

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 25.

23. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allan Ferguson, *Über die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten in Berührung mit verschiedenen Gasen* (vgl. Philos. Magazine [6] 26. 925; C. 1914. I. 212). Vf. bestimmte die Oberflächenspannungen verschiedener Fl. in Berührung mit Luft und mit Kohlensäure durch Ermittlung des Druckes, der erforderlich ist, um eine Gasblase aus dem Ende eines vertikal unter die Oberfläche der Fl. eingetauchten Glasrohres zu entbinden. Untersucht wurden: Benzol, Chloroform, Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Terpentin. Ergebnisse (in C.G.S.-Einh.):

Substanz	Temp.	T' (Luft)	T' (CO ₂)	$\frac{\delta T}{T}$
Benzol	17°	29,37	28,83	-0,0184
Chloroform	17°	27,79	27,22	-0,0205
Wasser	15°	73,88	73,04	-9,0114
Methylalkohol	17°	23,33	22,97	-0,0154
Äthylalkohol	18°	23,12	22,84	-0,0121
Äther	15°	17,88	17,65	-0,0129
Terpentin	18°	27,98	27,85	-0,0046

(Philos. Magazine [6] 28. 403—12. Sept. [Juli.] Univ. Coll. of North Wales, Bangor.)
BUGGE.

L. Benoist und H. Copaux, *Festlegung einiger zweifelhafter Atomgewichte durch das Verfahren der Durchlässigkeit für X-Strahlen*. Zusammenfassende Wiedergabe früherer Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 689. 859; C. 1914. I. 1635. 1736). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 484—91. 5/6. [24/4.])
BUGGE.

L. L. Campbell, *Zerstäubung der Aluminiumkathode*. Aluminiumkathoden erfahren im allgemeinen (außer in einatomigen Gasen) keine merkliche Zerstäubung (Desintegration). Vf. beobachtete, daß in Ggw. von Halogenen und gewissen anderen Gasen u. Dämpfen (Cyan, Pentan, Quecksilberdimethyl, Hg-Dampf, Kohlenoxyd) eine kräftige Zerstäubung eintritt, wenn der Druck in der Vakuumröhre der gewöhnliche X-Strahlenröhrendruck ist, u. wenn der Kathodendunkelraum die Wandungen der Röhre in der Nähe der Kathode erreicht hat. Im allgemeinen wächst der Betrag der Zerstäubung mit dem Mol.-Gew. des Entladungsgases. In Stickoxyd konnte keine Zerstäubung beobachtet werden. (Philos. Magazine [6] 28. 347—54. Sept. [Juni.] CAVENDISH Lab.)
BUGGE.

A. Ssachanow, *Über die Einwirkung der Elektrolyte auf das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 526—34. 23/5. — C. 1914. II. 103.)
SCHÖNFELD.

Günther Neumann, *Die träge Masse schnell bewegter Elektronen.* (Ann. der Physik [4] 45. 529—79. 1/10. — C. 1914. I. 6.) SACKUR.

W. C. Röntgen, *Pyro- und piezoelektrische Untersuchungen.* Nach CURIE sollten die pyroelektrischen Erscheinungen auf piezoelektrische zurückzuführen sein, die durch Deformationen infolge von Temperaturänderungen hervorgerufen werden. Demgegenüber nimmt VOIGT an, daß es eine wahre Pyroelektrizität gibt. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. eine große Zahl von diesbezüglichen Messungen an *Turmalin* und *Quarz* unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Tempp. angestellt, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. Das Ergebnis ist jedoch noch nicht eindeutig. Eine wahre Pyroelektrizität konnte noch nicht nachgewiesen werden, obwohl verschiedene theoretische Gründe für ihre Existenz sprechen. (Ann. der Physik [4] 45. 737—800. [20/7.] München. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Augusto Righi, *Über die Theorie der ionomagnetischen Drehungen.* (Physikal. Ztschr. 15. 833—38. — C. 1914. II. 813.) BYK.

Victor Rodt, *Die explosiven Gasgemische.* Allgemein gehaltene Abhandlung. (Umschau 1914. 674—76. 15/8.) PFLÜCKE.

Fritz Weigert, *Ideale und reale photochemische Prozesse.* Vortrag, gehalten am 25. Juli 1914 beim Antritt des Lehramts für Photochemie und wissenschaftliche Photographie an der Universität Leipzig. (Die Naturwissenschaften 2. 898 bis 905. 25/9. Leipzig.) PFLÜCKE.

Sir Ernest Rutherford, *Der Zusammenhang zwischen den β - und γ -Strahlenspektren.* Vf. erörtert an Hand der experimentellen Ergebnisse von Arbeiten, die aus seinem Laboratorium hervorgegangen sind, die Beziehungen zwischen den β - und γ -Strahlen radioaktiver Elemente und versucht, die Folgerungen, die sich aus diesen Arbeiten ergeben, zu einer allgemeinen Theorie dieser Erscheinungen zusammenzufassen. Eine auszugsweise Wiedergabe seiner Ausführungen ist im Referat nicht möglich. (Philos. Magazine [6] 28. 305—19. Sept. [31/6.] Manchester. Univ.) BUGGE.

Sir Ernest Rutherford, *Radiumkonstanten nach den internationalen Normen.* Vf. hat die in den Laboratorien von Montreal und Manchester benutzten radioaktiven Standardpräparate verglichen mit dem in Sèvres aufbewahrten internationalen Standardpräparat. Da zahlreiche Messungen unter Zugrundelegung der Laboratoriumspräparate ausgeführt worden sind, erwies sich eine Umrechnung der Werte für zahlreiche radioaktive Konstanten, wie sie von RUTHERFORD in seinem Buche „Radioactive Substances and their Radiations“ gegeben worden sind, auf internationale Normalwerte als nötig. Von den im Original tabellarisch mitgeteilten umgerechneten Werten seien folgende hier angeführt (die früheren Werte sind in Klammern angegeben): *Radiummenge*, die mit 1 g Uran im Gleichgewicht ist: $3,23 \times 10^{-7}$ ($3,4 \times 10^{-7}$) g Ra; *Heliummenge*, die pro g Ra im Jahr erzeugt wird: 164 (156) cmm, berechnet 163 (155) cmm; Vol. der *Emanation* aus 1 g Ra im Gleichgewicht: 0,63 (0,60) cmm, berechnet 0,62 (0,59) cmm; Zahl *n* der α -Teilchen, die pro Sekunde pro g Ra ausgesandt werden: $3,57 \times 10^{10}$ ($3,4 \times 10^{10}$); berechnete Halbwertszeit des Radiums: 1690 (1780) Jahre. Eine ausführliche Diskussion, die im Original nachgelesen werden muß, ist der Ermittlung des Wärmeeffekts der Radiumemanation u. der Lebensdauer des Radiums gewidmet. (Philos. Magazine [6] 28. 320—27. Sept. [Juni.] Manchester. Univ.) BUGGE.

H. G. J. Moseley und H. Robinson, *Die Anzahl der von den β - und γ -Strahlungen aus Radium erzeugten Ionen*. Über die relativen Energiebeträge, die den 3 radioaktiven Strahlengattungen zukommen, läßt sich ein Aufschluß aus der Zahl der Ionen gewinnen, die sie in Luft erzeugen. Für die vom Radium C ausgesandten α -Teilchen ist die Gesamtionisation (Zahl der pro g und Sekunde erzeugten Ionen) $N = 8,46 \times 20^{15}$; für die γ -Strahlen aus Radium B und C ist $N = 1,22 \times 10^{15}$. Das Verhältnis beider Zahlen ist 39,4:5,7. Die entsprechenden Wärmewrkgg. sind 39,4 und 6,4 Grammcaldorien pro Stde. und g Ra. In beiden Fällen ist also der Energiebetrag, der für die Erzeugung eines Ionenpaares verausgabt wird, annähernd der gleiche. Da der Vorgang bei der Ionisation durch γ -Strahlen ein indirekter ist, indem die Energie der γ -Strahlen auf die sekundären β -Strahlen übertragen wird, ist die Annahme berechtigt, daß die insgesamt von den primären β -Strahlen erzeugte Ionisation ein annäherndes Maß für ihre Gesamtenergie darstellt. Unter diesen Voraussetzungen berechnet Vf. die Energie der verschiedenen Strahlentypen wie folgt:

	N	Wärmewrkg. in g-Calorien pro Stunde	Im Durchschnitt pro Atom emittierter Energiebetrag
γ -Strahlung aus Ra C	$1,134 \times 10^{15}$	5,96 6,4 beob.	$1,94 \times 10^{-6}$ Erg
γ -Strahlung aus Ra B	$0,084 \times 10^{15}$	0,44	$0,14 \times 10^{-6}$
β -Strahlung aus Ra C	$0,64 \times 10^{15}$	3,35 berechn.	$1,09 \times 10^{-6}$
β -Strahlung aus Ra B	$0,325 \times 10^{15}$	1,71 berechn.	$0,55 \times 10^{-6}$
Gesamte β - und γ -Strahlung aus Ra C	$1,774 \times 10^{15}$	9,3 berechn.	$3,02 \times 10^{-6}$
Gesamte β - und γ -Strahlung aus Ra B	$0,41 \times 10^{15}$	2,15 berechn.	$0,70 \times 10^{-6}$

(Philos. Magazine [6] 28. 327—37. Sept. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

E. M. Wellisch, *Versuche mit dem aktiven Radiumbeschlagn*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 26. 623; C. 1913. II. 789.) Wird Radiumemanation mit einem anderen, trockenen und staubfreien Gas gemischt, so sind die Teilchen des entstehenden aktiven Beschlagn zum Teil positiv geladen, zum Teil neutral. Der Betrag an geladenen Teilchen hängt von der Natur des beigemischten Gases ab, jedoch nicht von seinem Druck, vorausgesetzt, daß der Druck groß genug ist, um einen merkbaren Rückstoß an den Gefäßwandungen zu verhindern. Dieser Betrag hat für Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd die Werte 88,2, 88,2 und 78,9%. Ist die Emanation mit Äthyläther gemischt, so sind praktisch alle Teilchen des aktiven Beschlagn neutral. Will man die positiv geladenen Teilchen des Beschlagn aus Radiumemanation, die sich in einem zylindrischen Gefäß mit zentraler Elektrode befindet, ganz an die Kathode überführen, so muß man ein elektrisches Feld anwenden, das stark genug ist, um die Wiedervereinigung der Teilchen mit negativen Ionen zu verhindern; der Betrag des Gesamtniederschlags auf der Kathode ist dann unabhängig von der Menge der in dem Gefäß enthaltenen Emanation. Ist kein oder nur ein schwaches elektrisches Feld vorhanden, so ist die Menge der anwesenden Emanation für den Verlauf der Erscheinungen maßgebend. Bis zu einem bestimmten Wert der Emanationskonzentration und der Ionisationsdichte bilden sich größere Aggregate, die von den vorhandenen Ionen positive und negative Ladungen übernehmen. Unterhalb dieses Grenzwertes der Emanationskonzentration und Ionisationsdichte hört die Bldg. großer Aggregate plötzlich auf; die in dem Gas bleibenden Teilchen des Beschlagn können noch elektrische Ladungen

tragen, aber bei weiterer Abnahme der Emanation sind sie praktisch alle neutral und erreichen die Elektroden durch Diffusion. Unter der Voraussetzung, daß die in dem Gas befindlichen Teilchen des aktiven Beschlags nicht mehr Aggregate bilden oder durch Gasionen Ladungen annehmen, ist ihr Diffusionskoeffizient — bei der Diffusion durch trockene Luft bei 1 Atm. Druck und gewöhnlicher Temp. (ca. 20°) — annähernd gleich $0,045 \text{ qem sec}^{-1}$. (Philos. Magazine [6] 28. 417—39. Oktober [17/6.] YALE Univ. SLOANE Lab.)

BUGGE.

Arrigo Mazzucchelli, *Absorptionsspektren bei sehr tiefen Temperaturen*. Der Einfluß der Temp. auf das Absorptionsspektrum ist schon öfter studiert worden, aber fast alle Beobachtungen beziehen sich auf Temp., die oberhalb der gewöhnlichen lagen. Über den Einfluß tiefer Temp. existieren nur die Beobachtungen von H. und J. BECQUEREL und KAMERLINGH ONNES, die das Phosphoreszenzspektrum der Uranylsalze bis herab zur Temp. des sd. Wasserstoffs zum Gegenstand haben. Sie haben zum Ergebnis, daß bei sehr tiefen Temp. die Banden schärfer und besser definiert werden. Der Vf. ist bis auf die Temp. der sd. fl. Luft heruntergegangen. Als Lösungsmittel erwies sich Äthylalkohol als geeignet, welcher bei den tiefen Temp. zwar zu einer durchsichtigen, glasartigen M. erstarrt, der aber doch noch genügend Viscosität besitzt, um ein Auskrystallisieren der gel. Substanzen wirksam zu verhindern. Diese Eigenschaft des A. wurde noch durch rasche Abkühlung gesteigert, da die Lsg. direkt in das fl. Luft enthaltende Gefäß eingesenkt wurde. Gemische von A. mit Glycerin oder Methylalkohol dagegen ergaben schlechte Resultate. Als gel. Substanzen wurden einige Uranylsalze, sowie einige organische Farbstoffe verwendet. Die zu untersuchende Fl. wurde in ein Probierglas gefüllt und dieses in ein Dewargefäß mit fl. Luft eingesenkt. Das Dewargefäß war mit einem Mantel aus schwarzem Karton umgeben, der zwei einander gegenüberliegende Fenster besaß. Durch diese und damit auch durch die zu untersuchende Fl. wurde das Licht geleitet und damit der Spalt des Spektrographen beleuchtet. Eine gleichmäßige Beleuchtung bot wegen der vielen gekrümmten und daher unregelmäßig brechenden Flächen Schwierigkeiten, die sich jedoch bei einiger Geduld und Sorgfalt überwinden ließen. Man mußte rasch arbeiten, da bei längerem Stehen in der fl. Luft die Lsgg. trüb wurden. Da der A. ein schlechter Wärmeleiter ist, so war anzunehmen, daß er nach der kurzen Zeit des Vers. noch nicht die Temp. der fl. Luft angenommen haben würde. Daher wurde als Kriterium für eine genügend vollständige Abkühlung angenommen, wenn der A. den zähflüssigen Zustand überwunden hatte und zu einem zerbrechlichen Glas erstarrt war. Die so erreichte Temp. betrug -180° oder wahrscheinlich etwas höher. In allen Fällen waren die angewendeten Lsgg. zu einem vollständig homogenen Glas erstarrt, ein Auskrystallisieren von Substanz aus den allerdings relativ verd. Lsgg. (höchstens 1%) konnte in keinem Falle beobachtet werden. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe, die Spektren wurden auf Spezialplatten von WRATTEN und WAINWRIGHT oder LUMIÈRESche Extrarapidplatten aufgenommen. Die Stellung der Banden wurde wie gewöhnlich bestimmt durch Vergleich mit dem Heliumspektrum.

Uranylsulfat, durch Einw. von SO_2 auf in W. aufgeschwemmtes Uranperoxyd wurde in 100 Teilen W. gel. und die Lsg. mit 1% H_2SO_4 versetzt. Durch Verdampfen der Lsg. erhält man das Salz von der Zus. $\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist äußerst langsam, aber vollständig l. in A.; verdampft man dagegen nur bis zur Sirupskonsistenz, so geht die Lsg. augenblicklich vor sich. Das Spektrum bei gewöhnlicher Temp. zeigt den bekannten Charakter der Uranylsalze, doch sind die Banden (509—491, 478—473, 458—454 und von 445 ab) verwaschen und unbestimmt. Das Spektrum bei tiefer Temp. zeigt zwei scharfe Banden (635—626

und 562—576), die den Uranylsalzen nicht eigen sind und sehr wahrscheinlich von geringen Mengen von durch Reduktion entstandenen Uranosalzen herrühren, da sie auch bei gewöhnlicher Temp. nicht wieder verschwinden. Im stärker brechbaren Teil des Spektrums findet vollständige Absorption statt. Diese Unregelmäßigkeiten können erst durch genaueres Studium dieser Erscheinung, das sich Vf. vorbehält, aufgeklärt werden. Analoge Absorptionsspektren liefert auch das *Uranylchlorid*. Auch hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Sulfat. Die starke allgemeine Absorption könnte eventuell auch in einer nicht ausreichenden Exposition ihren Grund haben. Erst weitere Verss. können darüber Aufschluß geben. — *Uranyl bromid* lieferte bei gewöhnlicher Temp. ein fast kontinuierliches Spektrum, die Banden sind also sehr schwach, bei tiefer Temp. treten zwei verwaschene Banden auf (431—475, 465—455). — Einwandfreie Resultate bei Unters. des Uranyljodids waren nicht zu erlangen, da die Lsgg. durch ausgeschiedenes Jod gefärbt waren (Näheres s. Original).

Die Lsg. des *Uranylsalicylats* ist bei gewöhnlicher Temp. rot gefärbt, das Spektrum zeigt nur schwache Anzeichen von Banden. Bei tiefer Temp. schlägt die Farbe in das gewöhnliche Gelb der Uranylsalze um, das Spektrum zeigt drei scharfe Banden, 480—477, 463—462 und 447—443. — Die gelbe Lsg. des *Uranylp-oxybenzoats* weist zwei Banden bei gewöhnlicher Temp. auf, eine etwas verwaschene bei 466—461 u. 451—444. Bei 433 ist das Spektrum scharf abgeschnitten, vielleicht wegen des Vorhandenseins einer dritten Bande, die aber nicht mehr identifizierbar ist. Bei der Temp. der fl. Luft beobachtet man zwei scharfe Banden bei 478—477 und 465—458 und eine etwas verwaschene bei 448—441, bei 431 bricht das Spektrum ab. Auch hier zeigt sich also der Einfluß der tiefen Temp. in dem Auftreten einer neuen Bande und in dem Schärferwerden der bereits vorhandenen.

Zum Schluß wurden auch noch drei Teerfarbstoffe in sehr verd. alkoh. Lsg. untersucht. Das *Eosin A* zeigt bei gewöhnlicher Temp. eine breite Bande 550 bis 470, in der fl. Luft liegen die Grenzen der Bande zwischen 547 und 474. — *Brillantgrün* zeigt bei gewöhnlicher Temp. eine Bande 666—559, bei tiefer Temp. 674—563. — *Methylenblau* bei gewöhnlicher Temp. Bande bei 691—566 und eine schwache Absorptionszone bei ca. 513—492; bei tiefer Temp. blieb die Absorptionszone gleicherweise unbestimmt, die Bande lag bei 686—563. Dem Augenschein nach hatte sich die Farbe oder Fluoreszenz der Farbstofflsgg. durch das Abkühlen nicht geändert. Im allgemeinen sind also die durch die Abkühlung bewirkten Änderungen sehr gering. Der Einfluß der tiefen Temp. scheint hauptsächlich auf die Körper beschränkt zu sein, bei welchen, wie bei den Uransalzen, die selektive Absorption durch die Eigenschaften des einen Elementes bedingt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 953—59. 21/6.) CZSENSNY.

Ernst Beckmann und Maria Maxim, *Chloralhydrat und Bromalhydrat als kryoskopische, bzw. ebullioskopische Lösungsmittel*. Chloralhydrat besitzt große Lösekraft gegenüber Kohlenhydraten; Stärke und sogar Cellulose werden bei längerem Verweilen in der 75%ig. Lsg. durchscheinend bis durchsichtig. Verss. zu kryoskopischen Bestst. in *Chloralhydrat* erwiesen sich als erfolglos, da es nicht gelang, einheitliche Abscheidungen und Temperatureinstellungen zu erzielen. Ebullioskopische Bestst. Chloralhydrat neigt zu Zerfall in Chloral und W. Beim Sieden (Kp 96,5°) wird die Hauptmenge des W. abgespalten. Im Siedeapp. ist eine sichtbare Trennung von Chloral und W. nicht zu bemerken; aus dem Rückflußkühler fließt eine durchaus klare Fl. ab. Der für die Verss. verwendete App. mit elektrischer Heizspirale und Luftkühlrohr, äußerem Dampfmantel und Metallheizbad ist im Orig. abgebildet. Die Best. der Konstante mit Hilfe von Naphthalin

ergab im Mittel 22,8. Bei Verb. mit Hydroxylgruppen scheint das W. des Chloralhydrats sich eventuell auch hydrolytisch bestätigen zu können. Thymol, Hydrochinon und Glykose lieferten annähernd n.-Mol.-Geww., Rohrzucker dagegen Werte, die auf starke Aufspaltung deuten. Unter diesen Umständen erscheint auch das Mol. von *l. Stärke*, welches entsprechend der Formel $4(C_6H_{10}O_5)$ gefunden wurde, unsicher. Für die Verwendung von Chloralhydrat ist die relativ kleine Konstante und die Neigung zur Hydrolyse, welche durch HCl-Bildung befördert wird, nicht günstig.

Weitere Verss. wurden mit *Bromalhydrat* angestellt, das gleichfalls ein Lösungsmittel für Stärke ist. Die aus W. krystallisierte Verb. $CB_3 \cdot CHO + H_2O$ zeigt F. 46° ; die wasserfreie Verb. schm. bei $53,5^\circ$. Trotz des festen F. bieten jedoch die kryoskopischen Bestst. nicht unerhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die relativ kleine latente Schmelzwärme, die dickfl. Beschaffenheit des geschm. Präparats, die träge Krystallisation und der langsame Wärmeausgleich machen es schwer, eine sichere Thermometereinstellung zu erhalten. Sehr wichtig ist die Konstanz der Außentemp.; die Krystallisation wird zweckmäßig durch Impfen beschleunigt. Mit der Zunahme eingetragener Substanz erfolgt die Krystallisation der Lsg. gewöhnlich leichter. — Die Außentemp. ließ sich sehr bequem mit dem Monostat regulieren; als Heizfl. diente Methylalkohol. — Die mit Campher bestimmte zuverlässigste Konstante beträgt 110,4 und entspricht einer latenten Schmelzwärme $w = 19,31$ cal. Sämtliche Versuchswerte sind im Orig. in Tabellen zusammengestellt. Den Fehlern bei der Best. ist es z. B. zuzuschreiben, daß die erhaltenen Mol.-Geww. dem n. Wert nicht befriedigend entsprechen. Bei Glykose und besonders Rohrzucker dürften die Abweichungen durch beginnende Zers. mit veranlaßt sein. Ebullioskopische Verss. konnten wegen der Neigung zur Zers. nicht angestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2875—80. Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Ch.)

