Chemisches Zentralblatt.

1915 Band I. Nr. 26. 30. Juni.

Apparate.

Henri Vigreux, *Neues Gebläse.* Der Hauptteil des Gebläses ist der Metallzylinder (Fig. 17 und 18) mit einem Hohlraum *C* im Inneren, der mit den Metallröhren *A* u. *B* in Verb. steht. Der Hohlraum *C* ist auf seinen Seiten mit einem oder mehreren Löchern *DD'* versehen, deren Anordnung aus den Figg. 18 und 19 zu ersehen ist. Die Schraube *E* geht von außen in den Hohlraum *D* und kann schräg die Achse der Röhren *A B* auf ihrem Weg in den Haupthohlraum *C* schneiden. Die Fig. 17 zeigt die allgemeine Anordnung des Gebläses mit seinen Hilfsapp. Der eben beschriebene Zylinder *F* ist in ein Gefäß oder Behälter *G* eingebaut, welcher 3 Öffnungen besitzt. Diese 3 Öffnungen tragen die Röhren *H*, *K* und *I*. — Der App. arbeitet wie folgt. Das W. tritt durch *H* ein, durchströmt *C* und reißt die von außen durch *DD'* eindringende Luft mit. Die Luft häuft sich auf diese Weise in *G* an. Das W. tritt durch die Syphonröhre *I*, die unter einem Überdruck stehende Luft durch *K* aus dem Behälter *G* aus. Mit Hilfe der bei *I* und *K* angebrachten Schrauben reguliert man die Schnelligkeit des Luft- und Wasseraustrittes, wobei man am besten den Wasserspiegel 1—2 cm über der Öffnung der Röhre *I* erhält. Die Schraube *E* dient dazu, den Wasserstrahl zu durchschneiden, um ihn ev. in dem Behälter *G* zu zerteilen und ihm zu ermöglichen,

Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

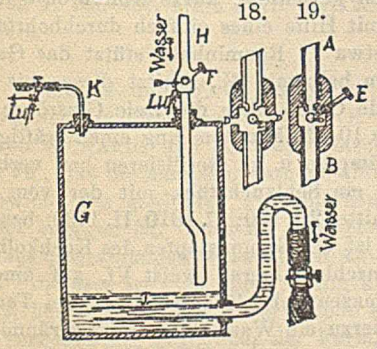
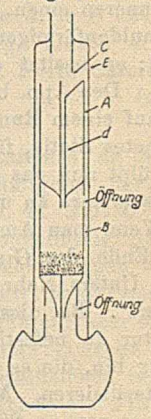


Fig. 20.



ein größeres Volumen Luft mitzureißen. — Bei einem Wasserdruck von 28 m kann man einen Luftstrom von 600 l pro Stde. mit einem Überdruck von 90 mm oder von 500 l Luft mit einem Überdruck von 130 mm Hg erzielen. Ein Wasserdruck von 24 m kann eine Luftmenge von 400 oder 500 l mit einem Überdruck von 110 oder 50 mm Hg, ein Wasserdruck von 10 m eine Luftmenge von 250 l pro Stde.

mit einem Überdruck von 50 mm Hg liefern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17.** 41—43. 20/1.) DÜSTERBEHN.

J. M. Pickel, *Ätherextraktionsapparat.* Der App. des Vfs. vermeidet alle Dichtungen aus Kautschuk oder Kork. Seine Einrichtung erklärt sich zwanglos aus Figur 20. Der Ä. tropft von *C* in den Trichter *d* und wird hierdurch in die Extraktionshülse *B* geleitet. Ist die Extraktion beendet und die Flamme gelöscht, wird durch eine halbe Drehung des äußeren Rohres *E* der Trichter zur Seite gebracht, wodurch sich der noch kondensierende Ä. in *A* ansammelt, ohne noch auf das Extraktionsgut zu gelangen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7.** 236. März 1915. [17/12. 1914]. Raleigh. North Carolina. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