JOST.

F. Paschen, *Absorption und Resonanz monochromatischer Strahlung*. Das Heliumspektrum besteht aus 2 Seriensystemen, deren Grundlinien im Ultrarot bei 10839 und 20582 Å.-E. die weitaus größte Intensität der gesamten Strahlung haben. Es wurde gefunden, daß reines He diese beiden Linien sehr stark absorbiert, allerdings nur wenn es elektrisch im Geißlerrohr erregt ist. Diese Absorption steigt bei Steigerung der Stromstärke rasch zu einem Maximum, das erreicht ist, noch ehe die Emission dieser Linien merklich ist. Die absorbierte Energie der Linie 10830 tritt quantitativ als Resonanzstrahlung der gleichen Wellenlänge auf. Demnach stellt das schwingende Heliumteilchen, welches diese Linie absorbiert, einen PLANCK'schen Resonator dar, welcher alle Energie, die er absorbiert, in den Raum ausstrahlt.

Die vorliegende Abh. bringt die ausführliche Untersuchung dieses Phänomens; Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. Die Erscheinung tritt nur auf, wenn das He völlig rein ist. Dieser Reinheitsgrad wurde dadurch erreicht, daß man zur He-Röhre von Zeit zu Zeit etwas reinen O_2 treten ließ; bei Stromdurchgang verschwindet dieser O_2 , sowie alle Verunreinigungen.

Wird die Resonanzröhre mit einem schwarzen Körper bestimmter Temperatur bestrahlt, der ebenfalls die Linie 10839 in bekannter Intensität enthält, so ist die Resonanzstrahlung viel schwächer, als bei Erregung durch eine He-Röhre. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Resonanzstrahlung kann man die schwarze Temperatur der He-Linie selbst berechnen. Diese ergab sich je nach der Belastung zu mindestens $7900\text{—}9600^\circ$ abs. (Ann. der Physik [4] 45. 625—56. 15/10. [9/6.])

SACKUR.

J. Laub, *Bemerkung zu meiner Abhandlung: „Über die Zerlegung des Röntgenlichtes an einem Bleirand“*. (Vgl. S. 971.) Um Mißverständnissen vorzubeugen, erklärt Vf., daß er darauf hinweisen wollte, daß der Bleispalt bei seinen Verss. nicht etwa nur ein Strahlenbündel ausblendet. (Physikal. Ztschr. 15. 844. 1/10. [13/4.] Buenos-Aires. Departamento de Físico del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.)

BYK.

L. Ubbelohde und O. Dommer, *Über den Einfluß der Sekundärluft auf den Innenkegel der Bunsenflamme*. Die Unterss. ergaben, daß die sekundäre Verbrennung auf die primäre im Innenkegel einen starken Einfluß ausübt. Die Vf. ermittelten zunächst den Gesamteinfluß durch die Best. der Entzündungsgeschwindigkeit und die Messung der Flammentemp. sowohl bei gespaltenen als auch bei nicht gespaltenen Flammen. Bei einer Brennerweite von 0,7 cm wird in der CO-Flamme die Entzündungsgeschwindigkeit von etwa 60% CO ab, die Flammentemp. von ca. 45% CO ab beeinflußt. Bei 70% CO ist die Entzündungsgeschwindigkeit in der ungespaltenen Flamme um ca. 30% größer, die Temp. um ca. 20% höher als bei gespaltenen Flammen. Die Zus. des Zwischengases wurde an vielen Punkten der CO-Flamme bestimmt. Bei 0,7 cm Brennerweite treten schon von 50% CO im Frischgas ab sekundäre Verbrennungsprodd. an den Innenkegel heran, ihre Menge steigt außerordentlich rasch mit fallendem Primärluftgehalt. Die Flammenform, der Verlauf der Zuströmungsrichtung der Sekundärluft und der Abstand der primären von der sekundären Verbrennungszone sind maßgebend für die Zus. des Zwischengases, die Temp. und die Entzündungsgeschwindigkeit. Das Maximum der Temp. in der CO-Flamme liegt *nicht* beim stöchiometrischen Gemisch. Das Eindringen von unerwartet großen Mengen an sekundären Verbrennungsgasen und von Sekundärluft in das Zwischengas ist praktisch von Bedeutung, da die dadurch hervorgerufene Verdünnung des Zwischengases die Temp. der Flamme infolge der größer werdenden Flammenvolumens erniedrigt. Für die Erreichung hoher Temp. ist am wirtschaftlichsten das theoretische Mischungsverhältnis, weil hier, einerseits infolge des hohen Primärluftgehaltes nur wenig Sekundärgase das Flammenvolumen vergrößern, andererseits die straff brennende Flamme in hohem Maße das Eindringen von Sekundärprodd. verhindert. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 733—40. 25/7. Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

PFLÜCKE.

L. Ubbelohde und O. Dommer, *Zur Kenntnis der Verbrennung im Innenkegel der Bunsenflamme*. (Vgl. auch vorsteh. Referat.) Die Ergebnisse dieser Arbeit sind kurz zusammengefaßt folgende: In allen untersuchten Gas-Luftflammen hat sich das Dissoziationsgleichgewicht sowohl des CO₂, als auch des Wasserdampfes *unmittelbar über dem Innenkegel* nicht eingestellt. Und zwar ist diese Einstellung in der CO-Luftflamme am unvollkommensten. Der Unterschied zwischen thermodynamischer und thermoelektrisch gemessener Temp. beträgt in dieser Flamme beim stöchiometrischen Gemisch ca. 500°, in der CH₄-Flamme nur ca. 200°, in der CH≡CH-Flamme ca. 130°, in der H., sowie in der Leuchtgasflamme ca. 70°. Unmittelbar am Innenkegel der CO-Flamme reagieren nur etwa 80% des primären Gemisches von CO und O, während 20% den Innenkegel unverbrannt passieren und erst *außerhalb* desselben reagieren. Die Verbrennung des CO verläuft dabei trimolekular. Die Geschwindigkeit der Rk. ist *in der Fläche* des Innenkegels selbst viel größer als *außerhalb* desselben. Wird dem Gasluftgemisch O zugemischt, so stellt sich das Gleichgewicht besser ein, ebenso bei *Vorwärmung* des Frischgases. Pt oder ein AUERSCHER Glühstrumpf beschleunigt die Verbrennung katalytisch und treibt sie bis zum Gleichgewicht. Bei allen Flammen, in denen CO verbrennt, stimmt weiterhin die am Innenkegel gemessene thermoelektrische Temp. bei weitem

nicht mit der aus dem Heizwert und den spezifischen Wärmen nach PIER berechneten calorimetrischen Temp. überein; z. B. gehen in der CO-Luftflamme am Innenkegel ca. 15% der Verbrennungsenergie des Gases verloren. In der H-Flamme dagegen ist die Übereinstimmung zwischen thermoelektrischer und calorimetrischer Temp. am Innenkegel sehr gut, die Differenz beträgt nur etwa 4%. Aus diesem Grunde ist auch die H-Flamme bedeutend heißer als die CO-Flamme, obwohl die calorimetrische Rechnung das Gegenteil erwarten läßt. Auch Mischgasflammen aus Leuchtgas und H sind daher viel heißer, als solche aus Leuchtgas und CO. Für die Beleuchtungstechnik ist dieses von größter Wichtigkeit. Die Verss. über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Verbrennung des CO ergaben, daß die Entzündungsgeschwindigkeit bei Zumischung von 7–10% Wasserdampf mehr als verdreifacht wird; die Entzündungstemp. ist hier bei ca. 1% am tiefsten. O-Zusatz steigert die Entzündungsgeschwindigkeit ebenfalls außerordentlich. Desgleichen erhöht die Vorwärmung die Entzündungsgeschwindigkeit und erweitert die Explosionsgrenzen. Ferner wurde gefunden, daß der CH_4 -Gehalt des Rauchgases (die den Innenkegel verlassenden Verbrennungsgase) keineswegs dem Gleichgewicht bei der Flammentemp. entspricht. Dies muß, wenn CH_4 im Frischgas war, der unvollkommenen Verbrennung desselben im Innenkegel zugeschrieben werden; in der Acetylen- und Ätherflamme muß angenommen werden, daß es sich zu Beginn der Verbrennung gebildet hat, und sodann die Zeit nicht mehr genügte, um dasselbe vor dem Verlassen des Innenkegels zum Zerfall zu bringen. Die Erscheinung der *Aureole* dürfte nicht durch Temperaturleuchten entstehen, weil dasselbe starke Leuchten wie in der CO-Flamme schon bei ca. 500°, unterhalb der Entzündungstemp. also, durch spurenweise Verbrennung von CO-Luft von den Vf. beobachtet werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die *Aureole* durch *Reaktionsleuchten* infolge der Nachverbrennung im Zwischengas entsteht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 757–65. 1/8. 781–87. 8/8. 805–10. 15/8. Chem.-techn. Inst. der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.) PFLÜCKE.

F. A. Schulze, *Über eine die innere Ausdehnungsarbeit bei Erwärmung von Flüssigkeiten betreffende Gesetzmäßigkeit und über das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten*. TYRER hat kürzlich die empirische Beziehung aufgestellt, daß für viele Fl. die Differenz der molekularen spezifischen Wärmen $M c_p - M c_v$ konstant gleich etwa 10 cal. ist (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 169; C. 1904. I. 1806). Diese Gleichung hatte der Vf. schon früher aufgestellt u. theoretisch abgeleitet (Sitz.-Ber. d. Ges. zur Bef. d. ges. Nat. Marburg. 1913. 53). Zur Ableitung war das Gesetz der korrespondierenden Zustände benutzt worden. Bestätigung und Ableitung der Gleichung werden ausführlich mitgeteilt. Ausnahmen treten in Übereinstimmung mit der Theorie dann auf, wenn die Fl. assoziiert sind, oder wenn sie sich nicht in korrespondierenden Zuständen befinden. Die aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität berechneten Werte von $c_p - c_v$ können, wenn c_p bekannt ist, zur Berechnung von c_v und damit von $k = \frac{c_p}{c_v}$ dienen. Andererseits ergibt sich dieser Wert auch aus der Schallgeschwindigkeit. Der Vergleich beider Methoden dient dazu, die Richtigkeit der zur Berechnung benutzten experimentellen Angaben zu prüfen. Es ergibt sich, daß für viele Fl. k wesentlich größer als 1 ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 490–505. 6/10. [25/5.] Marburg. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, *Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken II. Essigsäureanhydrid und Eisessig*. (Nach gemeinsamen Versuchen mit Julius von Bosse.) (Vgl. S. 677.) Die Verss. wurden

auf höher siedende Lösungsmittel ausgedehnt. Essigsäureanhydrid und Eisessig boten besonderes Interesse, weil letzterer sicher, ersteres wahrscheinlich assoziiert sind. Trotzdem zeigten sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den theoretischen Gleichungen und den experimentellen Ergebnissen, abgesehen von der WALDENSchen Formel, die die spezifische Kohäsion als maßgebend enthält, wahrscheinlich deshalb, weil der Assoziationsgrad des Lösungsmittels in fl. und dampfförmigem Zustand der gleiche ist. Als gelöste Stoffe dienten Benzil und Diphenylamin. Die molekulare Siedepunkterhöhung steigt in beiden Fällen mit der Temp., die bei Atmosphärendruck berechnete Verdampfungswärme stimmt mit der direkt gefundenen überein. Das Molekulargewicht des gesättigten Essigsäuredampfes beträgt bei Atmosphärendruck 102, entsprechend einem Assoziationsgrad von 1,7, und ändert sich mit der Temp. nur wenig. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 419—27. 6/10. [22/5.] Kaiser-WILHELM-Institut f. Chemie. Berlin-Dahlem.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Ivar W. Cederberg, *Über die Temperaturabhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften des Wassers in seinen verschiedenen Aggregatzuständen.* (Vgl. S. 561.) Die chemische Konstante einer Fl. soll nach dem Vf. gleich dem Logarithmus ihrer kritischen Druckes sein. In der Tat besteht ein Parallelismus zwischen den Logarithmen des kritischen Drucks und den von NERNST abgeleiteten chemischen Konstanten für eine Reihe von Substanzen. Nur H_2 und He weisen kleinere Werte auf, als sie hiernach tun sollten. Die Dampfdrucke des Eises werden berechnet unter der Annahme, daß die Dampfdruckkurve der festen Phase so verläuft, daß ihre Verlängerung über den F. hinaus diejenige der fl. Phase im kritischen Punkte schneidet. Die Werte stimmen sehr befriedigend mit den von SCHEEL u. HEUSE beobachteten. Die vom Vf. berechnete Sublimationswärme des Eises schließt sich zahlenmäßig einem von NERNST (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 565; C. 1910. I. 861) quantentheoretisch abgeleiteten Verlauf derselben gut an. Es wird endlich die Differenz der Molekulärwärmen bei konstantem Druck zwischen gesättigtem Dampf und Kondensat berechnet. Sie konvergiert für abnehmende Temp. gegen Null, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, nach dem die spezifischen Wärmen fester wie auch unterkühlter fl. Stoffe gegen den Wert Null beim absol. Nullpunkt konvergieren. (Physikal. Ztschr. 15. 824—31. 1/10. [August]. Berlin. Kgl. FRIEDRICH WILHELMS-Universität.) Byk.

R. W. Wood und G. Ribaud, *Die Magnetooptik des Joddampfes.* (Physikal. Ztschr. 15. 650—56. 1/7. [22/5.]. — C. 1914. II. 456.) BUGGE.

T. Martin Lowry, *Eine oxydierbare Modifikation des Stickstoffs.* Vf. glaubt, eine neue allotrope Form des Stickstoffs beobachtet zu haben, die unter gewissen Bedingungen bei der elektrischen Funkenentladung durch Luft entsteht und in Ggw. von Ozon zu Stickstoffdioxid oxydiert wird. Dieser „oxydierbare Stickstoff“ ist unstabil und geht in Laufe weniger Sekunden wieder in eine Form über, die weder durch Sauerstoff, noch durch Ozon oxydiert werden kann. Vf. nimmt an, daß die oxydierbare Modifikation des Stickstoffs das zuerst entstehende Prod. bei der technischen Fixierung des Stickstoffs ist. STRUTTS „aktiver Stickstoff“ wird durch Ozon nicht oxydiert. (Philos. Magazine [6] 28. 412—16. Sept.) BUGGE.

Emil Paulson, *Zur Kenntnis des roten Argonspektrums.* Das Argonspektrum besteht nach RYDBERG aus Quadrupletts, in denen aber teilweise nicht alle Linien

wirklich aufgefunden werden konnten. Vf. untersucht rechnerisch, ob derartige Quadrupletts auch im langwelligsten Teil des Spektrums auftreten, wenn man die Messungen von PASCHEN und RUNGE zugrunde legt. Er findet in der Tat Anschluß an das Schema von RYDBERG. (Physikal. Ztschr. 15. 831—33. 1/10. [Juli]. Kågeröd.) BYK.

H. S. v. Klooster, *Ein Dezennium moderner Silicaterforschung*. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse auf dem Gebiete der Silicaterforschung in den letzten zehn Jahren. (Die Naturwissenschaften 2. 877—83. 18/9. Groningen.) PFLÜCKE.

W. E. Curtis, *Wellenlängen von Wasserstofflinien und Bestimmung der Serienkonstanten*. Es ist von höchstem Interesse festzustellen, ob die BALMERsche Formel für die Wasserstoffserienlinien völlig exakt gilt. Zu diesem Zwecke hat der Vf. mit einem großen 10-Fußgitter die ersten 6 Linien der H₂-Serien mit einer Genauigkeit von 0,001 Å.-E. bestimmt. Hierbei ergab sich, daß die BALMERsche Formel nicht genau gilt, dagegen eine modifizierte RYDBERGSche Formel:

$$n = N/4 - \frac{N}{(m + \mu)}.$$

Die Zahlenwerte der Konstanten N und μ werden bestimmt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 605—20. 7/9. [25/6.*] Imperial College of Science South Kensington.) SACKUR.

H. Lunelund, *Intensitätsverhältnis lang- und kurzwelliger elektrischer Komponenten der Serienlinien des Wasserstoffs*. Nach Unterss. von STARK und seinen Mitarbeitern unterscheiden sich die Komponenten einer im elektrischen Felde zerlegten Wasserstofflinie in ihrer Intensität. (Ann. der Physik [4] 43. 965; C. 1914. I. 1732.) Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der quantitativen Unters. dieser Erscheinung. Das Intensitätsverhältnis kann bis zu 2,7 steigen, es ist abhängig von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, und zwar nimmt es mit wachsender Geschwindigkeit zu. Innerhalb einer Serie scheint mit wachsender Gliednummer das Intensitätsverhältnis zuzunehmen. (Ann. der Physik [4] 45. 517—28. 1/10. [13/7.] Aachen. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

E. Gehrcke, *Über ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. IV*. Vf. sucht die Beobachtungen von GARBASSO (vgl. 972) durch seine Vorstellung zu erklären, wonach ein H-Atom sogenannte „Stufenflächen“ enthält, auf denen allein ein Elektron homogene Schwingungen vollführen kann. (Physik. Ztschr. 15. 838—39. 1/10. [3/9.] BYK.

Hans Schimank, *Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen*. NERNST hat die Vermutung ausgesprochen (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 311; C. 1911. I. 1582), daß der elektrische Widerstand der Metalle mit abnehmender Temp. in ähnlicher Weise absinkt wie die thermische Energie. Um dies zu prüfen, hat der Vf. den Widerstand folgender Metalle bis zur Temp. des sd. H₂ herab bestimmt: *Blei, Cadmium, Gold, Silber, Zink, Kupfer, Kobalt, Eisen und Konstantan*. Drähte der verschiedenen Metalle wurden unmittelbar neben einem als Thermometer dienenden Pt-Draht in einen Kupferblock eingeschlossen u. in das betreffende Temperaturbad gebracht. Während bei Konstantan auch bei 20° absol. nur eine geringe Abnahme des Widerstandes zu beobachten war, sinkt der Widerstand aller anderen Metalle recht stark. Das Verhältnis w_{27} / w_{273} hängt außer von der Natur des Metalles auch von seiner

Reinheit und seiner mechanischen Vorbehandlung ab. Trägt man diese Größen als Funktionen der Temp. graphisch auf, so erhält man ein ziemlich unübersichtliches Kurvenbild.

Eine theoretische Verwertung gelingt erst mit Hilfe der NERNSTschen α -Regel, d. h. der Annahme, daß die völlig reinen Metalle am absol. Nullpunkt gar keinen Widerstand besitzen, daß dagegen Verunreinigungen oder Strukturinhomogenitäten einen additiven Zusatzwiderstand bedingen, der sich demgemäß durch Extrapolation der empirisch gefundenen Kurve bis $T = 0$ für jedes Material berechnen läßt. Diese Berechnung führte auch für verschiedene Proben des gleichen Metalles zu völlig übereinstimmenden Werten für das reine Metall. Reduziert man auf diese Weise alle Beobachtungen auf die reinen Metalle, so erhält man Widerstandskurven, die den Energiekurven durchaus entsprechen. Die Reihenfolge der Kurven für die einzelnen Metalle ist entsprechend der NERNSTschen Hypothese die gleiche wie die der ν -Werte, die aus den spezifischen Wärmen bekannt sind. (Ann. der Physik [4] 45. 706—36. 15/10. [19/6.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. C. McLennan, *Über das Absorptionsspektrum des Zinkdampfes*. Zinkdampf löscht aus dem Funkenspektrum des Zinks die Linie λ 2139,33 vollständig aus. Bei mäßigem Erhitzen des in einer Quarzröhre befindlichen geschmolzenen Zinks ist das Absorptionsband scharf begrenzt und ziemlich schmal, bei stärkerem Erhitzen wird es symmetrisch breiter, um schließlich (beim Erhitzen mittels Mekerbrenners) eine Breite von 1—200 Ångströmeinheiten einzunehmen. Sonstige Absorptionen wurden weder oberhalb λ 2139,33, noch unterhalb dieser Linie bis hinab zu λ 1840 beobachtet. (Philos. Magazine [6] 28. 360—63. Sept. Toronto-Univ.) BUGGE.

W. F. Rawlinson, *Eine Mitteilung über das X-Strahlenspektrum des Nickels*. (Vgl. folg. Ref.) Es wurden mit noch größerer Genauigkeit als bisher für Nickel die Reflexionswinkel der X-Strahlen an Steinsalz, Schwerspat und Kaliumferrocyanid bestimmt. Insbesondere wurde untersucht, ob die starken α - und β -Linien sich in andere Komponenten auflösen lassen. Wie die Photographien des Spektrums zweiter Ordnung zeigen, ist dies der Fall; beide Linien sind Dupletts. Im Spektrum erster Ordnung konnte keine vollständige Auflösung beobachtet werden. Da bei den Elementen der K-Serie sich ein sehr großer Teil der Strahlung in den Linien α und β konzentriert, war es von Interesse festzustellen, wie weit die Gesamtstrahlung einer Ni-Antikathode zu diesen beiden Wellenlängen beiträgt. Mittels einer verbesserten Ionisationsmethode wurde festgestellt, daß (bei einem Potential von 30000 Volt in der Röhre) 79% der Strahlung exponential mit einem Wert $\mu/\rho = 55,5$ (Al) absorbiert werden. Es handelt sich also hier um die charakteristische K-Strahlung des Nickels. Die übrigen 21% wurden annähernd exponential ($\mu/\rho = 10,36$) absorbiert. (Philos. Magazine [6] 28. 274—77. Aug. [30/6.] Manchester Univ.) BUGGE.

H. Robinson und W. F. Rawlinson, *Das magnetische Spektrum der in Metallen durch weiche X-Strahlen erregten β -Strahlen*. (Vgl. vorst. u. folgendes Ref.) Vff. analysierten mit Hilfe eines magnetischen Feldes die β -Strahlengruppen, die von verschiedenen Metallen (z. B. Eisen und Blei) ausgesandt werden, wenn man diese bestimmten Arten von X-Strahlungen (z. B. aus Ni) aussetzt. Die β -Strahlenspektren der untersuchten Elemente (Fe, Pb) zeigen gut ausgeprägte Maxima; sie bestehen nicht, wie die Spektren der primären β -Strahlen aus Ra B und Ra C, aus feinen Linien, sondern aus Banden — eine Folge des Umstandes, daß die β -Strahlen in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche des Strahlers erzeugt werden. Von großer theoretischer Bedeutung ist die Frage, in welchem Zusammenhang die

β -Strahlenspektren mit den entsprechenden X-Strahlenspektren stehen; über Andeutungen zur Beantwortung dieser Frage siehe Original. (Philos. Magazine [6] 28. 277—81. August. [17.] Manchester Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Sir Ernest Rutherford, H. Robinson und W. F. Rawlinson, *Spektrum der von γ -Strahlen erregten β -Strahlen*. (Vgl. vorst. Referate.) Die γ -Strahlen aus Radium B und Radium C geben beim Durchgang durch Materie Anlaß zur Entstehung von β -Strahlen von sehr hoher Geschwindigkeit. Das Durchdringungsvermögen dieser β -Strahlen entspricht annähernd demjenigen der primären β -Strahlen aus den gleichen radioaktiven Substanzen. Die Vff. suchten die Verteilung der Geschwindigkeiten der in Blei erregten β -Strahlen zu ermitteln und ihren Zusammenhang mit den primären β -Strahlen aufzuklären. Das magnetische Spektrum der erregten β -Strahlen zeigt eine Anzahl von breiten Bändern, die nach der Seite der Strahlen größter Geschwindigkeit scharf abgegrenzt sind und nach der entgegengesetzten Seite allmählich an Intensität abnehmen. Bei Anwendung eines Bleiabsorptionsschirmes entspricht die Lage der hauptsächlichsten Gruppen von erregten β -Strahlen ziemlich genau der Lage der Gruppen, die den primären β -Strahlen aus Ra B zukommen (Geschwindigkeiten 0,6—0,8 Lichtgeschwindigkeit). Dies stimmt mit theoretischen Erwägungen überein, nach denen das Spektrum der weichen γ -Strahlen aus Ra B dem der charakteristischen L-Strahlung aus Pb entspricht. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 28. 281—86. August. [29/6.] Manchester Univ.) BUGGE.

Sir Ernest Rutherford und E. N. da C. Andrade, *Das Spektrum der durchdringenden γ -Strahlen aus Radium B und Radium C*. (Vgl. S. 303.) In Fortsetzung der früheren Arbeiten wurden insbesondere die γ -Strahlenspektren der durchdringenden Strahlen aus Radium B, für die $\mu = 0,5$ ist, und diejenigen aus Radium C, für die $\mu = 0,115$ ist, näher untersucht. Es zeigte sich, daß ein großer Teil dieser Strahlen, wenn nicht ihre Gesamtheit, definierte Linienspektren gibt und Strahlengruppen von hoher Frequenz entspricht. Da die genaue Best. der Wellenlängen der Linien große Schwierigkeiten macht, mußte zu diesem Zweck eine neue Methode ausgearbeitet werden, die sich auf die Messung sowohl der Absorptionslinien, als auch der Reflexionslinien gründet. Die Diskussion der Resultate läßt erkennen, daß die durchdringenden Strahlen aus Ra B der charakteristischen Strahlung der K-Serie dieses Elements entsprechen. Im Falle des Ra C (und wahrscheinlich auch des Thoriums B, das eine noch stärker durchdringende γ -Strahlung aussendet als Ra C) wird eine charakteristische Strahlung von anderem Typus emittiert, deren mittlere Frequenz noch höher ist als die der K-Serie. Für diesen neuen Strahlungstyp, der wahrscheinlich auch bei anderen Elementen vorkommt, wird die Kennzeichnung „H-Serie“ vorgeschlagen. (Philos. Magazine [6] 28. 263—73. August.) BUGGE.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. IX. Die allotrope Zinnumwandlung*. Die Umwandlungswärme von grauem Zinn in weißes wurde in dem früher benutzten Kupfercalorimeter bei 0° zu 532 cal. pro g bestimmt. Ferner wurden die wahren spezifischen Wärmen beider Modifikationen nach der Methode von EUCKEN (Physikal. Ztschr. 10. 586; C. 1909. II. 1035) bis zur Temp. der fl. Luft hinab gemessen. In dem ganzen Intervall ist die spezifische Wärme des weißen Zinns größer als die des grauen; bei beiden Modifikationen tritt eine deutliche Abnahme mit sinkender Temp. ein. In dem untersuchten Intervall gilt die empirische Gleichung: $c_w - c_g = 0,49 + 3,25 \cdot 10^{-8} (300 - T)^2$. Mittels dieser Gleichung und des Umwandlungspunktes, an dem die Affinität Null ist, lassen

sich nach den beiden Hauptsätzen die Werte für die Umwandlungswärme und die Umwandlungsaffinität für alle Temp. zwischen 80 und 292° absol. berechnen. Extrapoliert man diese Kurven zu tieferen Temp. unter der Annahme, daß die spezifischen Wärmen dem DEBYESchen Gesetz folgen, so gelangt man zu einer Bestätigung des NERNSTschen Theorems, nach dem am absol. Nullpunkt Umwandlungswärme und Affinität einander gleich werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 479 bis 489. 6/10. [25/5.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Norman Campbell, *Die Ionisation aus Platin durch Kathodenstrahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 25. 803; C. 1913. II. 566.) Die von Kathodenstrahlen in Platin erzeugte Ionisation kann in hohem Maße durch fortgesetztes Erhitzen des Pt im Vakuum und in Sauerstoff vermindert werden. Zuerst ruft das Erhitzen keine Wrkg. hervor, dann bewirkt es eine beträchtliche und plötzliche Änderung der Ionisation, der eine sehr langsame weitere Änderung folgt. Es ist anzunehmen, daß hierbei schließlich ein Zustand erreicht wird, in dem das Pt von Strahlen mit einer geringeren Geschwindigkeit als 20 Volt überhaupt nicht mehr ionisiert wird. Der anfängliche Zustand (A) des Metalls kann dadurch wiederhergestellt werden, daß man auf das Metall Kathodenstrahlen mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 Volt bei einem Gasdruck von weniger als 0,01 mm fallen läßt. Bloßer Zutritt von Gasen oder Dämpfen zu dem Metall bewirkt nur langsam oder überhaupt nicht die Rückkehr des Anfangszustandes. Nach seiner Wiederherstellung durch Einw. von Kathodenstrahlen ist der Zustand A viel weniger permanent als vorher; der Zustand B wird wieder erreicht durch wenige Minuten (statt viele Stunden) langes Erhitzen. Aus den experimentellen Resultaten zieht Vf. den Schluß, daß die Ionisation, die man an einer Platinoberfläche bei Verwendung von Strahlen mit einer kleineren Geschwindigkeit als 40 Volt beobachtet, nicht in dem Metall, sondern in der anhängenden Gasschicht vor sich geht. Verschiedene Erscheinungen deuten auch darauf hin, daß auch die von SEELIGER beschriebene Doppelschicht bei der Erklärung eine Rolle spielt. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse für die Erklärung des photoelektrischen Effektes von Bedeutung sind. (Philos. Magazine [6] 28. 286—302. August. [Juni.] Leeds.) BUGGE.

Adolf Sieverts, *Palladium und Wasserstoff II*. (Vgl. S. 756). Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme bei konstanter Temperatur vom Gasdruck. Die Verss. erstrecken sich auf Temp. von 138—821° und auf Drucke von 1—760 mm. Die früher für Gaslösungen in Metallen bestätigte Gleichung $L = K\sqrt{p}$ gilt nur angenähert, besonders bei kleinen Drucken und niedrigen Temp. treten systematische Abweichungen auf. Für Pd-Draht bestätigt sich, unabhängig von der Größe der Oberfläche die Gleichung $L = k_1\sqrt{p} + k_2 p$. Diese Gleichung läßt sich theoretisch erklären durch die Annahme, daß der H_2 sowohl im Gasraum wie im Metall z. T. in die Atome gespalten ist, und daß für die Lsgg. beider Gasarten das HENRYsche Gesetz gilt; die Konstanten k_1 und k_2 sind von der Temp. abhängig. Die für den gelösten H_2 berechnete Dissoziationskonstante ist bei 138° kleiner als bei 300°, bleibt dann aber ziemlich konstant. Bei höheren Drucken scheint nach Unterss. früherer Forscher die Gleichung nicht mehr zu gelten.

Die Isothermen des Palladiummohrs und -schwamms sind denen des kompakten Metalls ähnlich, doch treten hier Abweichungen von Präparat zu Präparat auf. Aus dieser qualitativen Ähnlichkeit läßt sich schließen, daß auch bei diesen Formen der absorbierte H_2 wenigstens zum größten Teil homogen gelöst ist. Die im ersten Teil der Abh. hypothetisch angenommenen beiden Modifikationen scheinen ein verschiedenes Lösungsvermögen für H_2 zu haben, die Abhängigkeit der Ab-

sorption von Druck und Temp. ist aber in beiden Fällen sehr ähnlich. Für eine enantiomorphe Umwandlung des Pd bei 150° wurden keine Andeutungen gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 451—78. 6/10. [27/6] Lab. f. angew. Chemie. Leipzig, Univ.) SACKUR.

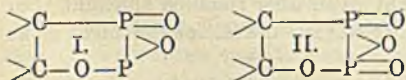
F. E. E. Lamplough und J. T. Scott, *Das Wachstum von Metalleutektika*. Es sollte der Einfluß der Unterkühlung auf die Struktur metallischer Eutektika bestimmt werden. Hierbei konnten die verschiedenen eutektischen Legierungen hauptsächlich in zwei Klassen geteilt werden. Bei der einen wächst die feste Phase sphärisch radial, bei der anderen tritt deutliche Krystallstruktur auf. Die Ergebnisse werden durch einige Photogramme erläutert. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 600—04. 7/9. [25/6.*]) SACKUR.

Organische Chemie.

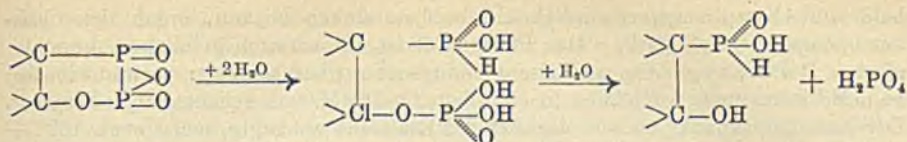
Richard Willstätter und Eugen Sonnenfeld, *Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Phosphor und Sauerstoff*. (II. Mitteilung über Oxydationskatalyse.) (I. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2952; C. 1913. II. 1670.) Die Oxydation ungesättigter Verb. durch gasförmigen O₂ wird von Os bei gewöhnlicher Temp. bewirkt; weit schwächer wirksam ist Tellur; S ist unwirksam. Eigenartig verhält sich Phosphor. In glatter Rk. verbinden sich P und Sauerstoff mit Olefinen zu Olefinphosphoroxiden. Zur Darst. der Additionsprod. versetzt man die Lsg. der Äthylenderivate mit P und schüttelt in O₂-Atmosphäre. Durch die auf drei verschiedene Methoden ausgeführte Analyse wurde festgestellt, daß die doppelte Bindung P₂O₄ addiert. Tetrahydrobenzol z. B. bildet eine Verb. der Zus. C₆H₁₀P₂O₄. In gleichem Verhältnis entstehen die Additionsprod. aus Amylen, Menthen, Pinen, ferner aus Zimtsäureester, Ölsäure und ihren Estern und aus ungesättigten Glyceriden. Eine Ausnahme macht bisher nur der Allylalkohol, der mit P u. O eine Verb. von der Formel (C₃H₆O)₂P₂O₄ liefert.

Die Geschwindigkeit der Rk. weist einen Knickpunkt bei der Absorption von 3 Atomen O auf; das vierte wird ungefähr 6 mal langsamer addiert. Der Reaktionsverlauf bei Tetrahydrobenzol wird im Original durch eine Kurventafel veranschaulicht. Einer der Verss. wurde in Bzl., der andere in Cyclohexan ausgeführt. Die Geschwindigkeit ist vom Lösungsmittel abhängig; in Bzl., in welchem sich P leichter löst, ist sie etwa doppelt so groß wie in Cyclohexan. Unterbricht man die Rk. z. B. von 1 Mol. Cyclohexen mit 2 Atomen P nach Verbrauch von 3 Atomen O₂, so läßt sich ein Zwischenprod. C₆H₁₀P₂O₃ isolieren; es ist der gesättigten Verb. ähnlich, aber weniger beständig, ein gelbliches, hygroskopisches Pulver. — Die zwei Reihen von Verb. der Olefine, in welchen 3 u. 4 Atome O auf 2 Atome P treffen, sind analog den Nitrositen und den Nitrosaten der Terpene zusammengesetzt. Vff. schlagen vor, sie als *Phosphorite* und *Phosphorate* zu bezeichnen. Mit Bezug auf ihr Verhalten erfordern die Verb. Formeln, in welchen 1 Atom P an C, das zweite an O gebunden ist (I. und II.); über die Molekulargröße sagen die Formeln nichts aus. — Die Phosphorate sind schneeweiße oder schwach gelbliche, zumeist kristall-

nische, mitunter wohlkristallisierte Verb., die meist sehr hygroskopisch sind. Sie reagieren in den meisten Fällen mit W. heftig unter Zischen, indem zunächst Hydrolyse zu einer Estersäure eintritt und diese weiterhin in freie Phosphorsäure und in eine phosphinige S. gespalten wird:



I. II.



Durch Zers., eine korrelative Oxydation, dieser phosphinigen S. entsteht dabei eine mehr oder minder beträchtliche Menge des entsprechenden Phosphins. Daher ist den Phosphoraten, noch mehr den Phosphoriten, Phosphingeruch eigen; beim Übergießen mit W. bei Luftzutritt erfolgt leicht Selbstentzündung. Glatter als mit W. oder HCl verläuft die Spaltung der Phosphate mit 40%ig. HNO_3 . Dabei wird die Hälfte des P als Phosphorsäure frei, während das zweite P-Atom mit dem organischen Reste verbunden bleibt (Phosphinsäuren). Das Derivat des Cyclohexens scheint unter diesen Umständen W. zu verlieren (Cyclohexenylphosphinsäure). — Über den Einfluß von Gasen und Dämpfen auf die Oxydation des P. Schon geringe Mengen der verschiedenartigsten Gase und Dämpfe vermögen die Sauerstoffabsorption des P aufzuheben (Äthylen, Ä., A., Naphtha, Terpentinöl und andere äth. Öle, ferner Cl und H_2S). Die Verss. der Vff. zeigen, daß die aus Olefinen mit P und O entstehenden Phosphate und die durch Feuchtigkeit aus ihnen gebildeten sekundären Reaktionsprodd., zumeist harzartige Substanzen, leicht den P in dünner Schicht überziehen und so dem O den Zutritt verwehren. Nach Entfernung dieses Überzuges erfolgt wieder Rk. Hieraus läßt sich die absorptionshemmende Wrkg. vieler Stoffe erklären.

Zur medizinischen Anwendung der *Phosphoröle*. Eine Auflösung des P in Olivenöl, Mohnöl oder Lebertran wird als Heilmittel verwendet, doch ist die Literatur über die Wrkg. der Phosphoröle voll von Widersprüchen. Um diese zu lösen, müssen gewisse Umstände berücksichtigt werden: das Alter der Präparate, die Möglichkeit des Luftzutrittes in der Zeit von der Bereitung bis zur Verwendung u. die chemische Natur des angewandten Öles. Entweder sind die Phosphoröle reine Lsgg. des P, oder sie enthalten den P zu mehr oder weniger großem Teile in der Form von Phosphoraten; die Lsgg. in Mohnöl z. B. gehören zu den weniger haltbaren, die in Olivenöl zu den haltbareren. — Schon früher ist die Vereinigung der Olefine mit P und O mehrfach studiert worden, besonders unter Verwendung von Terpentinöl. Nach COLSON (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 817) scheidet die Lsg. des P in diesem einen bald quarkartigen, bald kolloidalen, riechenden Nd. aus. Mit den Angaben von COLSON stehen die Beobachtungen der Vff. im Widerspruch; die Verb. soll die Zus. $(C_{10}H_{16}O_2)_2PO_4H_2$ haben, in W. unl. sein, von diesem nicht zers. werden und auf Lackmus nicht sauer reagieren.

Die Einw. des P verläuft so lebhaft, daß es nicht erforderlich ist, ihn in seiner ganzen Menge gelöst anzuwenden. Größere Stücke entziehen sich jedoch leicht der Rk. Besonders geeignet ist schwammförmiger P, der durch Schütteln von P in w. W. bis zum Erkalten gewonnen wird. — Für präparative Zwecke dient Bzl. oder PAe. als Lösungsmittel, Cyclohexan bei analytischen Verss., wenn z. B. überschüssiges Olefin mit Br titriert werden soll. Für kleine Verss. übergießt man den P-Schwamm in Reagensglas mit dem durch Bzl. verd. Olefin und läßt nach gelindem Erwärmen unter Luftzutritt stehen. In einigen Stdn. scheiden sich 3 bis 4 mm lange weiße Nadelchen aus, die bei Zutritt von Feuchtigkeit zerfließen. Zur Gewinnung größerer Mengen der Phosphate verwandte man eine im Original abgebildete Schüttelbirne und die früher (l. c.) beschriebenen einfachen Schüttelapp. Um Explosionen zu verhüten, wird zum Schluß der App. evakuiert und mit N gefüllt. — *Cyclohexenphosphorat*, $C_6H_{10}O_4P_2$, aus Tetrahydrobenzol u. P in Bzl. durch O; das Gas war nach 36 Stdn. absorbiert. Als der Vers. unterbrochen wurde, so-

bald die Absorptionsgeschwindigkeit scharf zu sinken begann, ergab sich *Cyclohexenphosphorit*, $C_6H_{10}O_3P_2$. Das Phosphorat ist ein schwach gelbliches, kristallinisches Pulver; hygroskopisch; riecht unangenehm phosphinartig; verwandelt sich beim Erhitzen unter Aufblähen in eine feste, weiße M. von schaumartiger Struktur. Der Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig, meist etwa 160° . — In W. löst sich das Phosphorat unter Zischen u. starker Wärmeentbindung; ähnlich verhält es sich gegen Alkohole, ist dagegen unl. in Ä., Bzl., Chlf. Durch Einw. von W. entsteht hauptsächlich eine Esterphosphorsäure; gummiähnlich; reduziert NH_3 -Ag-Lsg.; ihre Erdalkalisalze leichter l. in k., als in h. W. — Bei Behandlung mit HNO_3 (40—45%) liefert das Phosphorat neben freier H_3PO_4 eine organische Phosphinsäure, die in Form ihres unl., amorphen Pb-Salzes, $C_6H_9O_3P \cdot Pb$, ausgefällt werden kann.

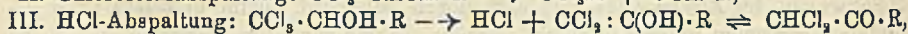
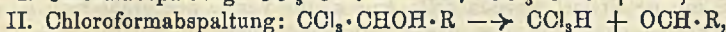
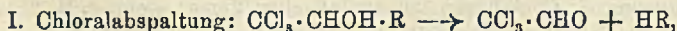
Phosphorat des Mentzens, $C_{10}H_{18}O_4P_2$, gelblichweißes Pulver; weniger hygroskopisch; bildet mit W. unter mäßiger Wärmeentw. eine Estersäure. Durch HNO_3 wird die Hälfte des P als H_3PO_4 abgespalten; daneben entsteht die Phosphinsäure, deren Mg-Salz swl. ist. — *Phosphorat des Pinens*, $C_{16}H_{16}O_4P_2$, schwach gelblich, kristallinisch; zerfließt an der Luft in einigen Minuten; Geruch erinnert an Fichtenharz. — *Phosphorat des Amylens*, $C_5H_{10}O_4P_2$. — *Phosphorat des Allylkohols*, $(C_3H_5O)_2P_2O_6$, schneeweiß, kristallinisch; viel weniger hygroskopisch als obige Verbb.; unl. in A.; l. in sd. W. (Phosphingeruch). — *Zimtsäureesterphosphorat*, $C_{11}H_{12}O_2 \cdot P_2O_4$. — *Ölsturephosphorat*, $C_{18}H_{34}O_2 \cdot P_2O_4$; amorphes Pulver. — Bei *Mohnöl* u. *Olivenöl* erfolgt die Phosphorathildung äquivalent der Bindung von Halogen. Ersteres bildet eine Gallerte, die durch Pæ. in ein hellbräunliches Pulver übergeht; ziemlich hygroskopisch; löst sich klar in sd. W. (Phosphin). Das Olivenölphosphorat ist ein bernsteingelbes Harz; Löslichkeit ähnlich wie bei voriger Verb. — Bei der *Oxydation mit Hilfe von metallischem Os* hat sich *kolloidales Os*, das man als Organosol durch Einpressen von Acetylen in die Lsg. der Osmiumsäure in wenig Aceton gewinnt, als viel wirksamer erwiesen, als das durch Erhitzen von $Os \cdot NH_4$ -Chlorid im H-Strom erhaltenen. An Stelle von 0,5 g Pulver genügen 2 mg kolloidales Os. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2801—14 24/10. [1/10.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chem.)