H. B. Keene, *Ein elektrisch geheizter schwarzer Strahler.* Der Strahler besteht aus einem flaschenförmigen Tiegel aus Al_2O_3, dessen zylindrische Außenfläche 8 Zoll Durchmesser hat; die Enden sind konisch u. die Öffnung des Hohlraumes kreisförmig. Die Heizung erfolgt elektrisch durch einen Pt-Draht, der den Tiegel nicht unmittelbar berührt, sondern durch eine Glimmerunterlage von ihm getrennt ist; dies ist nötig, da sonst beim Abkühlen leicht der Pt-Draht infolge der ungleichen Abkühlung reißt. Der anfänglich verwandte zahnärztliche Zement wurde durch reines Al_2O_3 ersetzt, da im ersteren Falle Elektrolyse eintritt. Der Draht wurde in drei getrennten Abschnitten auf den Zylinder, auf den vorderen und auf den hinteren Kegel aufgewickelt und die Wärmeabgabe dieser drei Stromkreise wurde ermittelt und nach Möglichkeit ausgeglichen. Der Wirkungsgrad des Ofens, d. h. das Verhältnis der aus der Öffnung ausgestrahlten Energie zum gesamten Energieverbrauch, ist 0,29; für einen Heraeusofen berechnet ihn Vf. zu 0,25. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91.** 190—97. 1/3. 1915. [10/12. 1914.] Birmingham, Universität.) BYK.

Ernst Deussen, *Über einen neuen Ausdämpf- und Sterilisierapparat, nach einem Entwurfe von Fritz Joppen.* Der App. (Fig. 21) besteht aus einer etwa 22 cm langen, kugelig erweiterten Glasröhre von 7 mm lichter Weite; die Glaskugel besitzt im Inneren einen sog. Tropfenfänger. Oberhalb dieser Kugel ist ein kreisrunder, muldenförmiger Glasteller von 11 cm Durchmesser an die Röhre angeschmolzen; er besitzt eine nach unten gerichtete, kurze Abflußröhre für kondensiertes W. Den App. befestigt man mit Hilfe eines einfach durchbohrten Gummistopfens auf einem Rundkolben von etwa 1 l Rauminhalt, stützt das Ganze durch ein geeignetes Stativ, füllt den Kolben halb mit W., erhitzt dieses bis nahe zum Sieden, stülpt nun das auszudämpfende Gefäß über die freie Glasröhre des App., wärmt das erstere an und entw. dann 10—15 Minuten lang einen kräftigen Dampfstrom. Wenn man Ampullen auszudämpfen u. zu sterilisieren hat, verbindet man das freie Ende der Glasröhre durch ein Schlauchstück mit der vom Vf. früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20.** 220; C. **1910.** II. 1730) beschriebenen „Glasspinne". Bei dieser Anordnung ist der Gummistopfen des Kochkolbens durch eine Ligatur zu befestigen. — Im Anschluß hieran weist Vf. auf eine einfache Anordnung hin, die es erlaubt, pharmazeutische Zubereitungen bei Temp. bis zu 100° zu sterilisieren. Man braucht hierzu ein Wasserbad und 2 geräumige Bechergläser, eines von ca. 20, ein anderes von ca. 15 cm Höhe. Das größere Becherglas muß leicht über das kleinere gestülpt werden können. Man stellt das Gefäß mit der Zubereitung auf das geschlossene Wasserbad, stülpt über das erstere die beiden Bechergläser und erhitzt das Bad zum Sieden. Die zwischen den beiden Bechergläsern befindliche Luft dient als Isolierschicht. (Pharmaz. Ztg. **60.** 180. 17/3.) DÜSTERBEHN.

A. T. Mertes, *Praktische Form der Wiegepipette.* Die Pipette soll vor allem Verwendung finden bei der Unters. von Glycerin, Fetten und Ölen. Sie enthält ca. 10 ccm und wird durch Saugen bei geöffnetem Hahn mittels Gummischlauch gefüllt. Zum Wiegen wird sie mit dem hakenförmig gebogenen Ende an der Wage aufgehängt. Alles nähere besagt die Figur 22. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 236. März. [27/1.] Chicago.) GRIMME.

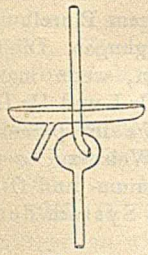


Fig. 21.

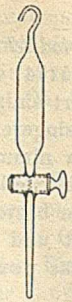


Fig. 22.

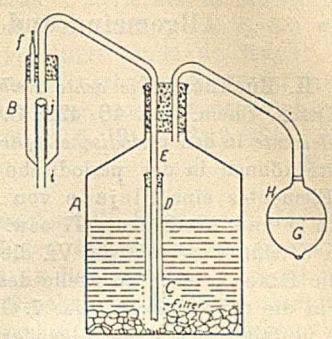


Fig. 23.

J. M. Pickel, *Filtrierpipette für Äther.* Bei Fettextraktionen empfiehlt sich die Verwendung trockenen Ä. Wird dieser über $CaCl_2$ aufbewahrt, so ergibt sich die Unbequemlichkeit, daß vor der Best. die benötigte Menge abfiltriert werden muß, wobei stets große Verluste an Ä. stattfinden. Diesem Übelstande soll der leicht herstellbare App. (Figur 23) des Vfs. abhelfen. Ä. + $CaCl_2$ befinden sich in der Vorratsflasche *A*, welche mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht das Rohr *H* mit Gummiball *G*, durch die andere das Ableitungsrohr *E*. Letzteres taucht in den eigentlichen Filtrierapp., bestehend aus dem beiderseits offenen Rohr *D* nebst übergezogener Filterpatrone (Extraktionshülse) *C*. Durch Druck auf den Gummiball *G* wird der Ä. in *B* übergedrückt und läuft durch *j* und *i* ab. *f* dient zur Luftregulierung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 236—37. März 1915. [17/12. 1914]. Raleigh. North Carolina. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

T. W. Richards und **F. O. Anderegg**, *Die Komplikationen an der Anode beim Silbercoulometer (Voltameter).* (Vgl. S. 969). In Bestätigung der früheren Resultate von RICHARDS und HEIMROD (Ztschr. f. phys. Ch. **41**. 302; C. **1902**. II. 620) finden Vff., daß die nach der Kathode diffundierende Anodenflüssigkeit imstande ist, das Gewicht des geglühten kathodischen Nd. zu vermehren, auch wenn kein Filtrierpapier zugegen ist. Dies ist wahrscheinlich auf metastabil gelöstes Ag etwa in Form eines mehratomigen, einwertigen Ag-Ions zurückzuführen; aber der Mechanismus des Prozesses ist noch nicht völlig klar. Die KOHLRAUSCHsche Form des Coulometers, bei dem sich unter der Anode ein kleines Glasschälchen befindet, ist zwar eine Verbesserung gegenüber der Form, bei der die Anode von Filtrierpapier umgeben ist; aber der genannte Übelstand wird auch beim Kohlrauschcoulometer nicht völlig vermieden. Wenn verschiedene Formen der Coulometer genauer übereinstimmen, als man nach dem Betrage der kathodischen Einschlüsse und der mehrwertigen Ag-Ionen erwarten sollte, so ist dies auf einen Zufall zurückzuführen, der die Summe beider Effekte gerade gleich macht. Nach dem Glühen zeigen sich dann Gewichtsunterschiede, da nur die salzartigen Einschlüsse dabei an Gewicht

verlieren. Die besten Resultate wurden bei Trennung der Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine kleine, die Anode umgebende Tonzelle erreicht bei einer hochpolierten Kathode und einem reinen Elektrolyten ohne Zusätze; der Nd. wurde bis zu beginnender Rotglut erhitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 675—93. April. [13/2.] WOLCOTT GIBBS Memorial Laboratory of HARVARD University, Cambridge Massachusetts.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. H. Büchner, *Die achte Reihe des periodischen Systems.* Die von FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 422; C. **1913**. I. 1174) vorgeschlagene Einreihung der *Radioelemente* in das *periodische System* erfordert einige Berichtigungen. Die Radioelemente können in das periodische System eingereiht werden, wenn man statt eines Elementes eine Plejade von Elementen nimmt, z. B. Ur I und Ur II statt Ur, Th D und Act D statt Tl usw. Was die Stellung des *Fe* im periodischen System betrifft, so glaubt der Vf. die Frage am besten in der Weise zu lösen, daß man die Eisentriade an Stelle des Mn setzt und die Ruthenium- und Osmiumtriade in die offenen Stellen der 7. Gruppe. Das periodische System der Elemente gestaltet sich dann folgendermaßen:

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	S	S	Cl
A	K	Ca	Se	Ti	V	Cr	ΣFe
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	ΣRu
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
X	Cs	Ba	ΣZ^{III}	ΣZ^{IV}	Ta	W	ΣOs
	Au	Hg	ΣTl	ΣPb	ΣBi	ΣPo	—
ΣNt	—	ΣRa	ΣAct	ΣTh	ΣBv?	ΣUr	