JOST.

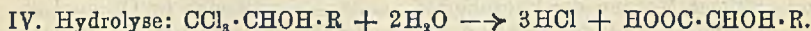
Fréd. Swarts, *Über Monofluoralkohol und Äthylenfluoracetin*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 252—62. — C. 1914. I. 1551.)

SCHÖNFELD.

Arthur Kötz, *Gleichzeitige Reduktion und Oxydation*. Zweite Abhandlung. *Die Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl-R-carbinolen*. (Mitbearbeitet von C. Diebel) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 531; C. 1913. II. 2033.) Für die Verb. vom Typus $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot R$ kommen als gleichzeitige Reduktions- und Oxydationsvorgänge sowohl unter dem Einfluß von Wärme bei verschiedenen Drucken wie bei der Einw. von tertiären Aminen drei Zerfallserscheinungen in Betracht:



sowie bei Ggw. von W. als Nebenerscheinung:



Die vorliegende Arbeit bezweckte, den Einfluß der verschiedenen Gruppen R auf die Richtung und Geschwindigkeit des Verlaufs im Sinne der verschiedenen Möglichkeiten festzustellen. Außerdem konnten nach der Rk. II. Dichlormethyl-

ketonverbb., z. B. die bisher unbekanntes Iminoäther der α -Ketocarbonsäuren, gewonnen werden. Wenn man an Stelle der Carbinole deren Äther oder Ester anwandte, konnte man weiter zu Ketenderivaten gelangen und Aufschluß über die Frage erhalten, ob bei der HCl-Abspaltung nach III. das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom für die HCl-B. in Betracht kommt. Bezüglich des Zerfalls nach den verschiedenen Rkk. ergab sich folgendes: Beim Erhitzen zerfällt *Chloralcyanyhydrin* ($R = CN$) u. *Trichlormilchsäureiminoäther* [$R = C(:NH)OC_2H_5$] nach I.; *Trichlormethylphenylcarbinol* ($R = C_6H_5$), *Trichlormilchsäure* ($R = COOH$) und deren Natriumsalz nach III. — Bei Einw. von Triäthylamin zerfällt *Trichlormethylphenylcarbinol* ($R = C_6H_5$) nach II.; *Chloralcyanyhydrin* ($R = CN$), dessen *Acetylverb.*, *Trichlormilchsäure* ($R = COOH$), deren *Acetylverb.*, *Trichlormilchsäureester* ($R = COOC_2H_5$) u. dessen *Äthyläther* nach III. — Bei Einw. von Laugen zerfällt *Chloralcyanyhydrin* ($R = CN$) und *Trichlormilchsäure* ($R = COOH$) nach I. und III., *Trichlormethylphenylcarbinol* ($R = C_6H_5$) nach II. und IV. und *Trichlormilchsäureiminoäther* [$R = C(:NH)OC_2H_5$], sowie *Trichlormilchsäureester* ($R = COOC_2H_5$) nach IV.

Experimenteller Teil. *Trichlormethylphenylcarbinol*, $CCl_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Kp_{16} 135–136° ohne Zers. Bleibt beim Erhitzen unter Druck auf 125° unverändert. Liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck *Dichloracetophenon*, $CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, das mit Semicarbazid das *Disemicarbazon des Phenylglyoxals*, $C_6H_5O_2N_2$, ergab. F. 243–244° unter Zers. Trichlormethylphenylcarbinol liefert beim Erhitzen mit Triäthylamin Chlf. und Benzaldehyd.

(Bearbeitet von Herm. Rathert.) *Trichlormethylcyanacetylcarbinol* (*Acetyltrichlorcyanyhydrin*), $CCl_3 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CN$. Im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar. Liefert beim Erwärmen mit Triäthylamin in trockenem Ä. das *Acetylcyanhydrin des Dichlorketens* (*Dichlor-1,1-acetyloxy-2-cyan-2-äthylen*), $CCl_2 : C(OCO \cdot CH_3) \cdot CN$. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl., Kp_6 78°. — *Chloralcyanyhydrin*, $CCl_3 \cdot CH(OH)(CN)$, liefert mit wasserfreiem A. und HCl-Gas das Hydrochlorid des *Trichlormilchsäureimidoäthers*. Der freie Imidoäther, $C_6H_5O_2NCl_2 = CCl_3 \cdot CHOH \cdot C(:NH)OC_2H_5$, wird aus dem Hydrochlorid mit festem KOH gewonnen. Eigenartig riechende, feste M. Zers. sich ohne bestimmten F. unter B. von Blausäure u. A. — Hydrochlorid, $C_6H_5O_2NCl_2$, HCl. Feste M. Zers. sich bei 122–123° unter Gasentw. Liefert beim Erwärmen mit W. Trichlormilchsäureester, mit Triäthylamin nur freien Imidoäther und bei der trockenen Dest. im HCl-Strom *Trichlormilchsäureamid*, $C_6H_5O_2NCl_2$. Krystalle aus Bzl., F. 95–96°. Das Na-Salz der *Trichlormilchsäure*, sowie diese S. selbst liefert beim Erhitzen im CO_2 -Strom *Dichloracetaldehyd*, der mit Hydroxylamin *Glyoxim*, $C_2H_4O_2N_2$ (F. 177 bis 178°), und mit Semicarbazid das *Disemicarbazon des Glyoxals*, $C_6H_5O_2N_2$ (bei 270° noch nicht geschm.), ergibt. — *Trichlormilchsäureester* ist im Vakuum unzers. destillierbar. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bleibt er zum Teil unverändert, zum Teil wird er weitgehend zers. — *Acetyltrichlormilchsäure* liefert beim Erhitzen mit Triäthylamin in Ä. und Verkothen des entstehenden Prod. *Dichloracetaldehyd*.

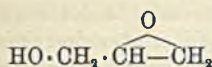
(Bearbeitet von Herm. Rathert.) *Trichlormilchsäureätherester* (*Trichlormethylcarboxäthylcarbinoläthyläther*), $CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, liefert beim Erhitzen mit Triäthylamin in trockenem Ä. β -*Dichlor- α -oxäthylacrylsäureester*, $C_7H_{10}O_5Cl_2 = CCl_2 : C(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Farblose, aromatisch riechende Fl., Kp_6 81–83°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 297–314. 21/9. [Juli.] Göttingen.) POSNER.

Emil Abderhalden und Egon Eichwald, *Versuche über die Darstellung optisch-aktiver Fette. I. Synthese von optisch-aktivem Monobromhydrin, Epiphydrinalkohol, Aminopropandiol und Propionin.* (Vgl. S. 305.) Die Vff. haben versucht,

zu optisch-aktiven Fetten zu gelangen, indem sie aus den optisch-aktiven Dihalogenhydrinen ein Halogenatom durch alkoh. KOH entfernten u. dann die entstehenden äthylenoxydartigen Derivate bei niederer Temp. durch Anlagern von W. in Derivate des um ein Halogenatom ärmeren Hydrins überführten. Die letztere Rk. führt unter Verwendung der bisher üblichen Methoden bei optisch-aktiven Körpern zum Verlust der optischen Aktivität. Ein weiteres Verf. ist folgendes. An das optisch-aktive Epibromhydrin wird bei Zimmertemp. Ameisensäure angelagert. Durch verd. HCl läßt sich das Additionsprod. zum *optisch-aktiven Monobromhydrin* verseifen. Aus letzterem erhält man in ähnlicher Weise, wenn auch vorläufig in schlechter Ausbeute, den *aktiven Epihydrinalkohol*. Die Anlagerung von Ameisensäure an diesen Alkohol und die nachherige Verseifung des Formins führt in diesem Falle natürlich zur optischen Inaktivität, da bei der letzteren Rk. Glycerin entsteht. Für niedere Fettsäuren ist dies auch unnötig, da der Epihydrinalkohol reaktionsfähiger als das Epibromhydrin ist. Auch Essigsäure u. Propionsäure werden bei Zimmertemp. angelagert. Auf diese Weise wurde ein *optisch-aktives Propionin* dargestellt. Ob sich auch höhere Fettsäuren auf diese Weise an Epihydrinalkohol anlagern lassen, ist noch nicht untersucht. Für höhere Fettsäuren steht ein zweiter Weg zur Verfügung. Nach L. u. ED. KNORR bildet sich bei der Einw. von wss. NH_3 auf Epihydrinalkohol α -Aminopropandiol. Dies läßt sich optisch-aktiv in seinen beiden Komponenten darstellen. Letztere dürften durch Veresterung der Hydroxylgruppen und durch nachfolgende Entfernung der NH_2 -Gruppe zu optisch-aktiven Fetten führen. Es sind jetzt alle wichtigeren Derivate des Glycerins auf der Alkoholstufe in optisch-aktivem Zustand zugänglich. Bis zum Monobromhydrin verlaufen die Rkk. glatt und mit guter Ausbeute. Von da ab werden sie schlecht, auch sinken die Drehungen stark. Höchstwahrscheinlich tritt durch die zahlreichen Operationen allmählich eine beträchtliche Racemisierung ein. Die mitgeteilten optischen Konstanten sind sicher nicht die der optisch reinen Prodd.

Die früher mitgeteilte Darst. des *aktiven Dibromhydrins* wird abgeändert. Es ist nicht nur die Isolierung des Allylamins unnötig, wie früher mitgeteilt, sondern es ist auch das Abdestillieren der Base aus dem mit HCl verseiften Senföl überflüssig. Es genügt, durch eine Analyse den Allylamingehalt des Reaktionsprod. festzustellen und dann direkt mit der berechneten Menge Br zu versetzen. Zur Überführung des *Aminodibrompropans* in das *d*-weinsaure Salz vermeidet man das Silbernitrat, indem man die Base mit KOH in Freiheit setzt und mit Ä. aufnimmt. Die ausführliche Vorschrift muß im Original eingesehen werden. Das reinste so erhaltene *d*-weinsaure Salz zeigt $[\alpha]_D = +34,73^\circ$ (0,2430 g zu 11,7020 g W.). — *d*-Dibromhydrin, $[\alpha]_D = +11,85^\circ$; in A. $[\alpha]_D = +7,27^\circ$ (0,2917 g zu 3,1815 g, D. 0,839). — Das *l*-Dibromhydrin ist nicht annähernd so hochdrehend aus den Laugen erhalten worden ($[\alpha]_D = -3,82^\circ$). — Das *d*- und *l*-Epibromhydrin werden erhalten, wenn man KOH in wenig W. auf 40° erwärmt, evakuiert und das entsprechende Dibromhydrin zutropfen läßt. Bei der Darst. treten Racemisierungen ein. Das reinste *d*-Epibromhydrin zeigt $[\alpha]_D = +15,48^\circ$, das reinste *l*-Epibromhydrin $[\alpha]_D = -4,99^\circ$. — Bei der Darst. von Estern aus *d*-Dibromhydrin und Säurechloriden erfolgt Racemisierung. Die aus optisch reinem Dibromhydrin gewonnenen Ester zeigten: *Dibromhydrin- α -propionin* $[\alpha]_D = +7,51^\circ$ (1,2285 g zu 12,4560 g A. gel., D. 0,8374), *Dibromhydrin- α -caprin* $[\alpha]_D = +7,17^\circ$ (1,2783 g zu 11,3463 g A., D. 0,8415) und *Dibromhydrin- α -stearin* $[\alpha]_D^{30} = +4,62^\circ$ (0,7173 g zu 9,0043 g A., D. 0,8149). — Zur Darst. der *aktiven Monobromhydrine*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, werden die aktiven Epibromhydrine mit einem Überschuß von wasserfreier Ameisensäure, event. unter Kühlung, behandelt; die überschüssige Ameisensäure wird im Vakuum abdestilliert und das Formylmonohydrin mit konz. HCl bei 50° verseift. Aus *d*-Epibromhydrin entsteht ein Formylbromhydrin, das

nach links dreht, $-8,25^\circ$ im 1 dm-Rohr. Die Analysen weisen auf wechselnde Gemische von Mono- u. Diformylbromhydrin. Das aus 1-Epibromhydrin erhaltene *l*-Formyl- α -monobromhydrin zeigt im 1 dm-Rohr $+1,55^\circ$. — *d*- α -Monobromhydrin. In A.: $[\alpha]_D = +3,24^\circ$ (0,9910 g zu 10,4444 g, D. 0,8318; in W.: $[\alpha]_D = +4,38^\circ$ (1,3979 g zu 13,0950 g, D. 1,048). — *l*- α -Monobromhydrin. In A.: $[\alpha]_D = 0,49^\circ$ (5,9805 g zu 15,0192 g, D. 1,0214). — *d*-Dicapronyl- α -bromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$. Aus d-Monobromhydrin und Capronylchlorid nach den gebräuchlichen Methoden. In A.: $[\alpha]_D = -1,85^\circ$ (0,7483 g zu 10,083 g, D. 0,8014).



— Die aktiven Epihydrinalkohole (s. nebenstehende Formel) werden bei der Einw. von alkoh. KOH auf die aktiven Monoformylhydrine erhalten. Dabei ändert sich die Drehung; die des d-Prod. schlägt nach links um. Bei den Verss., den Epihydrinalkohol zu isolieren, entstehen große Verluste, so daß die Ausbeute gering ist. — *d*-Epihydrinalkohol (aus d-Monobromhydrin von $[\alpha]_D = +2,70^\circ$). $[\alpha]_D = 1,81^\circ$ (0,7044 g zu 10,2040 g A. gelöst, D. 0,801). — *l*-Epihydrinalkohol (aus l-Monobromhydrin von $[\alpha]_D = -0,49^\circ$). Bei dieser Darst. tritt eine geringere Racemisierung ein, als bei dem d-Epihydrinalkohol. $[\alpha]_D = +1,20^\circ$ (0,8975 g zu 2,875 g A. gel.; D. 0,8562). — Die aktiven Aminopropandiole werden aus den aktiven Epihydrinalkoholen durch Einw. von 25% ig. wss. NH_3 erhalten. Sie stellen dicke Öle dar, die noch nicht näher untersucht sind. — Das *d*-Aminopropandiol dreht im 1 dm-Rohr $+0,15^\circ$. — *l*-Aminopropandiol. $[\alpha]_D = -1,34^\circ$ (0,232 g zu 3,9675 g W. gelöst; D. 1,0231). — Wenn man d-Epihydrinalkohol mit überschüssiger Propionsäure stehen läßt und dann die unveränderte Propionsäure abdampft, so hinterbleibt Mono- oder Dipropionin, das noch nicht näher untersucht ist, aber in A. nach rechts dreht, im 1 dm-Rohr $+0,10^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2880—88. 7/11. [17/10.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

A. P. N. Franchimont und H. J. Backer, *Über α -Sulfopropionsäure und deren Trennung in optisch-aktive Isomere*. Die Darst. der krystallisierten α -Sulfopropionsäure gelang auf folgendem Wege: Eine verd. Lsg. der S. (erhalten aus dem Ba-Salz und der theoretischen H_2SO_4 -Menge) wird durch Erstarrenlassen und Absaugen konzentriert. Die konz. Lsg. wird im Vakuum über H_2SO_4 , dann über P_2O_5 aufbewahrt. Im Eisschrank erhält man dann große Krystalle, welche 1 Mol. W. enthalten und sehr hygroskopisch sind; F. $100,5^\circ$. Beim Eindampfen der wss. Lsg. mit der äquimolekularen Strychninmenge erhält man das Strychninsalz der *d*- α -Sulfosäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; F. ca. 250° unter Zers. und Gasentw. Das mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhaltene Ba-Salz war linksdrehend. Mit H_2SO_4 bildet sich rechts-

	d-		l-	
	α_D^{20}	$[\text{M}]_D^{20}$	α_D^{20}	$[\text{M}]_D^{20}$
α -Sulfopropionsäure . . .	+32	+49,2 ^o	-29,8 ^o	- 45,8 ^o
K-Salz	+23,8 ^o	+45,7 ^o	—	—
Saures Ba-Salz	+18,0 ^o	+79,8 ^o	—	—
Saures Strychninsalz . . .	-14,6 ^o	-71,4 ^o	-27,7 ^o	-135 ^o
Neutrales NH_4 -Salz . . .	—	—	+ 7,9 ^o	+ 14,8 ^o
Neutrales Ba-Salz	- 4,96 ^o	-14,4 ^o	—	—

drehende α -Sulfopropionsäure. Beim Konzentrieren der wss. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 u. P_2O_5 erhält man die S. in krystallisiertem Zustande; F. gegen $81-82^\circ$; sehr hygroskopisch (enthält 1 Mol. W.). Die sauren Salze der d-Sulfosäure sind rechtsdrehend. Die Lsg. des Ba-Salzes war nach 8-stdg. Erhitzen auf 150° bis zu 80%

racemisiert. Beim Erhitzen mit 2% KOH auf 180° wird das K-Salz gänzlich racemisiert. Aus der Mutterlauge wurde mit Aceton das *Stryehminsalz der l-Sulfopropionsäure* gefällt. Die gefundenen spezifischen u. molekularen Drehungen sind in der obestehenden Tabelle vereinigt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 647—52. 17/10. Sep. v. Vff.) SCHÖNFELD.

L. Rügheimer, *Über die bei der Einwirkung primärer Amine auf 1,3-Diketone sich bildenden Körper*. RÜGHEIMER u. RITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1332; C. 1912. I. 1890) haben für das Benzyliminopropylmethylketon betreffs der Frage des Vorliegens der Ketoform, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, oder der Enolform, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, aus ihren Unterss. geschlossen, daß im Gleichgewichtszustande letztere jedenfalls zum Teil, vermutlich zum großen Teil vorhanden ist. Im Anschluß an die früheren Unterss. wird die Konstitutionsfrage für das β -Äthyliminopropylmethylketon und das β, β' -Äthylendiiminodipropylmethylketon diskutiert, die beide von A. und C. COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 778; C. 93. I. 150) dargestellt worden sind. Während die genannten Autoren für diese Verbb. die Aminformel, z. B. für das Äthyliminopropylmethylketon die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}$ bevorzugen, läßt sich nach den Verss. des Vfs. auch die Enolform nachweisen. Die obigen Verbb. geben in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 Färbungen; ferner liefert das Äthyliminopropylmethylketon nach SCHOTTENBAUMANN ein Benzoylderivat, das sich durch seine leichte Verseifbarkeit als O-Benzoylverb. charakterisiert. Für die enolisierten Anteile kann die Aminformel nicht in Frage kommen. Auch ist es unwahrscheinlich, daß sie in gewisser Menge als tautomer im Gleichgewichtszustande vorhanden ist. A. und C. COMBES haben aus dem Äthylendiiminodipropylmethylketon ein Cu-Salz dargestellt und schreiben daher den obigen Verbb. außer basischen auch saure Eigenschaften zu. Nach dem Befund des Vfs. verhalten sich die Verbb. aber ganz wie Basen; sie werden aus konz. wss. Lsgg. durch NaOH unverändert gefällt. Das COMBESSCHE Kupfersalz ist vermutlich eine Komplexverb. gewesen.