(Mit dem Σ-Zeichen wird eine Plejade angedeutet.) Außer den radioaktiven Plejaden nimmt also der Vf. auch Plejaden an, welche durch Gruppen von ähnlichen Elementen gebildet werden, und welche im periodischen System eine Stelle einnehmen. Diese Einreihung der Elemente in 8 Kolumnen mit 9 Reihen läßt 2 Stellen offen: für die Homologe von J und Cs; sie bringt ferner die Platinmetalle an die richtige Stelle. Sie beseitigte ferner die Schwierigkeit, daß man eine fast unbesetzte 8. Reihe annehmen muß. Berechnet man das Verhältnis der Atomgewichte von untereinander stehenden Elementen derselben Untergruppe, so bekommt man: Ag : Cu = 1,6; Au : Ag = 1,8; Xe : Kr = 1,6; Nt : Xe = 1,7; Ru : Fe = 1,8; Os : Ru = 1,9. Dies beweist, daß Cu, Ag, Au; Kr, Xe, Nt usw. tatsächlich lückenlos aufeinander folgende Elemente derselben Kolumne sind. (Chemisch Weekblad **12**. 336—39. 10/4. Anorg.-chem. Lab. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Johann Kleiber, *Eine Beziehung zwischen den vier physikalischen Größen c, β, δ, E der festen Elemente.* c bedeutet die spezifische Wärme, β den linearen Ausdehnungskoeffizienten, v die Schallgeschwindigkeit in einem festen Körper. Trägt man für Pb, Au, Sn, Ag, Pt, Ta, Cu, Ni, Mg, Al, Fe, den Wert $\sqrt{\frac{c}{\beta}}$ als Abszisse, den Wert v als Ordinate ein, so liegen die hierdurch bestimmten Punkte ziemlich genau auf einer Geraden. Da v mit dem Elastizitätsmodul E und der D. δ nach

der Formel $v = 99{,}04 \sqrt{\frac{E}{\delta}}$ zusammenhängt (dabei ist E in kg/mm² gemessen), so gilt die folgende Beziehung: $99{,}04 \sqrt{\frac{E}{\delta}} = 57{,}698 \sqrt{\frac{c}{\beta}} - 637$. (Ann. d. Physik [4] **46**. 1054—56. 30/4. 1915. [20/12 1914.] München.) BYK.

H. R. Kruyt, *Über Herrn A. Smits „neue" Theorie der Allotropie.* Im Anschluß an die Veröffentlichung von SMITS und BOKHORST (vergl. S. 33) wird gezeigt, daß die SMITSschen Annahmen bereits vor SMITS von MARC, KRUYT, COHEN OLIE, KRÖNER benutzt worden sind. Die neue Theorie von SMITS ist prinzipiell weder „neu", noch rührt sie „von A. SMITS" her, noch ist sie überhaupt eine „Theorie". (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 464—66. 30/3. 1915. [12/12. 1914.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

Ernst Cohen und **H. F. G. Kaiser**, *Piezochemische Studien. XIII. Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. II.* Im Anschluß an die Unters. von COHEN und DE BOER (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 20; C. **1913**. II. 735) über den Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Zuckerinversion wird hier der Einfluß des Druckes auf die *Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats* (0,01-n.) durch Natron (0,01-n.) bei 2,40° im Druckintervall 1—1500 Atm. untersucht. Zu diesem Zwecke wurden zwei Methoden ausgearbeitet: eine titrimetrische, sowie eine elektrische, die es ermöglichen, die Reaktionsgeschwindigkeit unter hohem Druck mit derselben Geschwindigkeit zu messen wie bei 1 Atm. Beide Verff. führen zu gleichen Ergebnissen. Die Geschwindigkeit der untersuchten Verseifung ist bei 1500 Atm. 37,4% größer als bei 1 Atm. Die Versuchsergebnisse lassen sich sowohl mittels der Gleichung $k = a + bp$, als auch mittels des Ausdruckes $\frac{d \cdot l \cdot k}{dp} =$ konst. wiedergeben. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 338—64. 9/3. 1915. [28/10. 1914.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