β -Äthyliminopropylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Aus fl. Äthylamin und Acetylaceton unter Kühlung durch ein Gemisch von Eis u. NaCl. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 blutrot gefärbt. — O-Benzoylderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. Öl; wird durch wss.-alkoh. KOH bei gewöhnlicher Temp. verseift. — p-Nitrobenzoylderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$. Tafelförmige Krystalle aus Ä., F. 92°; ll. in A., zl. in Ä.; sll. in Chlf.; die absol. alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 nicht gefärbt. — β, β' -Äthylendiiminodipropylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Die Angaben von A. u. C. COMBES werden ergänzt, bzw. berichtigt. Swl. in absol. Ä., ll. in sd. Bzl.; wird aus der Bzl.-Lsg. durch PAe. gefällt. Die Lsg. in absol. A. färbt sich mit wss. FeCl_3 violettrot. — Dichlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Beim Einteilen von HCl in die absol. äth. Lsg. der Base. Führt man in eine absol. alkoh. Lsg. des Salzes eine Spur wss. Eisenchloridlsg. mit Hilfe eines Glasstabes ein, so erfolgt in der Umgebung des Glasstabes eine Rotfärbung, die beim Umrühren verschwindet. Die Färbung ist offenbar die Folge einer hydrolytischen Spaltung an den Stellen, wo die Lsg. wässrig wird. Die Färbung tritt beim Einführen von alkoh. Eisenchloridlsg. nicht auf. Der Vf. schließt hieraus, daß durch den Hinzutritt von 2 Mol. HCl an die Stickstoffatome der Base die Enolisierung so weit zurückgedrängt wird, daß die Färbung mit FeCl_3 nicht mehr erfolgt, daß aber dabei im übrigen keine strukturelle Änderung des Moleküls stattfindet. Durch Hinzufügen von alkoh. NH_3 zu der obigen Lösung wird eine der Ausgangsbasis gleiche Färbung erreicht. Das Salz wird durch W. oder NaOH unter

B. der ursprünglichen Base zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2750—65. 24/10. [8/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

L. Balbiano, *Über Anhydrisierung des Glykokolls*. Veranlaßt durch eine größere Veröffentlichung von L. C. MAILLARD (Genèse des Matières protéiques et des Matières humiques. Action de la Glycérine et des sucres sur les acides- α -aminés. Paris, Masson et Comp. éditeurs) erinnert Vf. an seine schon im Jahre 1902 veröffentlichten Unterss. zur Gewinnung von Glyceriden von amidierten Fettsäuren (Vf., TRASCIATTI, Gazz. chim. ital. 32. 410; C. 1902. II. 191). Die Verss. ergaben, in Übereinstimmung mit dem. was auch MAILLARD festgestellt hat, daß beim Erhitzen von Glycerin mit Aminofettsäuren nur eine Anhydrisierung der betreffenden Aminosäure, nicht aber eine Glyceridbildung eintritt, daß also das Glycerin lediglich hier als dehydrierendes Mittel gewirkt hat. Jedoch ist, wie die neuen Unterss. des Vf. zeigen, diese Wirkung des Glycerins nicht, wie MAILLARD behauptet, eine spezifische, sondern die Anhydrisierung ist nur durch die erhöhte Temp. hervorgerufen. Das zugesetzte Glycerin dient nur als Verdünnungsmittel und Überträger der zugeführten Wärme und kann daher durch jedes beliebige andere Mittel von passenden Eigenschaften, z. B. KW-stoffe ersetzt werden. Als passender KW-stoff erwies sich dem Vf. Naphthalin, weil dessen Kp. 218° nur wenige Grade unterhalb des Punktes liegt, wo sich Glykokoll infolge Zers. bräunt. 3 g Glykokoll wurden fein gepulvert und mit ca. 10 g Naphthalin vorsichtig im Ölbad 3 Stdn. auf 200—204° erwärmt. Die M. färbt sich langsam braun und ist nach Ablauf dieser Zeit schwarz; gleichzeitig entweicht Wasserdampf. Der KW-stoff wird durch Auskochen mit Bzl. und darauf mit absol. A. entfernt; der Rückstand, eine schwärzliche, krystallinische M., wog ca. 2,2 g, der Gewichtsverlust entspricht etwa 1 Mol. W. auf 1 Mol. Aminosäure. Beim Behandeln mit W. bleibt ein flockiger, tiefschwarzer unl. Rückstand und eine kaffeschwarze Lsg., die beim Verdampfen einen schwarzen, krystallinischen Rückstand, 103 g, liefert, der auch durch Lösen in W. und Füllen mit A. seine Farbe nicht ändert. Unverändertes Glykokoll wurde darin folgendermaßen nachgewiesen. Die Lsg. des Körpers in W. wurde mit gefällttem, mit W. zu einer Paste angeriebenem Kupferoxyd in geringem Überschuß 15 Min. gekocht, mit wenig A. gefällt, das Filtrat davon mit einem starken Überschuß A. versetzt. Es fielen 0,18 g des blauen Cu-Salzes des Glykokolls, entsprechend 0,1 g der Aminosäure. Der flockige, schwarze, unl. Teil bestand fast ganz aus dem vom Vf. vor 14 Jahren bereits entdeckten und beschriebenen *hornartigen Anhydrid des Glykokolls*. Durch 24stünd. Digerieren mit 10 cem 25%ig. H₂SO₄ geht nur ein geringer Teil davon in Lsg., wie die hellkaffebraune Farbe der Fl. zeigt, bei 1stünd. Kochen am Rückflußkühler aber findet vollständige Lsg. statt, wobei das Anhydrid aufgespalten wird, denn durch Behandeln mit Kalkmilch, Zers. des erhaltenen Ca-Salzes mit CO₂, Kochen der Lsg. mit feuchtem Kupferoxyd u. Füllen mit A. kann man wie oben das Cu-Salz des Glykokolls abscheiden. Das hornartige Anhydrid entsteht beim Erwärmen mit Naphthalin in ungefähr der gleichen Menge wie beim Erwärmen mit Glycerin. Zur weiteren Widerlegung der Annahme von MAILLARD wurde vom Vf. noch eine Anhydrisierung mit Cymol vorgenommen u. 1,5 g Glykokoll mit 10 cem Cymol 14 Stdn. auf 174—175° erhitzt. Da in diesem Falle die Temp. niedriger ist, dauert natürlich die Rk. länger. Sonst werden dieselben Resultate erhalten. Der graugelbe Rückstand betrug ca. 0,14 g. Er wurde durch Kochen mit H₂SO₄ zers. und aus der Lsg. nach der oben beim Naphthalin beschriebenen Methode das Glykokoll als Cu-Salz isoliert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 893—96. 21/6. Turin. Chem.-Organ. Lab. d. Kgl. Polytechnikums.)

CZERNY.

Fréd. Swarts, *Über o-Fluornitrobenzol und die Nitrierung von Fluorbenzol.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 263—80. — C. 1914. II. 320.) SCHÖNFELD.

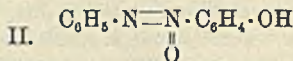
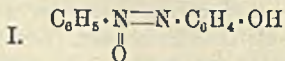
Fréd. Swarts, *Über die Verbrennungswärme einiger aromatischer Nitroderivate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 281—98. — C. 1914. I. 1558.) SCHÖNFELD.

J. Böeseken und J. A. L. M. C. van der Eerden, *Die kryoskopische Konstante des Nitrobenzols.* Die Best. des Molekulargewichtes von aromatischen KW-stoffen, von Phenolen, aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren, von aliphatischen Alkoholen, von Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden und Aminen in Nitrobenzol (vgl. Tabellen im Original) ergab folgendes: Nitrobenzol kann zur kryoskopischen Unters. von solchen Verbb. verwendet werden, welche keine COOH- oder OH-Gruppe enthalten; die Bestst. sind mit über CaCl_2 getrockneten Nitrobenzol auszuführen, unter Aussebluß der Luftfeuchtigkeit. Die Säuren sind in diesem Lösungsmittel mehr assoziiert, als die Alkohole und Phenole. Die Säuren zeigen eine Assoziation in schwachen Konzentrationen; sie verändert sich wenig mit der Konzentration (1—4 Mol.-%). Die Assoziation der Alkohole nimmt mit der Konzentration rasch zu; für die gleiche Konzentration nimmt die Assoziation mit dem Mol.-Gew. ab; bei gleichem Mol.-Gew. nimmt die Assoziation mit der Verzweigung innerhalb des Moleküls ab (tertiäre Alkohole zeigen die kleinste, primäre die größte Assoziation. Die assoziierende Wrkg. der Gruppen CO u. OH für sich ist geringer, als diejenige der Gruppe COOH. Das Verhalten des Nitrobenzols als Lösungsmittel entspricht demnach dem Verhalten von Bzl. und Naphthalin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 301—16. [27/9.] Delft. Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Fréd. Swarts, *Über 1,2,5-Difluoranilin.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 299 bis 300. — C. 1914. II. 320.) SCHÖNFELD.

S. C. J. Olivier, *Der Einfluß einiger Substituenten im Benzolkern auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Synthese von Sulfonen.* (Vgl. S. 321.) Es wurde der Einfluß einiger Substituenten im Benzolkern der Benzolsulfosäurechloride auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Bzl. und Derivaten bei Ggw. von AlCl_3 untersucht (die Versuchstemp. war 30° ; der KW-stoff diente als Lösungsmittel; 0,1 und 0,2 bezieht sich auf die Konzentration des AlCl_3). — *p*-Brombenzolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{Toluol}$: $K_{0,1} = 0,00413$; + Bzl.: $K_{0,1} = 0,00111$; + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: $K_{0,2} = 0,00102$; + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: $K_{0,2} = 0,00080$; + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$: $K_{0,2} = 0,00000$. — *p*-Toluolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$: $K_{0,1} = 0,00646$. — Benzolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$: $K_{0,1} = 0,00212$. — *p*-Jodbenzolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$: $K_{0,1} = 0,0014$. — *p*-Chlorbenzolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$: $K_{0,1} = 0,00106$. — *m*-Nitrobenzolsulfosäurechlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$: $K_{0,1} = 0,000136$. Der Einfluß der Substituenten ist demnach weniger ausgesprochen, wenn sie sich in Säurechlorid befinden. Sämtliche untersuchte Rkk. sind monomolekular; die Reaktionskonstante ist der AlCl_3 -Konzentration proportional. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 244—51. [28/5.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

A. Angeli, *Über die Azoxyphenole. 2. Mitteilung.* Wie Vf. in der 1. Mitteilung (s. S. 870) gezeigt hat, entstehen bei der Oxydation von *p*-Oxyazobenzol durch H_2O_2 zwei isomere *p*-Oxyazoxybenzole, denen die Strukturformeln I. und II.



zukommen; eine Verteilung dieser beiden Formeln auf die beiden isomeren Verbb.

war indessen bis jetzt möglich. Nur das höherschmelzende Isomere (F. 156°) war bisher in reinem Zustande erhalten worden. Das niedriger schmelzende Isomere, für das in der 1. Mitteilung der F. 107° angegeben worden war, ist jetzt in Form seines Benzoylderivates weiter gereinigt u., aus diesem Derivat regeneriert, schließlich in reinem Zustande mit dem F. 117° erhalten worden.

Das bei 156° schm. Oxyazoxybenzol liefert in Chlf.-Lsg. mit 1 Mol.-Gew. Brom ein Monobromderivat, mit überschüssigem Brom ein Dibromderivat, aber kein höher bromiertes Prod. Dagegen läßt sich ein Tribrom-*p*-oxyazoxybenzol erhalten, wenn das früher beschriebene *p'*-Brom-*p*-oxyazoxybenzol, $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, mit überschüssigem Brom behandelt wird. Das Dibrom-*p*-oxyazoxybenzol wird bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. in Anilin u. *o,o'*-Dibrom-*p*-aminophenol gespalten. Hieraus folgt, daß bei der Bromierung die C_6H_5 -Gruppe unangegriffen geblieben ist, und unter Berücksichtigung der früheren Unters. des Vfa. ist danach dem bei 156° schm. *p*-Oxyazoxybenzol die Formel I., dem bei 117° schm. Isomeren also die Formel II. zuzuschreiben.

Benzoylderivat des bei 156° schm. p-Oxyazoxybenzols, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Gelbe Prismen aus Bzl., F. 168°. — *Benzoylderivat des bei 117° schm. p-Oxyazoxybenzols*, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 128°. — *p-Oxyazoxybenzol vom F. 117°* (Formel II.). Gelbe Prismen aus Bzl.; liefert mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. Na-Äthylat den bereits früher beschriebenen Äthyläther $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{N}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ vom F. 75°. — *Brom-p-oxyazoxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^3(\text{OH})^4$. Gelblichgraue Prismen aus Bzl., F. 180°. — *Dibrom-p-oxyazoxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2^{3,5}(\text{OH})^4$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 174°. — *Tribrom-p-oxyazoxybenzol*, $\text{Br}^4\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2^{3,5}(\text{OH})^4$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 197°; liefert bei der Spaltung mit Zn + Eg. *p*-Bromanilin u. *o,o'*-Dibrom-*p*-aminophenol.

Die aus dem *p*-Oxyazoxybenzol vom F. 117° entstehenden Bromierungsprodd. sind noch nicht eingehend untersucht worden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 30—39. 19/7. Florenz. Inst. d. Hochschule.) PRAGER.

A. P. N. Franchimont und H. J. Backer, *Die Färbung einiger Pikrylmethylamidderivate durch Alkalien*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 325; C. 1914. I. 622.) In der l. e. beschriebenen Weise wurde eine Reihe von Pikrylmethylamidderivaten untersucht. Die untersuchten Verbb. waren *Pikrylmethylnitrosamin*, $\text{Pikr}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$, *Pikrylmethylacetamid*, $\text{Pikr}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)$, *Pikrylmethylaminoameisensäuremethyl- u. -äthylester*, $\text{Pikr}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)(\text{COOR})$ und *Pikrylphenylmethylamid*, $\text{Pikr}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Pikr = 2,4,6-Trinitrophenyl). Genau so wie die Nitrogruppe bedingt auch die Einführung von NO , COCH_3 , CO_2CH_3 u. $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in das Pikrylmethylamidmolekül eine Abschwächung der Farbe, was in den *Absorptionskurven* (siehe im Original) deutlich zum Ausdruck kommt. Die Färbung der Pikrylmethylamidderivate durch Alkali ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie bei Pikrylmethylnitramin (vgl. l. e.). Die erwähnten Derivate, welche eine kontinuierliche *Absorption im Ultraviolett* besitzen, zeigen nach Zugabe von Alkali zwei Banden bei $\frac{1}{\lambda}$ 2000 u. 2350. Pikrylphenylmethylamid zeigt ein Absorptionsband, welches durch Alkali gespalten wird. Das Spektrum von *Trinitrobenzol* zeigt Absorption ungefähr im gleichen Teil $\left(\frac{1}{\lambda} 1800-2500\right)$. Es kann daraus geschlossen werden, daß in den untersuchten Fällen eine Rk. stattfindet zwischen der Base und den im Kern befindlichen Nitrogruppen. Durch starke SS. oder durch Einführung von Acylradikalen, werden die Absorptionsbanden des Pikrylmethylamids zum Verschwinden gebracht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 641—46. 17/10. Sep. v. Vff.) SCHÖNFELD.

Arthur Abelmann, *Über die Darstellung von mercurierten Alkoholen der aromatischen Reihe.* (Vorläufige kurze Mitteilung.) Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von V. GRIGNARD ausgeführt worden. Verss., die aromatischen Alkohole direkt zu mercurieren, blieben bisher erfolglos; Vf. hat daher die magnesiumorganischen Verb. auf mercurierte Ketone einwirken lassen. — Läßt man Äthylmagnesiumbromid in Ä. mit *Acetophenonquecksilberchlorid* in H-Atmosphäre reagieren und zers. mit Eis, so läßt sich die Verb. $C_{10}H_{18}OClHg = C_6H_5(OH)C(C_2H_5)CH_2 \cdot HgCl$ isolieren; krystallinisches, schwach gelbes Pulver aus Chlf.; zers. sich bei 129—131°. Im allgemeinen sind diese Verb. recht empfindlich und zers. sich leicht, weshalb bei der Darst. vorsichtig vorgegangen werden muß; besonders muß vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden. Das Hg wird bereits durch Schwefelammonium gefällt. Das Prod. reagiert mit dem GRIGNARDschen Reagens lebhaft; zeigt gegen konz. H_2SO_4 das für Carbinole charakteristische Verhalten, die S. wird hellgrün, und diese Färbung verschwindet sofort beim Eingießen in W. Die Analysen wurden ausgeführt nach einem neuen Verf. zur gemeinsamen Best. von C, H und Hg nebeneinander (vgl. nachstehendes Ref.).

Gleichzeitig mit diesem Körper erhält man die Verb. $C_{10}H_{12}OCl_2Hg_2 = ClHg \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5)CH_2 \cdot HgCl$ in geringer Menge; weiße Schuppen aus Chlf.; F. 138 bis 139° unter Zers.; lichtempfindlich. Gibt mit H_2S einen Nd. von Hg -Sulfid; reagiert mit GRIGNARDs Reagens sehr lebhaft. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Eingießen in W. entfärbt. Läßt sich sehr schwer verbrennen. — Verb. $C_{15}H_{16}OClHg = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5)C_6H_4 \cdot HgCl$; durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Monoquecksilberchloridbenzophenon; zu Beginn tritt lebhaftere Rk. ein, und das Reaktionsgemisch nimmt eine fluoreszierende, violette Färbung an, die aber wieder verschwindet; schließlich wird zers. Die Verb. bildet ein Krystallpulver; schm. bei 106° unter Zers. Das Hg ist sehr fest gebunden; weder Schwefelammonium, noch H_2S geben eine Fällung von Quecksilbersulfid. Mit GRIGNARDschem Reagens reagiert die Verb. lebhaft; gibt mit konz. H_2SO_4 eine dunkelgrüne Färbung, die auf Wasserzusatz sofort verschwindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2931—35. 7/11. [15/9.] Nancy. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Arthur Abelmann, *Über eine neue Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen.* Schon früher wurden diesem Zweck dienende Methoden vorgeschlagen, ohne daß für die Praxis brauchbare Resultate erzielt worden wären. Dem Vf. ist es nun gelungen, einen App. zu konstruieren, der allen Anforderungen genügen dürfte. Er hat dem Verf. von FRANKLAND, DUPPA gegenüber folgende Vorteile: Die Analyse gibt gleich genaue Resultate wie eine gewöhnliche Verbrennung. Man braucht das Hg nicht langem Trocknen zu unterziehen, wobei leicht Verluste eintreten; man kann es vielmehr sogleich nach der Verbrennung wiegen. Der App. kann unbegrenzt benutzt werden, wenn man mit Sorgfalt arbeitet. — Die Methode beruht auf dem Umstand, daß Hg Gold amalgamiert, und man es andererseits wegen seiner Flüchtigkeit wieder leicht von ihm trennen kann. — An Hand einer Figur (im Original) beschreibt Vf. den App. und die Ausführung der Verbrennung. Das Absorptionsrohr für das Hg ist angefüllt mit Spiralen aus feinem Golddraht oder Goldblättchen; es wird vor und nach dem Vers. gewogen. Um das Hg wieder aus dem Rohr zu verjagen, erwärmt man es unter Hindurchleiten eines Luftstromes. Hiernach ist das Rohr sofort zu einer neuen Verbrennung verwendbar. Auch halogenhaltige Körper lassen sich in dem App. unter Verwendung von Bleibromat verbrennen. — Vf. führt eine Anzahl Beleganalysen an, für die *Benzophenonquecksilberchlorid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$, und *Acetophenonquecksilberchlorid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot$

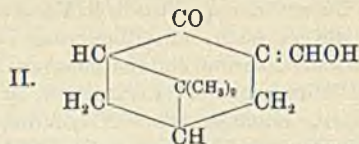
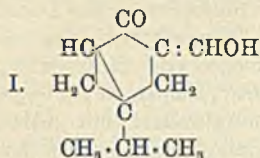
$\text{CH}_2 \cdot \text{HgCl}$, verwendet wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2935—38. 7/11. [15/9.] Nancy. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Maarse, *Quantitative Untersuchungen über die Sulfonierung der Benzoesäure*. Zwecks Unters. der quantitativen Verhältnisse bei der Sulfonierung der Benzoesäure wurden die SS. nach der Sulfonierung in die Chloride übergeführt u. das erhaltene Gemisch der Chloride der thermischen Analyse unterzogen (vgl. HOLLEMAN, „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“, Leipzig 1910). — *p-Sulfobenzoesäure*, erhalten durch Oxydation von *p*-Toluolsulfosäure mit KMnO_4 . — *m-Sulfobenzoylchlorid*, $\text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$, aus dem K-Salz der Sulfobenzoesäure und PCl_5 ; F. 20,4°. — *p-Sulfobenzoylchlorid*, F. 56,7°. — Bei der Chlorierung der *o*-Sulfobenzoesäure erhält man das *symm. Chlorid*, F. 79°, u. das *unsymm. Chlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{O}$, F. 40° (vgl. STEIN, LIST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1648; C. 98. II. 331). — *symm. o-Sulfobenzoylchlorid*, durch Vermischen von *o*-Kaliumsulfobenzoat mit PCl_5 ; das Gemisch verflüssigt sich unter Wärmeentw.; nach Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen und das Öl mit Bzl. aufgenommen; die Bzl.-Lsg. wird mit wss. NH_3 behandelt, mit HCl neutralisiert u. das Bzl. abdestilliert; E. 75,9° aus Lg. Das unsymm. Chlorid wird dargestellt durch Dest. des *symm. Chlorids* im Vakuum und Behandeln des Destillats nach STEIN u. LIST (l. c.), E. 37,8°. Die Diamide werden dargestellt durch Behandeln der Sulfochloride mit wss. NH_3 . F. des *m-Diamids* 176°, des *p-Diamids* 236°. *o*-Diamid wurde nicht erhalten. Die Sulfonierung der Benzoesäure wurde im App. von POLAK (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 416; C. 1911. I. 479) vorgenommen. Das Gemisch wurde zum Sd. erhitzt und nach Abkühlen in W. aufgenommen; die S. wurde mit BaCO_3 neutralisiert und filtriert; die Ba-Salze wurden in die K-Salze und diese in die Chloride übergeführt. Aus den Erstarrungspunkten wurde der Gehalt an *m*-Sulfobenzoesäure berechnet. Die Sulfonierung wurde mit H_2SO_4 verschiedener Konzentration in Ggw. und in Abwesenheit von Katalysatoren (K_2SO_4 , Ag_2SO_4 , HgSO_4) ausgeführt. Der Cl-Gehalt war in fast allen Vers. zu niedrig infolge der B. von *Benzoldisulfosäure* (indem die COOH -Gruppe teilweise durch SO_2H ersetzt wurde). Es wurde die Löslichkeit der Benzoldisulfamide und der Diamide der Sulfobenzoesäure in W., Lg., A., Essigsäure und Aceton bestimmt. — In der Hauptsache entsteht bei der Sulfonierung der Benzoesäure *m*-Sulfobenzoesäure; das *o*-Derivat wurde nur bei der Sulfonierung in Ggw. von HgSO_4 erhalten. Um die Ggw. des *o*-Derivats nachzuweisen, wurden die K-Salze der Sulfobenzoesäuren mit festem KOH erhitzt und die erhaltene Salicylsäure durch Lösen in Chlf. von den anderen Oxybenzoesäuren getrennt. Die Methode von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2411; C. 1907. II. 320) zur Isolierung der *p*-Oxybenzoesäure ist nicht quantitativ. Der Einfluß der Konzentration der H_2SO_4 u. der Temp. auf die Ausbeute an *m*-Sulfobenzoesäure war unbedeutend (vgl. Tabelle im Original). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 207—38. [11/7.]) SCHÖNFELD.

A. Kötz und E. Lemien, *Aufbau von Terpenketonen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, aus Ketonen, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$* . Wie KÖTZ gezeigt hat (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 604; C. 1914. I. 528) lassen sich Ketone mit einer Methylengruppe neben dem Carbonyl über die Keton-2-oxalester-1 oder über die Oxymethylen-1-ketone-2 in Methyl-1-ketone-2 überführen. Hieran anknüpfend, haben die Vff. aus entsprechenden Terpenketonen, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, solche von der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ aufgebaut, die im Vergleich mit den schon bekannten Camphern von Interesse waren.

Experimentelles. *Oxymethylensabinaketon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (I.). Aus Sabinaketon nach der CLAISEN'schen Methode. Weiße Krystalle aus Methylalkohol. F. 51—52°.

Mit Wasserdampf destillierbar. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Palladium *Methylsabinaketon*, $C_{10}H_{16}O$. Angenehm riechende, schwere Fl. von starker Lichtbrechung. Kp. 221° . Mit Wasserdampf flüchtig. — *Oxymethylen-nopinon*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II). Aus Nopinon nach der CLAISENSchen Methode. Weiße



Krystalle aus Methylalkohol. F. $71-72^\circ$. Mit Wasserdampf destillierbar. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Palladium in methylalkoh. Lsg. *Methylnopinon*, $C_{10}H_{16}O$. Stark lichtbrechende, intensiv riechende Fl. Kp. $215-216^\circ$. Mit Wasserdampf destillierbar. Mit Ä.- und A.-Dämpfen etwas flüchtig. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Krystalle aus Methylalkohol. F. $179-180^\circ$. — *Nopinonoxalester*, $C_{13}H_{18}O_4$. Aus Nopinon und Oxalester mittels Natriumäthylat. Gelbes, schwer bewegliches Öl. Kp. $260-270^\circ$, Kp₁₇ $158-160^\circ$. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Rotfärbung. Geht bei mehrtägigem Erhitzen über in *Nopinoncarbonester*, $C_{12}H_{18}O_3$. Fl., Kp. 230° . Gibt mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung. Die Na-Verb. liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Methyljodid und etwas A. geringe Mengen des oben beschriebenen Methylnopinons. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 314—17. 21/9. [28/6.] Göttingen.)

POSNER.

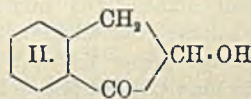
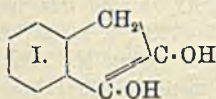
E. Sernagiotto, *Über Carvoncampher, das Produkt der Isomerisation des Carvons am Licht*. CIAMICIAN und SILBER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 581; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1931; C. 1908. II. 247) haben gefunden, daß Carvon bei der Belichtung in wss.-alkoh. Lsg. sich zu einer campherähnlichen Verbindung (F. 100° , Kp. $206,5^\circ$) isomerisiert. Vf. hat diese Verbindung, für welche er die Bezeichnung *Carvoncampher* einführt, näher untersucht. Bei der Oxydation mit HNO_3 wurde nur Oxalsäure und eine geringe Menge eines öligen Prod. erhalten. Die Oxydation mit alkal. Permanganat führte zu einer Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ u. einer Ketosäure $C_9H_{12}O_3$, welche letztere auch aus der Dicarbonsäure mittels $KMnO_4$ erhalten werden kann. Die *Dicarbonsäure* $C_{10}H_{14}O_4$ schm., aus W. krystallisiert, bei 174° . Die *Ketosäure* $C_9H_{12}O_3$ krystallisiert aus Bzl. in rhombischen Prismen, F. 196° , aus W. in wasserhaltigen Nadeln, F. 100° , welche im Exsiccator verwittern und nach Abgabe des W. ebenfalls bei 196° schm.; ihr *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, krystallisiert aus Bzl. in Blättchen, F. 176° , ihr *Oxim*, $C_9H_{13}O_2N$, krystallisiert aus W. in Nadeln, F. 167° .

Isomerisation. Durch Behandlung mit alkoh. H_2SO_4 kann man den Carvoncampher in eine isomere Verb. $C_{10}H_{14}O$, *Isocarvoncampher* genannt, umwandeln. Dieser Körper ist ein bei $222-224^\circ$ sd. Öl. Er ist gegen Permanganat nicht beständig und liefert als Oxydationsprod. Buttersäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Lävulinsäure. Das *Oxim des Isocarvoncamphers*, $C_{10}H_{16}ON$, schm. bei 167° , das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, bildet Nadeln vom F. 209° (aus Methylalkohol). Wird Isocarvoncampher in Ggw. von Palladium mit Wasserstoff behandelt, so entsteht *Dihydroisocarvoncampher*, $C_{10}H_{16}O$, Öl, Kp. 224° , dessen fl. *Oxim* ein *Benzoylderivat*, $C_{10}H_{16} : NO \cdot OC \cdot C_6H_5$, vom F. 133° , liefert. Dihydroisocarvoncampher ist gegen kalte $KMnO_4$ -Lsg. beständig, in der Wärme entsteht Lävulinsäure.

Carvonborneol, $C_{10}H_{16}O$, der A. des Carvoncamphers, entsteht aus letzterem durch Reduktion mit Na in A., Nadeln aus PAe., F. 135° , Kp. 214° ; beständig gegen $KMnO_4$. Wird dieser A. mit BECKMANNscher Mischung oxydiert, so wird

Carvoncampher zurückgebildet, welcher unter der Einw. des Reaktivs teilweise zu Isocarvoncampher isomerisiert wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 70—75. 2/8. [25/7.] Bologna. Inst. f. allgem. Chem.) PRAGER.

Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch, *Über die Einwirkung von Salzsäure und Formaldehyd auf Isonitroso- α -hydrindon und dessen 3-Methylderivat*. Die Vff. haben versucht, nach den Angaben von v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3041; C. 1913. II. 1976) das 3-Methyl-1,2-indandion aus Isonitrosomethylhydrindon, Formaldehyd und HCl darzustellen. Da sich eine genaue Angabe über die für die Rk. erforderliche Menge HCl weder bei v. BRAUN u. KIRSCHBAUM, noch bei PERKIN, ROBERTS u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 101. 232; C. 1912. I. 1317), die die gleiche Rk. beim Isonitrosohydrindon durchgeführt haben, findet, so verwandten die Vff. einen solchen Überschuß davon, daß der Isonitrosokörper schon nach kurzer Zeit in Lsg. ging. Dabei wurde aber nicht das als zähflüssiges, rotes Öl beschriebene Methylindandion erhalten. Es entstanden vielmehr zwei krystallisierende, farblose Körper, von denen der eine nach 1- bis 2-tägigem Stehen ausfiel und die Zus. $C_8H_8O_2$ hat, der andere sich bei etwa 3-wöchigem Stehen allmählich abschied, die Formel $C_9H_{10}O_2$ besitzt und sich von dem ersteren durch den Mehrgehalt von 1 Mol. W. unterscheidet. Die Verb. $C_8H_8O_2$ löst in k. Alkalien sehr langsam, sofort bei schwachem Erwärmen, die Verb. $C_9H_{10}O_2$ ist darin schon in der Kälte sehr ll. Diese Lsgg. der beiden Verb. sind tief violett gefärbt und entfärben sich über verschiedene Mischfarben zu einem schmutzigen Gelb. Beim Benzoylieren geben beide Verb. die gleiche Benzolverb. $C_9H_8(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, müssen also ein gleiches Kohlenstoffskelett besitzen. Der Körper $C_8H_8O_2$ gibt bei der Oxydation Phthalsäure, ist demnach ein o-Benzoylbiderivat. Von den beiden Verb. reagiert nur die Verb. $C_9H_{10}O_2$ mit o-Phenylendiamin unter B. eines stickstoffhaltigen Kondensationsprod. Mit Thiophen u. H_2SO_4 geben beide Körper eine intensive Indopheninreaktion. Für die Verb. $C_9H_{10}O_2$ kann vielleicht die Formel I., bezw. die tautomere (II.) in Frage kommen; der Körper $C_9H_{10}O_2$ könnte



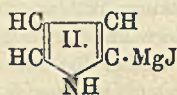
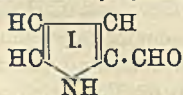
ein Aufspaltungsprod. der Verb. $C_9H_8O_2$ sein. — Das Methylindandion von v. BRAUN u. KIRSCHBAUM dürfte ein nicht krystallisierendes Gemisch mehrerer Körper gewesen sein. — Während die B. des 1,2-Indandions aus Isonitroso- α -hydrindon, Formaldehyd und geringen Mengen HCl nach PERKIN, ROBERTS u. ROBINSON bestätigt wird, entstehen bei Verwendung überschüssiger HCl auch hier andere Prodd., aus denen in geringer Menge eine farblose Verb. $C_8H_8O_2$ isoliert wird. Dieser Körper löst sich analog seinem Homologen in Alkalien mit violetter Farbe u. gibt beim Benzoylieren ein nicht näher untersuchtes Benzoylderivat. Die Indopheninreaktion zeigt er nicht. Da die Konstitution der vorliegenden Körper noch unbekannt ist, so läßt sich über den Reaktionsverlauf der Abspaltung eines C-Atoms aus dem Isonitromethylhydrindon nichts sagen. Vielleicht tritt hier eine Aufspaltung und Umlagerung ein (vgl. PETERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 240; C. 1907. I. 727). Bringt man Isonitromethylhydrindon nur mit konz. HCl u. einer dem Formaldehyd gleichen Menge W. zur Rk., so entsteht die Verb. $C_8H_8O_2$, nicht aber die Verb. $C_9H_{10}O_2$. Hiernach dürfte die letztere aus der ersteren durch Formaldehyd gebildet werden, während für den ersteren der Formaldehyd nicht erforderlich ist.

β -Methylhydrozimtsäurechlorid. Aus der S. mittels Thionylchlorid. — Isonitrosomethylhydrindon. Begiint bei raschem Erhitzen bei 100—105° zu sintern und ist

bei 115—118° größtenteils geschmolzen; beginnt bei sehr langsamem Erhitzen bei 132° zu sintern und schmilzt bei 135°. Sein *Benzoylderivat* schmilzt bei 127—128° (statt bei 125°). — *Verbindung* $C_9H_8O_2$. Aus 1 Teil Isonitrosomethylhydrindon, 4—5 Tln. käuflichen Formaldehyd und 33 Tln. konz. HCl. Prismatische Krystalle aus Bzl., schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 170° und 172°; wl. in Bzl. und h. Methylalkohol, zl. in h. W., unl. in PAe. Aus der entfärbten alkal. Lsg. wird durch HCl eine Verb. gefällt, die sich aus A. in Krystallen von F. 220° (Zers.) ausscheidet. — *Verb.* $C_9H_{10}O_2$. Aus der Mutterlauge der Verb. $C_9H_8O_2$. Ganz schwach rötliche Krystalle aus Bzl., F. 119—120°; wl. in h. W., k. Bzl. und k. A., zwl. in \bar{A} , unl. in Lg. — Die Verb. $C_9H_8O_2$ gibt bei der Oxydation mittels Permanganat in alkal. Lsg. Phthalsäure. — *Benzoylverb.* $C_9H_6(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus der alkal. Lsg. der Verb. $C_9H_8O_2$ oder der der Verb. $C_9H_{10}O_2$ mittels Benzoylchlorid. Gelbe Krystalle aus A., F. 110—111°. — Läßt man bei der Darst. des *Isonitroso- α -hydrindons* nach GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2603; C. 97. I. 60) die Temp. auf 70° steigen, so verbessert sich die Ausbeute. — *Verb.* $C_9H_8O_2$. Aus Isonitroso- α -hydrindon, Formaldehydsg. u. konz. HCl. Nadeln aus A., F. 183 bis 184°; wl. in k. Alkalien mit gelber Farbe, ll. in w. Alkalien mit violetter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2925—31. 7/11. [21/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

K. Gorter, *Über Andrographolid*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 151; C. 1911. II. 28.) Bei der Behandlung von Triacetylandrographolid in mit W. gesättigtem \bar{A} . mit Al-Amalgam bildet sich *Diacetyldesoxyandrographolid*, $C_{20}H_{28}O_2$ ($OCO \cdot CH_3$)₂; Nadeln aus A., F. 121°; ll. in \bar{A} , Chlf., Aceton, Bzl., A., Essigäther. Mit Br entsteht das *Dibromid*, Plättchen aus A., F. 168°. Das Dibromid ist ungesättigt; das Desoxyandrographolid enthält demnach mehr als eine Doppelbindung. — *Diacetyltetrahydrodesoxyandrographolid*, $C_{20}H_{32}O_2(OCOCH_3)_2$, erhalten durch Reduktion von Diacetyldesoxyandrographolid in Essigsäure in Ggw. von Platinschwarz; Prismen aus A., F. 90—91°; ll. in A., Bzl., Chlf., CCl_4 , Aceton und PAe. Durch Verseifung mit alkoh. KOH und Erwärmen mit H_2SO_4 wurde das freie *Lacton*, $C_{20}H_{34}O_4$, erhalten; Nadelchen aus verd. A., F. 172—173°; l. in A., Aceton und h. Bzl.; gesättigt gegen $KMnO_4$. Aus dem Verhalten gegen Na-Amalgam usw. folgt, daß die eine OH-Gruppe des *Andrographolids* tertiären Charakter hat. Der Vf. versuchte, die OH-Gruppe in Form von W. abzuspalten. Bei der Behandlung mit konz. Ameisensäure erhielt der Vf. eine kristallisierte *Verb.*, F. 215°; die Verb. ist jedoch nicht durch Wasserabspaltung aus dem Andrographolid entstanden; sie bildet kein Acetylderivat; durch Addition von W. erhält man eine Verb., F. 215° unter Zers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 239—43. [16/4.] La Haye.) SCHÖNFELD.

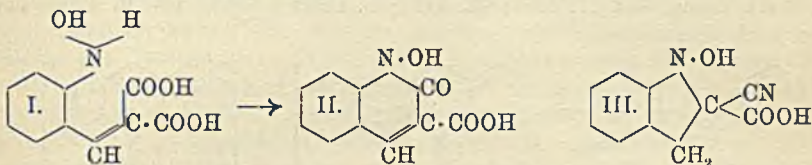
L. Alessandri, *Über die Darstellung des Pyrrolaldehyds*. Vorläufige Mitteilung. Den zuerst von BAMBERGER und DJIERDJAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 536; C. 1900. I. 669) aus Pyrrol, Chlf. und KOH erhaltenen α -Pyrrolaldehyd (I.) hat Vf. durch Einw. von Ameisensäureisoamylester auf Pyrrol in \bar{A} . bei Ggw. von Na und Zerlegung der entstehenden Na-Verb. durch CO_2 dargestellt. Der Aldehyd entsteht auch durch Einw. von Ameisensäureisoamylester auf das aus Pyrrol und C_2H_5MgJ sich bildende Pyrrylmagnesiumjodid (II.).



Zur Charakteristik des α -Pyrrolaldehyds eignet sich das *Azin*, $C_4H_4N \cdot CH$:

N·N:HC·C₄H₄N, gelbe Nadeln aus Bzl., F. ca. 170°, zwl. in Bzl., swl. in W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 65—70. 2/8. [26/7.] Florenz. Pharmaz.-chem. Inst. d. Hochschule.) PRAGER.

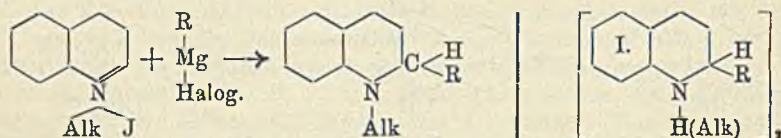
Gustav Heller und Paul Wunderlich, *Über N-Oxycarbostrylcarbonsäure*. (Vgl. S. 330.) Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert o-Nitrobenzalinalonsäure N-Oxycarbostrylcarbonsäure; hierbei ist Hydroxylaminobenzalinalonsäure als Zwischenprod. anzusehen (I → II). In dieser Substanz wird die N-Oxygruppe bei der Titration mit Alkali vollkommen angezeigt. Die Verb. verhält sich in dieser Hinsicht wie eine zweibasische S.; gleichzeitig löst sie sich aber auch in rauchender HCl und scheidet sich auf Zusatz von W. wieder ab. Die alkal. Lsg. ist lebhaft gelb; wahrscheinlich ist die Ähnlichkeit der Substanz mit den Chinonoximen maßgebend; gewisse metallgebeizte Baumwollstreifen werden ziemlich lebhaft angefärbt. Da das Anilid keine Beizwrkg. zeigt, dürfte hierbei die Carboxylgruppe mit wirksam sein. Obwohl unl. in W., ist das Anilid noch deutlich sauer und löst sich in Alkali ebenfalls gelb. CO₂ läßt sich aus der S. nicht glatt abspalten, da beim Schmelzen Dunkelfärbung eintritt. Beim Erhitzen mit W. wird Carbostryl gebildet.



α-Cyan-α-carboxy-N-oxydihydroindol (III) liefert beim Lösen in h., verd. HCl ein salzsaures Salz, C₁₀H₉O₂N₂Cl; Nadeln, dissoziiert mit W. unter Gelbfärbung. — *o-Nitrobenzalinalonsäure*, nach STUART mit einer geringen Abänderung gewonnen, liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eg. + W. *N-Oxycarbostrylcarbonsäure*, C₁₀H₇O₄N; wird gereinigt durch Krystallisieren aus h. W. (ca. 200 Tle.) + etwas Essigsäure, oder aus A. (35 Tle.); nahezu farblose Nadeln; schm. bei 259 bis 260° unter Dunkelfärbung und Gasentw.; wl. in Bzl., A., Lg.; ll. in h. Eg. Wird sowohl von Sodalg. und Na-Acetat, als auch allmählich von rauchender HCl aufgenommen und krystallisiert auf Zusatz von W. wieder aus. FeCl₃ gibt in W. + A. dunkelrote Färbung. Auf Baumwolle werden Fe- und Ti-Beizen lebhaft rotbraun angefärbt. Die alkal. Lsg. gibt mit KMnO₄ o-Nitrobenzoesäure neben o-Azoxybenzoesäure. — Na-Salz der Oxycarbostrylcarbonsäure, C₁₀H₆O₄N·Na, durch CO₂ aus der verd. alkal. Lsg.; schwach gelbe Blättchen aus 2 Tln. h. W. — Ag-Salz, aus der S. und Ag-Acetat; goldgelb, krystallinisch. — Beim Erhitzen der N-Oxysäure mit NH₃·FeSO₄ in W. entsteht *Carbostrylcarbonsäure*; Krystalle aus A. — *N-Oxycarbostrylcarbonsäureanilid*, C₁₃H₁₁O₂N₂; man verwandelt die S. durch Erhitzen mit Thionylchlorid in das Chlorid und behandelt dieses in Bzl. mit Anilin; Krystalle aus A.; F. 264—265°; l. in h. Eg., Chlf., A.; unl. in Ä. + W. FeCl₃ färbt in A. intensiv rot; l. in Alkali (gelb); CO₂ scheidet wieder ab. — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die N-Oxysäure in Sodalg. erhält man *N-Methoxycarbostrylcarbonsäure*, C₁₁H₉O₄N; farblose Nadeln; F. 202—203°; ll. in Chlf., A., Eg.; wl. in Ä.; löst sich farblos in Alkali. — *N-Acetyloxycarbostrylcarbonsäure*, aus N-Oxysäure in essigsaurer Lsg. durch Acetanhydrid; lange Nadeln aus h. A.; F. 202°. — Wird N-Oxycarbostrylcarbonsäure in W. + wenig H₂SO₄ 5 Stdn. im Rohr auf 260—270° erhitzt, so entsteht *Carbostryl*, C₆H₇ON; Krystalle aus h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2889—93. 7/11. [26/10.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) JOST.

Gustav Heller, *Über Dihydrochinaldinbasen. II.* Die Reihe der Dihydrochinaldinbasen, welche durch Reduktion von Chinaldin und Homologen mit Zink und HCl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2106; C. 1911. II. 875) entstehen und sämtlich bimolekular sind, läßt sich dadurch erweitern, daß man die Chloralkylate der Basen mit H behandelt. Auch in Ggw. von NaCl geben die Jodalkylate selten reine und halogenfreie Prodd.; man ist in der Regel gezwungen, die Pseudobase auszufällen und in HCl zu lösen. Eine der gebildeten Hydroverb., die durch Abspaltung von Halogen und Addition eines H-Atoms entstanden ist, krystallisiert meist. Die Substanzen sind bimolekular, schwach basisch, nicht leicht oxydierbar; von Reduktionsmitteln werden sie nicht angegriffen. — Sauerstoffhaltige Basen, wie *Carbostyryl* und α -*Oxylepidin*, sowie Carbonsäuren, wie *Chinaldinsäure* und α -*Methylcinchoninsäure*, werden von Zinkstaub und HCl nicht verändert; ebenso wenig Isochinolin. Da die bimolekularen N-Alkyldihydrobasen sich genau so verhalten wie die nicht alkylierten Substanzen, ist anzunehmen, daß diese sekundärer Natur sind, wofür auch die Nichtadditionsfähigkeit von Jodmethyl spricht. Mit HNO₃ entstehen anscheinend Nitrosobasen.

Entscheidend für die Formulierung der bimolekularen Dihydrochinaldinbasen war ihr Zusammenhang mit den monomolekularen Dihydrochinolinbasen von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4666; 42. 1101; C. 1905. I. 382). Die B. dieser Verb. erfolgt nach dem Schema:



Bei der Reduktion des Jodmethylats des α -Phenylchinolins entsteht neben amorphem N-Methyl- α -phenyldihydrochinolin in geringer Menge N-Methyl- α -phenyltetrahydrochinolin, welches mit der von FREUND durch Reduktion seines Dihydrokörpers erhaltenen Substanz identisch ist. Schon früher war beobachtet worden, daß bei der Reduktion der Chinaldinbasen fast stets etwas Tetrahydroverb. sich bildet. Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß die bimolekularen Dihydroverb. so entstehen, daß zuerst monomolekulare Dihydroverb. gebildet wird, wogegen ein kleiner Teil in die Tetrahydroverb. übergeht. Diese ist als solche beständig, während die Hauptmenge eine Polymerisation erleidet, die teils krystallisierte bimolekulare Substanzen liefert, teils amorphe Prodd. Dann sollten sich aber auch die FREUNDschen Substanzen unter den gewählten Bedingungen in dieselben Kondensationsprodd. umwandeln lassen, was tatsächlich der Fall ist. Somit werden also die primär entstehenden monomolekularen Dihydrobasen durch den nascierenden H zu bimolekularen Verb. katalysiert. Diese Wrkg. scheint neu zu sein; sie kommt dem molekularen H u. dem Ion nicht zu. Hiernach sind die bimolekularen Dihydrochinaldinbasen gemäß (I.) zu formulieren.