A. Brossa und **H. Freundlich**, *Flockung und Peptisierung von Albuminsolen durch Suspensionskolloide in elektrolythaltigen Lösungen.* Es sollte die Wechselwrkg. von Eiweißsolen und anderen Kolloidlsgg. bei Anwesenheit oder auch möglichster Abwesenheit von Elektrolyten untersucht werden. Dazu wurden *Albuminlsgg. aus Rinderserum* benutzt, die möglichst elektrolytfrei gemacht worden waren. In Übereinstimmung mit früheren Angaben besitzen die Teilchen dieser Lsgg. negative Ladung und werden durch Schwermetallsalze ($FeCl_3$, $ZnSO_4$, $HgCl_2$) nicht ausgefällt. Die Fällbarkeit dieser Albuminlsgg. durch ein positives Eisenhydroxydsol oder durch ein negatives Molybdändioxydsol nimmt um so mehr ab, je elektrolytärmer die Fl. ist. Schließlich tritt nur eine ganz geringe Trübung auf, die bei weiterem Zusatz des fällenden Sols sich wieder löst. Es wurden dann die Eigenschaften von Albumin-Ferrihydroxydsolen untersucht, wie man sie erhält, wenn eine genügende Menge $Fe(OH)_3$-Sol zu einer sehr elektrolytarmen Albuminlsg. zugesetzt wird, und die Eigenschaften dieses Sols wurden mit denen von entsprechenden reinen Eisenhydroxydsolen verglichen. Die Ergebnisse waren: Die Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen sind positiv geladen, aber merklich schwächer als die reinen $Fe(OH)_3$-Teilchen. Demgemäß verhält sich ein Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol wie ein positives Suspensionskolloid, das in kleinen Konzentrationen von Elektrolyten gefällt wird, wobei die Natur der Anionen, ihre Wertigkeit und Adsorbierbarkeit vor allem wichtig ist. Die zum Fällen nötigen Konzentrationen sind aber bei der geringen Ladung merklich kleiner als beim reinen $Fe(OH)_3$-Sol, das Albumin-

$Fe(OH)_3$-Sol ist empfindlicher geworden. Es ist sensibilisiert. Die Empfindlichkeit läßt sich noch weiter erhöhen, wenn man nachträglich zum Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol noch Albuminlsg. hinzusetzt. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen werden die zuerst ausgeflockten Teilchen wieder peptisiert (obere Nichtfällungszone). Auch hierfür ist, wie bei der Peptisierung von Solen der Globuline, des Caseins u. a., die Natur der Anionen besonders maßgebend, insofern, als die höherwertigen und organischen (z. B. SO_4-Ion, Pikration, Citration) bereits bei sehr viel kleineren Konzentrationen ihre peptisierende Wrkg. entfalten. Das Albumin ist nicht quantitativ an das $Fe(OH)_3$ gebunden, sondern verteilt sich zwischen diesem und der Lsg. Es gilt nicht die einfache Adsorptionsisotherme, sondern die aufgenommene Menge ist bei kleinen Albuminkonzentrationen dem Gehalt in der Lsg. proportional, während bei höheren Konzentrationen ein Sättigungswert erreicht wird. Die Aufnahme scheint nicht glatt umkehrbar zu sein. Mit steigendem $Fe(OH)_3$-Gehalt verschwindet die Sensibilisierung, sowie die obere Nichtfällungszone, und die Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole gleichen mehr und mehr den reinen $Fe(OH)_3$-Solen. Die Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole sind zwar dem Auge deutlich etwas trüber wie die reinen $Fe(OH)_3$-Sole, sie lassen sich aber im Kardioidultramikroskop nicht auflösen. Dies gelingt aber eher in der oberen Nichtfällungszone und meist in einem Sol, dem nachträglich noch Albuminlsg. zugesetzt wurde. Alle diese Erscheinungen beim Fällen und Peptisieren lassen sich weitgehend auf Grund der Adsorption der Anionen, ihrer erst entladenden, dann aufladenden Wrkg. erklären. Wenn man, statt zum Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol Elektrolyte hinzuzusetzen, umgekehrt elektrolythaltige Albuminlsgg. mit $Fe(OH)_3$-Sol fällt, so gleichen sich die Verhältnisse weitgehend, vor allem was die Menge des an $Fe(OH)_3$ gebundenen Albumins betrifft. Unterschiede, die in der Art der Fällung deutlich vorhanden sind, lassen sich darauf zurückführen, daß sich die veränderten Bedingungen besonders in der Koagulationsgeschwindigkeit ändern müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 306—37. 9/3. 1915. [12/9. 1914.] Braunschweig. Physik.-Chem. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) MEYER.

Inanendra Chandra Ghosh, *Der Einfluß eines Wechselstroms auf die Gleichstromelektrolyse II.* (Vgl. S. 865.) In vollständig reversiblen elektrolytischen Zellen sowie im Silbervoltameter hat der Wechselstrom keinen Einfluß auf die Wrkg. des Gleichstromes. Bei irreversiblen Prozessen in der Zersetzungszelle dagegen wie bei der Elektrolyse wss. Lsgg. von H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, NaOH, Na_2SO_4 erhöht der symmetrische Wechselstrom wesentlich die Stärke des durchgehenden Gleichstromes. Dies ist auf eine Verminderung der EMK. der Polarisation zurückzuführen. Eine derartige Verminderung der Zersetzungsspannung wird auch beobachtet, wenn in einer aus zwei Kathoden und zwei Anoden bestehenden Zersetzungszelle der Wechselstrom lediglich zwischen den Kathoden oder zwischen den Anoden übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 733—52. April. [26/1.] Kalkutta. Chem. Lab. Residency College.) BYK.

Walther Frey, *Die Abhängigkeit des Halleffekts in Metallen von der Temperatur.* (*Gekürzte Leipziger Dissertation von 1908*). Da nach der Elektronentheorie die Größe der Rotationskoeffizienten R des Halleffekts mit der Anzahl freier Leitungselektronen und ihren Beweglichkeiten im Metall zusammenhängt, die ihrerseits Funktionen der Temp. sind, so ist es von Interesse, den Halleffekt bei möglichst hoher Temp. zu untersuchen. Hierzu eignet sich *Pt.* Die Rolle der magnetischen und nicht-magnetischen Umwandlungspunkte beim Halleffekt wurde an *Ni*, *Fe*, *Zn* studiert; außerdem wurde noch mit *Au* und *Manganin* gearbeitet. Als Methode zur Unters. des Halleffekts wurde die Wechselstrommethode von DES COUDRES

(Physikal. Ztschr. **2**. 586) benutzt. Diese beruht darauf, daß, wenn man einen und denselben Wechselstrom hintereinander durch die Hallplatte und die das Magnetfeld erregende Wicklung schickt, im Hallstromkreis sich ein pulsierender Gleichstrom ergibt. Zur Heizung der Bleche wurde der Hauptstrom selbst verwendet. Um den Einfluß der Temperaturvariation auf den Halleffekt zu erkennen ist es nötig, das Magnetfeld möglichst konstant zu halten. Es wurde deshalb parallel zum Hallblech ein selbstinduktionsloser Nebenschlußwiderstand gelegt, der es ermöglichte, bei konstantem Hauptstrom (Magnetfeld) mit verschiedenen Stromstärken (Tempp.) im Hallblech zu arbeiten. Die Hallelektroden waren zusammen mit den Hallblechen aus einem Stück hergestellt. Als Galvanometer zur Messung der hallelektromotorischen Kraft diente ein Deprezgalvanometer. Die Temp. der Bleche wurde mit einem Pt — PtRh-Thermoelement bestimmt. Als Wärmeschutz benutzte Vf. Magnesiaplatten. Pt, Au, Ni, Zn wurden direkt an der Luft, Fe und Manganin in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt. Die Verss. sind in Tabellen eingetragen, die die Stärke des Hauptstroms, die für die Feldmessung gemachte Ablesung an einem Hitzdrahtgalvanometer und die Ablesung vom Deprezgalvanometer enthalten. Weiter wird die Tourenzahl des Wechselstroms, die Temp. und die berechneten Werte des Rotationskoeffizienten R und die Feldstärke angegeben. Bei Pt nimmt zwischen 200 und 700° R wenig, aber deutlich zu. Von 800° an wird die Zunahme wesentlich stärker. Bei Au ist der Halleffekt merklich von der Temp. unabhängig. Bei Ni nimmt R zuerst stark mit der Temp. zu, erreicht bei etwa 250° einen Maximalwert, worauf ein rapider Abfall zu minimalen Werten stattfindet. Von 400° bis zum F. bleibt dann dieser Wert konstant. Bei Fe tritt zwischen 660 und 670° ein Maximum auf. Für Zn zeigt sich am Umwandlungspunkt (200°) keinerlei Abnormität des Halleffekts. Bei Manganin ist R von der Temp. unabhängig. Bei Fe und Ni stimmen die Maxima des Halleffekts mit den kritischen Temp. der magnetischen Suszeptibilität überein; dies entspricht der theoretischen Vorstellung, daß in den ferromagnetischen Metallen der Halleffekt der spezifischen Magnetisierung proportional sei. Demgemäß hat, wie das Beispiel von Zn zeigt, ein Umwandlungspunkt, der nicht von Änderungen der magnetischen Eigenschaften der Metalle begleitet ist, auf den Halleffekt keinen Einfluß. (Ann. d. Phys. [4] **46**. 1057. 1094. 30/4. [16/2.].) BYK.