Experimentelles. (Mit L. Bub und Max Kopetzki.) *Bimol. N-Methyldihydrochinaldin*, (C₁₁H₁₃N)₂, man fällt aus Chinaldinjodmethylat mit NaOH die Pseudobase, löst in HCl und erhitzt mit überschüssigem Zinkstaub; Krystalle aus h. Eg., A. oder Lg.; F. 179–180°; ll. in Aceton, Ä., Bzl., Chlf., weniger ll. in h. Eg., A., Lg. Auch bei der Reduktion des Jodmethylats in HCl-Lsg. entsteht das N-Methyldihydrochinaldin, ist aber nicht leicht rein und halogenfrei zu erhalten. In HCl-Lsg. entsteht durch NaNO₂ Gelbfärbung; bei Zugabe von W. bleibt die Lsg. klar, wird aber durch essigsäures Na rot und scheidet dunkle Flocken ab, die sich in verd. HCl wieder lösen. — *Bimol. N-Äthyldihydrochinaldin*, (C₁₂H₁₅N)₂, man verwandelt Chinaldinjodäthylat (aus Chinaldin und C₂H₅J; Krystalle aus A.)

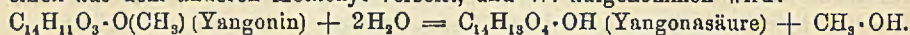
in die Pseudobase und erhitzt deren Lsg. in HCl mit überschüssigem Zinkstaub; Nadeln aus absol. A.; F. 186—187°. Entspricht in Löslichkeit und im Verhalten gegen HNO₃ der Methylverb. — *Bimol. N-Propyldihydrochinaldin*, (C₁₃H₁₇N)₂, analog dem Homologen gewonnen aus Chinoldinjodpropylat (F. 166—167°); kurze Nadeln aus A., vierseitige Prismen aus Lg.; F. 187°. — *Bimol. N-Methyl-2,4-dimethyldihydrochinolin*, aus dem Jodmethylat des 2,4-Dimethylchinolins (F. 226°); Nadeln; F. 252°.

Bimol. Dihydro-2,4-dimethylchinolin, (C₁₁H₁₃N)₂, durch Erhitzen von 2,4-Dimethylchinolin in HCl mit Zinkstaub, Krystalle; F. 170°; ll. Sehr schwach basisch; die mit NaNO₂ versetzte salzsaure Lsg. bleibt auf Zusatz von W. klar u. gibt mit Na-Acetat braungelbe Flocken. Durch Erhitzen in Eg. mit CrO₃ u. W. ergab sich 2,4-Dimethylchinolinchromat. — Durch Reduktion von γ -Chlorchinaldin erhält man zwei schlecht charakterisierte chlorfreie Basen aus α -Phenylchinolin, ein Krystallpulver, welches allmählich bräunlich wird und gegen 170° schm. — *Isochinolin* wird von Zn + HCl nicht angegriffen. — Beziehung der monomolekularen Dihydrochinaldinbasen von FREUND zu den bimol. Dihydrochinaldinbasen. α -Phenylchinolinjodmethylat liefert, mit NaCl, HCl und Zinkstaub erhitzt, *N-Methyl- α -phenyltetrahydrochinolin* (identisch mit der von FREUND beschriebenen Verb.); anthracenartige, schwach bläulich fluoreszierende Blättchen aus A. oder Lg.; F. 102—103°; schwach basisch; löst sich nicht in verd. HCl, leicht in 23%ig. Die Lsg. gibt mit NaNO₂ eine blutrote Färbung; nach dem Verdünnen scheidet Na-Acetat rote Flocken ab. — *N-Methyldihydrochinaldin*, nach FREUND gewonnen, liefert mit HCl und Zinkstaub bei längerem Stehen (zuerst unter Eiskühlung) das oben beschriebene bimol. N-Methyldihydrochinaldin; Krystalle aus Lg.; F. 179—180°. — *N-Äthyldihydrochinaldin*, C₁₅H₁₉O₂N₂, nach FREUND aus Methylmagnesiumjodid und Chinolinjodäthylat in Ä. bei Zers. mit W. und HCl; kristallisiert nicht in der Kälte. Das Pikrat (hellgelbe Körner) liefert beim Zerlegen mit Lauge die Base zurück; es lagert sich schon beim Erhitzen um. — Bleibt die Base mit HCl und Zinkstaub, zunächst unter Eiskühlung, etwa 14 Tage stehen, so erfolgt Umwandlung in das bimol. N-Äthyldihydrochinaldin (s. oben), Krystalle aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2893—2902. 7/11. [26/10.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Jost.

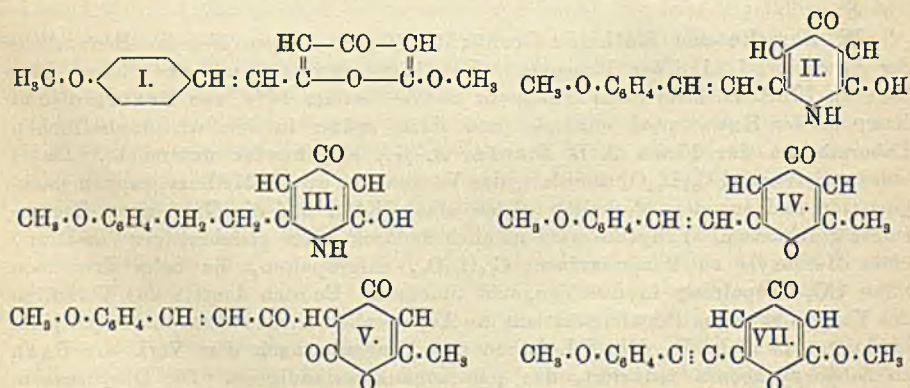
Physiologische Chemie.

W. Borsche und Mathilde Gerhardt, *Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel. I. Über Yangonin*. (Vgl. WINZHEIMER, Arch. der Pharm. 246. 338; C. 1908. II. 888.) Das Yangonin wurde bereits 1874 von NOELTING und KOPP in der Kawawurzel entdeckt und dann später in dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma J. D. RIEDEL, A.-G., eingehender untersucht. Dabei wurde die Formel C₁₅H₁₄O₄ ermittelt, das Vorkommen zweier Methoxygruppen nachgewiesen und aus dem Verhalten gegen alkoh. KOH auf die Ggw. eines Lactonringes geschlossen. Yangonin wird nämlich dadurch unter gleichzeitiger Verseifung eines Methoxyls zu Yangonasäure, C₁₄H₁₄O₅, aufgespalten, die beim Erwärmen unter CO₂-Abspaltung in das Yangonol übergeht. Endlich deutete das Verhalten des Yangonins gegen Permanganat auf die Anwesenheit leicht reduzierbarer Äthylenbindungen in Molekül. Die Vf. haben das Yangonin nach dem Verf. von PAAL zu *Dihydroyangonin* reduziert, das permanganatbeständig ist. Die Dihydroverb. läßt sich unter den gleichen Bedingungen wie das Yangonin zu dem hydrierten Analogon der Yangonasäure, der *Dihydroyangonasäure*, verseifen. Die Isolierung dieser S. gelingt nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln. Werden diese außer acht gelassen, u. wird Dihydroyangonin mit Alkalilauge bis zum Verschwinden

der Substanz erwärmt, so erhält man *p*-Methoxydihydrozimtsäuremethylketon (*Anisylacetone*) und *p*-Methoxydihydrozimtsäure. Yangonin liefert bei gleicher Behandlung *p*-Methoxyzimtsäure und *Anisaldehyd*, der durch weiteren Abbau von Anisylacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entsteht. Anisylacetone besitzt die Bruttoformel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Yangonasäure ist $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Letztere kann also aus ersterem aufgebaut werden, indem man ihm die Gruppe $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ einfügt, bzw. Wasserstoff durch $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ersetzt. Sie ist vermutlich γ -*p*-Methoxycinnamoylacetessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die Beziehungen zwischen Yangonasäure und Yangonin sind durch die Tatsache gegeben, daß bei der B. der einen aus dem anderen Methoxyl verseift, und W. aufgenommen wird:



Demnach ist das Yangonin ein Anhydrid (I) des Yangonasäuremethylesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$; und ein Derivat des γ -Pyrons (α -Methoxy- α' -*p*-methoxystyryl- γ -pyron). Als solches muß es sich bei der Aufspaltung mit Alkali anderen γ -Pyronen, z. B. dem α, α' -Dimethyl- γ -pyron analog verhalten, es muß mit SS. Oxoniumsalze liefern und bei der Einw. von NH_3 in ein γ -Pyridon übergehen. Diese Folgerungen aus der Yangoninformel werden durch das Experiment bestätigt. α, α' -Dimethyl- γ pyron lagert beim Stehen mit Alkalilauge W. unter B. von *s*-Diacetylacetone an, das dann entweder in Acetylacetone und Essigsäure oder in Aceton und Acetessigsäure zerfällt. Die alkal. Hydrolyse des Yangonins muß demnach über die Yangonasäure einerseits *p*-Methoxyzimtsäure und Acetessigsäure, andererseits Anisylacetone (bzw. Anisaldehyd u. Aceton) und Malonsäure liefern, und die des Dihydroyangonin in analoger Weise über die Dihydroyangonasäure zu *p*-Methoxydihydrozimtsäure und Acetessigsäure, sowie zu Anisylacetone und Malonsäure führen. Der von diesem Gesichtspunkt aus beim Dihydroyangonin durchgeführte Vers. gibt neben den oben erwähnten Abbauprodukten: *p*-Methoxydihydrozimtsäure und Anisylacetone, auch Acetessigsäure, bzw. Aceton und Malonsäure. Die Darst. von Oxoniumsalzen des Yangonins ist sehr erleichtert durch die geringe Additionsfähigkeit seiner Äthylenbindung, die u. a. auch in der Labilität des Yangonindibromids zum Ausdruck kommt. Bei der Einw. von NH_3 auf Yangonin entsteht in wenig befriedigender Ausbeute α -*p*-Methoxystyryl- α', γ -dioxypyridin (II.). Auf seine eingehende Unters., sowie auf die Aufklärung der Rk. zwischen Dihydroyangonin und NH_3 , bei der neben α, ω, p -Methoxyphenyläthyl- α, γ -dioxypyridin (III.) und den Abbauprodukten, die Dihydroyangonin bei der alkal.

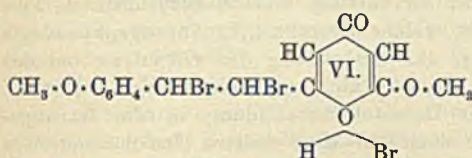


Hydrolyse liefert, noch ein stickstoffreicheres Pyridinderivat zu entstehen scheint, wird verzichtet. — Um eine Verb. vom Yangonintypus (α -Methyl- α', p -methoxystyryl- γ -pyron, IV.) zu synthetisieren, haben die Vf. die Dehydracetsäure mit

Anisaldehyd zu *Anisaldehydracetsäure* (V.) kondensiert. Letztere gibt aber beim Erhitzen mit HCl (vgl. FEIST, LIEBIGS Ann. 257. 272; C. 90. II. 47) nicht das gesuchte Pyron, sondern verharzt vollständig.

Das *Yangonin* (I.) wird aus den Rückständen der Kawaharzbereitung durch Ausziehen mit sd. Aceton gewonnen. Das aus der Lsg. sich ausscheidende Rohprod. liefert beim Umkrystallisieren aus Essigester und dann aus Eg. das bei 154° schm. Yangonin. Aus den Mutterlaugen des Rohyangonins erhält man durch Einengen das Methysticin. Beim Erwärmen mit wss.-alkoh. KOH auf dem Wasserbade wird das Yangonin unter B. von *Anisaldehyd* u. *p-Methoxyzimtsäure* gespalten. — *Anisaldehyd*. *Semicarbazon*, $C_8H_8O:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus absol. A., F. 209°. — *Phenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_8H_8O:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Aldehyd und Phenylcarbaminsäurehydrazid. Gelbliche Nadeln aus A., F. 175—177°. — *Yangoninchlorhydratdoppelverbindungen*. *FeCl₃-Verb.*, $2C_{15}H_{14}O_4, HCl, FeCl_3$. Beim Fällen einer mit HCl gesättigten Eg.-Lsg. von Yangonin mit $FeCl_3$. Stablblau schimmernde Nadeln, F. 151° (Zers.). — *AuCl₃-Verb.*, $2C_{15}H_{14}O_4, HCl, AuCl_3$. Gelbrote Nadeln, zers. sich bei 154°. — *PtCl₄-Verb.*, $2C_{15}H_{14}O_4, H_2PtCl_6 + C_2H_4O_2$.

Orangefarbene Krystalle, F. 168 bis 169°. — Bei der Einw. von Br auf Yangonin in Chlf. wird ein grünlichgelbes, bei 164—165° (Zers.) schm. Pulver erhalten, dessen Analysen annähernd auf ein *Yangonindibromidbromhydrat*, $C_{15}H_{15}O_4Br_3$



(VI.), stimmen. — *Monobromyangonin*, $C_{15}H_{15}O_4Br$. Beim Umkrystallisieren des Bromhydrats aus A. neben einem Isomeren. Gelbe Blätter, F. 186—188° (Zers.). — *Isomeres Monobromyangonin*, $C_{15}H_{15}O_4Br$. Gelbe, bei 175—176° schm. Blättchen aus A. — Beim Kochen des obigen Bromhydrats mit Pyridin wird eine Verb. erhalten, die aus A. in gelben Nadeln oder Blättchen kristallisiert, bei 276—277° schm. und vielleicht das Raumisomere des Yangonins oder das ihm zugeordnete Acetylen (VII.) ist. — *α -p-Methoxystyryl- α' , γ -dioxyppyridin* (II.). Beim Erhitzen von Yangonin mit konz. wss. NH_3 im Rohr auf 150°. Bräunlichgelbe Rhomben aus Eg., beginnt sich im Schwefelsäurebade zu zers., ist aber bis 330° noch nicht wirklich geschmolzen. — *Dihydroyangonin*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2O_2 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Yangonin in Eg. mittels H in Ggw. vom kolloidalen Pd, das in W. aufgeschlämmt ist. Weiße Nadeln aus A., F. 106—107°. — *Dihydroyangonasäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Dihydroyangonin mittels A. + KOH von 40° Bé. bei 65°. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 76—77°; zers. sich einige Grade höher. — K-Salz. Blättchen, ll. in W. — Erwärmt man Dihydroyangonin mit wss.-alkoh. KOH auf dem Wasserbade, bis zur erfolgten Lsg., so erhält man *Anisylaceton* u. *p-Methoxydihydrozimtsäure*. — *Anisylacetonsemicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$. Nadeln, F. 173°. — *p-Methoxydihydrozimtsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$. Weiße Krystallmasse, F. 104—105°; Kp.₁₅ 192—194°. — *Amid*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. des Chlorids, das aus der Methoxydihydrozimtsäure und PCl_5 entsteht. Blättchen aus sehr verd. A., F. 125—126°. — *Anilid*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Aus dem Säurechlorid in Ä. mittels Anilin. Blättchen und Nadeln, F. 129—130°. — Beim Erhitzen von Dihydroyangonin mit konz. wss. NH_3 entstehen Anisylaceton, *p-Methoxydihydrozimtsäure*, bzw. ihr Amid, *α , ω -p-Methoxyphenyläthyl- α' , γ -dioxyppyridin* und eine Verb., die aus A. in Nadeln vom F. 235° kristallisiert und ein noch nicht ganz einheitliches *α , ω -p-Methoxyphenyläthylaminooxyppyridin* zu sein scheint. — *α , ω -p-Methoxyphenyläthyl- α' , γ -dioxyppyridin* (III.). Blätter aus Essigsäure, F. etwa 330°. Scheint nicht ganz rein gewesen zu sein. — *Anisaldehydracetsäure* (V.). Aus Dehydracetsäure und Anisaldehyd in wss.-alkoh. NaOH. Iri-

sierende Blättchen oder orangefarbene Platten von rhombischer Begrenzung, F. 203 bis 204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2902—18. 7/11. [26/12.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

F. Langenskiöld, *Über die Widerstandsfähigkeit lebender Gewebe gegen die Fermente der Eiweißspaltung*. Es wird ein kurzer Überblick über die Theorien zur Erklärung der Widerstandsfähigkeit speziell des Magens gegen den Magensaft gegeben und zum Schluß darauf hingewiesen, daß die von MATTHES und vom Vf. beobachtete Tatsache nämlich, daß die Anwesenheit von Peptonen in der Darm-schleimhaut deren Widerstandsfähigkeit gegen den Magensaft wesentlich erhöht, einen Weg zur Lösung dieses Problems bilden könne. (Die Naturwissenschaften 2. 883—87. 18/9. Helsingfors.)
PFLÜCKE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Mohr, *Die Wärmeentwicklung bei der Gärung und bei enzymatischen Vorgängen. I. Gärwärme*. Die Grundlagen, welche RUBNER („Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei alkoholischer Gärung“) zur Berechnung der Gärwärme bei der Vergärung von 1 g Rohrzucker benutzt hat, sind nicht ganz einwandfrei. Der Vf. wendet sich gegen die Aufnahme der Bernsteinsäurebildung in die Gärungsgleichung, da die S. aus Glutaminsäure entsteht. Eine weitere Unsicherheit liegt in den von RUBNER für die Glycerinbildung angenommenen Werten. Ferner ist die Lösungswärme der zu Beginn der Gärung von der Gärungsflüssigkeit absorbierten CO_2 in den RUBNERSchen Rechnungen nicht berücksichtigt. Zur Erlangung absolut genauer Zahlenwerte kann infolgedessen die *Mikrocalorimetermethode* nicht verwendet werden; sie leistet aber sehr wertvolle Dienste, wenn man nur vergleichende Werte erzielen will, oder wenn es sich um einfache Rkk., z. B. Enzymreaktionen handelt, bei denen keine unkontrollierbare Nebenrkk. verlaufen. — Angeregt durch die RUBNERSche Veröffentlichung hat der Verf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, die die *Messung der Gärwärme* und der *Wärmentw. bei Enzymreaktionen* zum Gegenstand hatten. Als Calorimeter benutzte der Verf. WEINHOLDSche Gefäße von 1 Liter Inhalt mit einfachem Vakuummantel. Zur Abschwächung der Strahlenbeeinflussung wurden Gefäße mit äußerer und innerer Versilberung angewandt. Statt eines Thermostaten wurde eine starkwandige Holzkiste mit Sägespänefüllung benutzt. Die Gärverss. wurden z. T. mit Zuckerlsgg., z. T. mit Würzen vorgenommen, als Hefen dienten Brauerei- und Brennereihefen. Bei der Vergärung von *Saccharose* mit Brennereihefe zeigte es sich, daß zu Beginn der Gärung die stärkste Wärmeentw. stattfindet, sie nimmt dann dauernd ab, um schließlich ziemlich gleichförmig zu werden (vgl. Tabellen im Original). Die starke anfängliche Wärmeentw. ist nicht allein der Tätigkeit der vorgebildeten Zymase zuzuschreiben (vgl. RUBNER lc.); an dieser Wärmeentw. beteiligt sich auch die Invertase, da die Inversionswärme ausschließlich in der ersten Phase der Gärung zur Entw. kommt. Daß die beobachtete anfängliche Wärmeentw. nicht der zugesetzten Zuckermenge proportional ist, ergibt sich aus der Messung der bei der Gärung entstehenden CO_2 . Die beobachteten Unterschiede im Verhältnis Wärmeentw. zu CO_2 -Bdg. zeigen, wie bedeutend der Anteil von nicht zur eigentlichen Gärung gehörenden Vorgängen an der Wärmeentw. ist. Durch Umrechnung des beobachteten Temperaturzuwachses in Wärmemengen berechnete der Vf. für 1 g Rohrzucker eine Gärwärme von 133 g-calorien, wenn man die Gärungsgleichung: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zugrunde legt; für die RUBNERSche Gärungsgleichung berechnet sich eine Gärungswärme von 128 g-cal. (RUBNER hat 149,5 cal.

gefunden). Die Messungen sind nach erfolgter Inversionen des Rohrzuckers gesehen. — Die Unterschiede zwischen Gärungen, die bei *Ggw.* bzw. *Abwesenheit von radioaktiven Stoffen* (Thorium X), vorgenommen wurden, waren nicht wesentlich; es wurde eine geringe verzögernde Wrkg. der radioaktiven Substanz auf die Gärung festgestellt. Bei einem Gärvers. mit *Invertzucker* wurde beobachtet, daß dem Temperaturanstieg infolge der einsetzenden Gärung eine, wenn auch sehr unbedeutende Temperaturerniedrigung vorausgeht; es spielt sich also zu Beginn der Gärung ein endothermer Vorgang ab. Nach einer ziemlich gleichmäßigen anfänglichen Gärung ist die Lebhaftigkeit der Gärung nach 2—3 Stdn. merklich gestiegen; diese Steigerung hielt jedoch nur kurze Zeit an. — Ein Gärvers. mit *Traubenzucker* zeigte fast völlige Übereinstimmung mit der Invertzuckergärung. — An *Wärmen* angestellte Gärverss. ergaben folgendes: Die zu Beginn der Verss. entwickelten Wärmemengen waren beträchtlich geringer als bei der Rohrzuckergärung. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Wärmeentw. bei der Maltosespaltung wesentlich geringer ist, als bei der Inversion des Rohrzuckers. Für 1 g *Maltose* berechnet sich aus den Verss. die Gärwärme: 134 cal. — Weitere Verss. hatten die Unterss. des Einflusses der Hefenmenge auf den Verlauf der Gärung und der Gärleistungen verschiedener Hefenrassen zum Gegenstand. (Wechschr. f. Brauerei 31. 394—400. 10/10. 412—17. 17/10. Inst. für Gärungsgewerbe. Berlin.)

SCHÖNFELD.

C. Neuberg und Joh. Kerb, *Zur Frage der Bildung von Acetaldehyd bei Hefegärungen*. Nach BUCHNER, LANGHELD, SKRAUP (S. 581) entsteht Acetaldehyd höchstwahrscheinlich erst sekundär aus bereits gebildetem Äthylalkohol durch Oxydation mittels Luft, vermutlich unter der Einw. von katalytisch wirkenden Substanzen oder Oxydasen der Hefe. Der gleichen Erkenntnis hatten Vf. bereits früher mehrfach Ausdruck gegeben. Auch von TRILLAT, SAUTON (C. r. d. l'Acad. des sciences 1908) war die oxydative B. von Acetaldehyd bei der Digestion von lebender Hefe mit A. beobachtet. Vf. können der Ansicht nicht beipflichten, daß negative Resultate bei H-, bzw. N-Durchleitung durch gärenden Lebedewsaft unbedingt gegen eine Herkunft von Aldehyd aus Eiweißkörpern u. dergl. sprechen. Schon früher wurde festgestellt, daß bei der üblichen Art der Autolyse frischer Hefen Acetaldehyd auftritt. Da die n. Gärungen im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Selbstverdauung in einem CO₂-Strom verlaufen, haben Vf. Autolysen mit und ohne besondere Zusätze in CO₂-Atmosphäre angestellt und aufgearbeitet (vgl. das Orig.). Bei diesen streng anaerob ausgeführten Hefeverss. tritt Acetaldehyd auf; von einer sek. B. durch Luftoxydation kann keine Rede sein. Die Hefen enthielten im frischen Zustande keinen Aldehyd; beim Lagern, selbst in verschlossenen Blechbüchsen, bildet sich dieser. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2730—32. 24/10. [7/10.] Berlin-Dahlem. Ch. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) JOST.

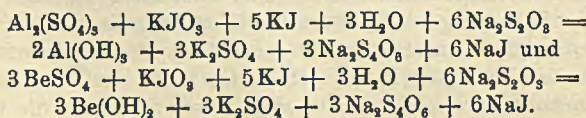
Costantino Gorini, *Einfluß der Temperatur auf die Mikroflora des Heus. Milchheu und Butterheu*. Vf. faßt eine Reihe früherer Arbeiten über diesen Gegenstand zusammen, die sich mit dem Einfluß der Temp. der Fermentation auf die Art der im Heu sich ausbildenden Mikroflora beschäftigen. Je nachdem diese Temp. unterhalb 50° oder um 60° herum liegt, kann man zwei Arten von Heu, Milchheu und Butterheu, unterscheiden, die auch durch die Art der in ihnen vorherrschenden Mikroflora scharf voneinander getrennt sind. Dabei ist natürlich abzusehen von den schlecht fermentierten oder anormalen Heuen. Die Mikroflora steht in strenger Beziehung zu der Fermentationstemp., liegt diese um 50° herum, so überwiegen die Milchfermente, um 60° herum die Butterfermente. Der größere Teil des gewöhnlich erzeugten Heues gehört der Reihe der Butterheue an und ist infolgedessen sowohl für die Ernährung des Tieres sowie für die Gesundheit der

Milch und der daraus hergestellten Prodd. wenig günstig. Um Milchheu zu erhalten ist vor allem Dingen eine sorgfältige Lagerung des Heues bei der Fermentation nötig, welche einerseits gestattet, die Luft zum größten Teil fernzuhalten, andererseits aber auch eine Mäßigung der Temp. ermöglicht, so daß diese nirgends 50° übersteigt. Aus diesen Gründen empfiehlt Vf. eine ständige bakteriologische Kontrolle auch der Futtermittel, um über die Sauberkeit der Milch und ihre Eignung zur Käsebereitung ein Urteil fällen zu können. Schlecht fermentierte Heue enthalten eine Mikroflora, welche der Gesundheit des Tieres, der Qualität der Milch und ihrer Eignung zu Käsebereitung schädlich ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 23. I. 984—88. 21/6. [6/6.] Mailand. Bakteriolog. Lab. der Hochschule für Agrikultur.) CZENSNY.

R. Lieske, *Kohlenstoffautotrophe Bakterien*. Vf. berichtet über das Vorkommen und die Entwicklungsbedingungen autotropher Bakterien, z. B. solcher, welche fähig sind, NH_3 zu HNO_2 , HNO_2 zu HNO_3 , H_2 zu H_2O zu oxydieren, ferner solcher, welche Methan und CO oxydieren, welche Eisenoxydul u. Manganoxydul zu Oxyd, sowie S und gewisse Schwefelverb. zu H_2SO_4 oxydieren und sich auf diese Weise die zur Assimilation der CO_2 notwendige Energie verschaffen. (Die Naturwissenschaften 2. 914—18. 2/10. Heidelberg.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

W. Iwanow, *Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Thiosulfat und Sulfid in Gegenwart von Aluminium und Beryllium*. (Vgl. BODNÁR, Chem.-Ztg. 38. 146; C. 1914. I. 1115.) Die Methode von BODNÁR ist ungenau und eignet sich nur zur Best. sehr kleiner Thiosulfatmengen. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode zur gleichzeitigen Best. von Thiosulfat und Sulfid beruht auf der ungleichen Oxydationsfähigkeit von Thiosulfat und Sulfid. Vers., die Lsgg. der beiden Salze mit J zu titrieren, und in einer anderen Portion nach Erhitzen und Durchleiten von Luft das Thiosulfat zu titrieren, führten nicht zum Ziele. Es stellte sich nämlich heraus, daß Zugabe kleiner Thiosulfatmengen die Oxydation von Sulfiden außerordentlich verzögert. Der Vf. wählte deshalb das Gemisch von KJO_3 u. KJ . Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KJO}_3 + 5\text{KJ} = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{NaJ}$. Diese Rk. findet auch beim Verreiben von festem Na_2SO_3 mit festem KJO_3 u. KJ statt; Thiosulfat reagiert nicht in festem Zustande. Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt; 5—10 g Substanz werden in W. gel., mit Soda neutralisiert und auf 500 ccm verd. Je 20 ccm werden im Erlenmeyerkolben auf 100 verd. Durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. u. Stärke wird der Gehalt an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ bestimmt. In den zweiten Kolben gibt man 10 KJO_3 (3:100) + 10 KJ (1:10), schüttelt durch und läßt 17 Stdn. stehen. Darauf wird mit J titriert und so der Thiosulfatgehalt festgestellt. Enthält jedoch die Lsg. weniger als 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (was durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Lsg. mit $\text{KJO}_3 + \text{KJ}$ festgestellt wird), so empfiehlt es sich, die Best. nach BODNÁR auszuführen. Fehlergrenze: $\frac{1}{4}$ —1%; Fehlergrenze der BODNÁRSchen Methode: bis zu 7% S. — Die große Beständigkeit des Thiosulfats gegen $\text{KJO}_3 + \text{KJ}$ veranlaßt den Vf., das Thiosulfat zur volumetrischen Best. von Al und Be zu verwenden. Die Rkk. werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Eine Substanzmenge, entsprechend 1,5 g Al_2O_3 wird in 500 g W. gelöst, 10 ccm werden auf 100 verd., mit $10\text{KJO}_3 + 10\text{KJ} + 40$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt; nach Schütteln wird 5 Min. gekocht. Nach Erkalten wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 419—27. 23/5. St. Petersburg. Zentrallab. der TENTELEWSCHEN Chem. Fabr.)
SCHÖNFELD.

Walter Holle, *Der Einfluß der Temperatur beim Ausschütteln von Thomasmehlen mit Citronensäure*. Um den Einfluß der Temp. auf dem Lösungsvorgang bei der Analyse von Thomasmehl festzustellen, wurden Verss. angestellt, welche zeigten, daß die Temp. tatsächlich eine große Rolle spielt. Eine Abweichung von der vorgeschriebenen Temp. läßt sich vermeiden, indem man bei 16° ansetzt und dann von selbst eine Mitteltemp. von $17,5^\circ$ erreicht. (Chem.-Ztg. 38. 1155. 27/10. Agrikulturchem. Kontrollstation der Landwirtschaftskammer f. die Prov. Sachsen, Halle.)
JUNG.

E. P. Häussler, *Die quantitative Bestimmung der Weinsäure in Getränken und besonders in Weinen*. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 542—61. 31/7. — C. 1914. II. 1250.)
JUNG.

G. Bümning, *Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter nach F. König und K. Kropat*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 29. 226; Arch. der Pharm. 252. 76; C. 1914. I. 1528. 2122). Vf. hat das von F. KÖNIG vorgeschlagene Schnellverf. zur gewichtsanalytischen Butterfettbest. nachgeprüft und gefunden, daß der Zusatz von NH_3 unterbleiben muß, weil er bei Butterproben, welche freie Fettsäuren enthalten, letztere bindet und so einen zu niedrigen Fettgehalt vortäuscht. Aber auch dann, wenn das NH_3 fortgelassen wird, ist das Verf. von F. KÖNIG nach Ansicht des Vfs. nicht empfehlenswert, weil die vorgeschriebene Menge von 1 g Butter zu klein ist, größere Mengen aber schwer zu trocknen sind. Das Verf. der indirekten Fettbest. sei beizubehalten. (Apoth.-Ztg. 29. 878. 28/10. Bonn.) DÜSTERBEHN.

G. Ellrodt, *Bestimmung des Diastasegehaltes der vergorenen Maische*. Die Unters. wird folgendermaßen ausgeführt: Man gibt 3 ccm einer 1%igen Stärkelösung in ein Glasstöpselglas, fügt 1 ccm klares Maischfiltrat hinzu und hängt das Fläschchen 1 Stde. in die in der Nachgärung befindliche Maische oder in die dem Reifezustand nahe Hefenmaische. Darauf fügt man einige Tropfen einer wss., möglichst hellen Jodjodkaliumlsg. hinzu bis zur deutlichen Färbung. Nimmt die Fl. die Farbe der Jodlsg. an, so ist genügend Diastase vorhanden. Färbt sie sich rot, so reicht die Diastasemenge für die zu verarbeitende Kartoffel- oder Getreidemenge nicht aus. Färbt sie sich violett oder blau, so herrscht vollkommener Diastasemangel in der Maische. Die erforderlichen Apparate können von der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe bezogen werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 37. 239 und 245. 23/4.)
SCHÖNFELD.

Johanne Christiansen, *Über den Nachweis der Salzsäure in der Medizin*. Entgegen KRUMMACHER (vgl. Ztschr. f. Biologie 63. 275; C. 1914. I. 1227) hält Vf. daran fest, daß die *Günzburgsche Rk.* eine Rk. für genügend konzentrationsfähige SS. ist und in weitem Umfang unabhängig von der H-Ionenkonzentration fungiert. (Ztschr. f. Biologie 64. 549—53. 13/10. [14/6.] Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathol.)
RONA.

O. Krummacher, *Über den Nachweis der Salzsäure in der Medizin*. 2. Abhandlung. (Entgegnung an J. Christiansen.) Die Darlegungen von CHRISTIANSEN können die Überlegungen des Vfs. nicht entkräften. (Ztschr. f. Biologie 64. 554 bis 558. 13/10. Münster i. W. Physiolog. Inst.)
RONA.

A. Beil, *Zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen*. Polemik mit KERTESS (vgl. S. 958). Bei der Methode von KERTESS handelt es sich nur um die Best. der Schabfestigkeit. (Färber-Ztg. 25. 374—76. 1/10.) SCHÖNFELD.

Technische Chemie.

Lassar-Cohn, *Zur Frage der Verwertung der Abwässer der Sulfitcellulosefabriken*. In Ergänzung früher gemachter Mitteilungen (vgl. Chem.-Ztg. 32. 980; C. 1908. II. 1545) berichtet der Vf. über weitere Erfahrungen bezüglich Beseitigung der Ablauge von Sulfitcellulosefabriken. Die *Aufnahme* derselben in die *Schwemmkanalisation* der Stadt Königsberg und Verwendung dieses Mischwassers als Rieselwasser hat sich gut bewährt. Dies führt der Vf. auf die gewaltigen Mengen organischer stickstofffreier Substanz zurück, die durch Zusatz der Ablauge zu den Rieselwässern auf die Felder gelangt, und die gerade so wirkt, wie wenn mit den Pflanzennährstoffen des städtischen Schmutzwassers noch Stallmist auf das Rieselland käme (Anregung der Bacillentätigkeit). Verbessern wirkt auch der in der Ablauge in wassergelöster Form vorhandene Schwefel auf die Düngetätigkeit des Mischwassers. Das *Ablassen* der Ablaugen ins *Frische Haff* hatte dort keine Fischverminderung, sondern vielmehr eine Fischvermehrung zur Folge. Nach Ansicht des Vfs. bewirkt die organische Substanz des Abwassers in den großen Wassermengen des Haffs eine Vermehrung des den Fischen zur Nahrung dienenden Planktons. Es wird am Schluß die Schwierigkeit der Lösung obiger Frage erörtert. (Chem.-Ztg. 38. 657—58. 23/5. Königsberg i. Pr.) PFLÜCKE.

L. Gottstein, *Zur Frage der Verwertung der Abwässer der Sulfitcellulosefabriken*. Bemerkungen zur Arbeit von LASSAR-COHN (vgl. vorsteh. Ref.). (Chem.-Ztg. 38. 804—5. 23/6. [29/5.]) PFLÜCKE.

W. Strommenger, *Chlorammonium (Salmiak), ein neues Nebenprodukt der Kokereien, Gaswerke etc.* Es wird ein von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. übernommenes Verf. zur *Gewinnung von Salmiak* aus den Kondensaten von Kokereien und Gaswerken beschrieben, welches darauf beruht, die Lauge an Chlorammonium anzureichern, die darin enthaltenen anderen Ammoniakverbb. in Chlorammon durch Erwärmen mit Salzsäure umzusetzen, organische Bestandteile sowie Eisen zu entfernen. Das Eisen wird durch Durchleiten von Luft oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Zur Überführung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in NH_4Cl wird Kochsalzlösung zugesetzt. Die Lauge wird eingedampft und bis zur beginnenden Zers. der organischen Substanzen erwärmt, dann der Sublimation unterworfen. Dabei bleibt am Boden NaCl und Na_2SO_4 mit feinverteilter Koble und am Deckel reines Chlorammonium, welches etwa 90—95% des gesamten NH_4Cl ausmacht. Der Rest befindet sich im Helm, verunreinigt mit organischen Substanzen, und kann auch noch rein gewonnen werden. (Ztschr. f. Farbenindustrie 13. 177—79. 1/7.; Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 840—41. 29/8.; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 518—20. 4/9. Rodenkirchen b. Köln a. Rh.) JUNG.

Georg Fries, *Gersten der Ernte 1914*. Bericht über die Unters. einer Anzahl bayrischer, ungarischer und mährischer Gersten:

	% der Trockensubstanz				
	W.	N	Protenoide	Stärke	Extrakt
Bayrische Gersten (Mittel)	14,39	1,82	11,35	59,8	77,25
Ungarische u. mährische Gersten (Mittel)	13,34	1,53	9,53	63,92	79,44.

(Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 445—46. 19/9. München. Wissenschaftliche Station für Brauerei.) SCHÖNFELD.

H. Schjerner, *Über die Eiweißsubstanzen in der Gerste, und zwar im Korn selber und während der Brauprozesse.* Zusammenfassende Darstellung der an anderer Stelle referierten Arbeiten des Vfs. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 417—20. 22/8. 425—26. 29/8. 449—51. 19/9. 456—59. 26/9. 466—68. 3/10.) SCHÖNFELD.

J. T. Steidel, *Die Herstellung des Malzessigs durch ein verbessertes Orleansverfahren.* Bericht über die Malzessigfabrikation nach dem Orleansverf. (Dtsch. Essigind. 18. 423—24. 11/9. 427—28. 18/9.) SCHÖNFELD.

Ed. Schmitz, *Die Verwendung des überhitzten Dampfes in der Fettindustrie.* Beschreibung eines Heizmannüberhitzers. (Chem.-Ztg. 38. 1163. 31/10.) JUNG.

K. J. Czaplinski, *Versuche mit Kohlenstaub im Babitzer Versuchsstollen des Rossitz-Oslawaner Steinkohlenrevieres. V. Bericht. Einfluß der Menge und der Verteilungsart des Kohlenstaubes auf seine Explosionsfähigkeit und auf die Explosionsstärke.* Fortsetzung des früheren Berichtes (CZAPLINSKI u. JIČINSKÝ, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 609; C. 1914. I. 434) über die angestellten Verss. bezüglich Kohlenstaubexplosionen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 501—9. 12/9.) PFLÜCKE.

E. Alberts, *Die neuen Beleuchtungsmittel und ihr wirtschaftliches Ergebnis.* Es wird ein Vergleich angestellt in bezug auf die Wirtschaftlichkeit der Gasbeleuchtung und der Beleuchtung mit Elektrizität. Vortrag, gehalten im Märkischen Verein der Gas-, Wasser- u. Elektrizitäts-Fachmänner am 29. März 1914. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 811—16. 15/8. Berlin.) PFLÜCKE.

Arthur Müller, *Chemische Fragen bei der Fabrikation gepreßter Wolframglühkörper.* Beschreibung der Herstellung von Glühkörpern aus reinem Wolfram, Rückblick auf die Geschichte des Wolframglühkörpers und Erörterung der auf diesem Gebiet auftretenden chemischen Probleme. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 545—50. 2/10. und 563—67. 16/10. [1.8.]) JUNG.

Bibliographie.

Beiträge, Experimentelle und kritische, zur Neubearbeitung der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Herausgegeben vom Kais. Gesundheitsamt. Band II. Berlin 1914. 4. IV u. IV u. 306 SS. Mark 5.

Band I. 1911. 205 SS. Mark 4.

Chemie der Erde. Beiträge zur chemischen Mineralogie, Petrographie und Geologie. Herausgegeben von G. Linck. Band I. Heft 1. Jena 1914. gr. 8. SS. 1—100. m. 11 Figuren.

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften; Preis jedes Bandes (30 Bogen) Mark 20.

Donath, E., und Gröger, A., *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung.* Braunschweig 1914. 8. III und 89 SS. Mark 2.

- Helmholtz, H. v.**, Vorlesungen über theoretische Physik. Herausgegeben von A. König, O. Krigar-Menzel und C. Runge. Band V: Vorlesungen über die elektromagnetische Theorie des Lichts (1897). 2., unveränderter Abdruck. Leipzig 1914. 8. XII u. 370 SS. m. 54 Figuren. Mark 14.
Preis des vollständigen Werkes, 6 Bände (Bd. I in 2 Abteilungen). 1897 bis (1907) 1914. m. 1 Bildn. u. Fig. Mark 88, in Leinenbd. Mark 98,50.
- Hofmann, H. O.**, Metallurgy of Copper. New York 1914. 8. 556 pg. with figures. cloth. Mark 25.
- Holfert, J.**, Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien. Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen und Handelsbezeichnungen. 7., vermehrte Auflage, bearbeitet von G. Arends. Berlin 1914. 8. IV u. 281 SS. Leinenband. Mark 4,80.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1913**, bearbeitet von P. F. Schmidt und B. Rasso, Jahrgang 59. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1914. gr. 8. XXV u. 668 SS. m. 64 Figuren. Mark 17.
Band 59, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 787 u. 693 SS. m. 324 Figuren. Mark 34.
- Mathet, L.**, Traité de Chimie Photographique. 3. édition, augmentée. 2 volumes. Paris 1914. gr. in-8. 800 pg. av. figures. Mark 16.
- Osann, A.**, Beiträge zur chemischen Petrographie. Teil III. 4. Hälfte: Analysen von Eruptivgesteinen und krystallinen Schiefen aus den Jahren 1900—1909. Mit Anhang: Analysen isolierter Gemengteile. Leipzig 1914. kl. 4. SS. 1—160. Mark 20.
Teil I und II. Stuttgart 1903—1905. 102 u. 272 SS. Mark 23. — Das Werk schließt zeitlich an ROTHS „Beiträge der Petrographie der plutonischen Gesteine“ an.
- Pichon-Vendeuil, E.**, Etudes sur les Pharmaques et Venins de l'antiquité. Bordeaux 1914. 8. 200 pg.
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. I: Qualitative Analyse. 8., vermehrte Auflage. Wien 1914. 8. XV u. 522 SS. mit 3 farbigen Tafeln u. 25 Figuren. Mark 10.
Band II (Quantitative Analyse). 6. Aufl. 1913. 752 SS. mit 1 Tafel und 128 Figuren. Mark 13.
- Vanino, L.**, Handbuch der präparativen Chemie. Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium. Band II: Organischer Teil. Stuttgart 1914. gr. 8. XVI u. 849 SS. mit 26 Figuren. Mark 22,60.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1913—1914. 690 und 865 SS. mit 108 Figuren. Mark 40,60.
- Vignon, C.**, La Soie au point de vue scientifique et industriel. Nouvelle édition, par J. Bay. Paris 1914. 8. 432 pg. av. 101 figures. cart. Mark 4.
- Whipple, G. C.**, The Microscopy of Drinking Water. London 1914. roy. 8. with figures. cloth. Mark 17,50.
- Willgerodt, C.**, Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod. Stuttgart 1914. (Aus J. SCHMIDTS Sammlung: „Chemie in Einzeldarstellungen.“) gr. 8. XII u. 265 SS. Mark 8,40.
- Wülfing, E. A.**, Die 32 krystallographischen Symmetrieklassen und ihre einfachen Formen. 2., umgearbeitete u. erweiterte Auflage der tabellarischen Übersicht der einfachen Formen der 32 krystallographischen Symmetriegruppen. Berlin 1914. Lex. 8. V u. 48 SS. mit 8 Tafeln u. 260 Figuren. Mark 4,40.