Alexander Robert Normand, *Die Geschwindigkeit der Ionisation bei tiefen Temperaturen.* Bei der Temp. des schmelzenden Methylalkohols (—98°) erfolgt die Änderung der Ionisation, gemessen durch die Änderung der Leitfähigkeit, in einer Lsg. von KJ in A. bei der Verdünnung innerhalb 1 Minute, so daß bei Annahme des Temp.-Koeffizienten 2 die Ionisation bei gewöhnlicher Temp. in weniger als $^1/_{100}$ Sekunde vollendet ist. Die spez. Leitfähigkeit ($\times 10^{-6}$) einer Lsg. von 1 g Kaliumjodid in 100 g A. beträgt bei:

—100°	—90°	—80°	—70°	—60°	—50°	—40°	—30°	—20°	—10°	0°	25°
25,7	39,5	64	97	143	204	277	367	483	614	778	1223

(Journ. Chem. Soc. London **107**. 285—90. März 1915. [22/12. 1914.] Bombay. WILSON College.) FRANZ.

A. Heydweiller, *Über die Beweglichkeiten einiger mehrwertiger Kationen im Wasser.* Es sollten die Beweglichkeiten mehrwertiger Ionen bis auf einige Prozente genau bestimmt werden. Nach F. KOHLRAUSCH erhält man bei Elektrolyten mit wenigstens einem einwertigen Ion für die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konz. eine besonders einfache Form, wenn man statt der räumlichen Konz. m (Zahl der g-Äquivalente im Liter Lösung) die

sogenannte „lineare" Konz. $\sqrt[3]{m} = m^{1/3}$ einführt. Mit dieser linearen Konz. als Abszisse und der Äquivalentleitfähigkeit als Ordinate erhält man für Elektrolyte der genannten Art innerhalb weiter Konz.-Grenzen nahezu geradlinige Kurven von ganz schwacher und wechselnder Krümmung. Mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeit wurden die Beweglichkeiten für die folgenden Ionen bestimmt: $Be^{1/2}$, $Al^{1/3}$, $Cr^{1/3}$, $Mn^{1/2}$, $Fe^{1/2}$, $Fe^{1/3}$, $Ni^{1/2}$, $Co^{1/2}$, $La^{1/3}$, $Sm^{1/3}$ und $Th^{1/4}$, und zwar aus ihren Verbb. mit einem oder mehreren der Anionen Cl, Br, NO_3, ClO_3. Ein Vergleich mit einigen auf anderen Wegen gewonnenen Werten der Beweglichkeit ergab eine gewisse Gewähr für die Brauchbarkeit der erhaltenen Zahlen. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 281—86. 9/3. 1915. [22/9. 1914.] Rostock, Physikalisches Institut.) MEYER.

Edward W. Washburn und **Earl P. Millard**, *Die Ionenhydratation und Überführungszahlen von Caesiumchlorid.* (Vgl. WASHBURN, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 322; C. **1909**. I. 1735.) Die Methode war die früher benutzte. Das Polarimeter zur Best. der Konzentration der zugesetzten Nichtelektrolyten, Raffinose, war genauer als das frühere; man braucht eine höhere Genauigkeit, da die Hydratation von $\overset{+}{Cs}$ und daher auch die Konzentrationsänderungen der Raffinose nur klein sind. Die wahre Überführungszahl von 1,2-n. CsCl-Lsg. wird zu 0,491 bei 25° gefunden. Für ein F durchgehende Elektrizitätsmenge gehen 0,33 ± 0,06 Grammole H_2O von der Anode zur Kathode. Das Caesiumion ist daher von allen Alkaliionen am wenigsten hydratisiert. Es hat im Mittel 0,65 Moleküle W. weniger als das K-Ion. Verss. mit KNO_3-Lsg. zeigen, daß auch hier W. von der Anode zur Kathode übergeht. Der Einfluß von CsCl auf das spezifische Drehungsvermögen von Raffinose ist der gleiche wie der von KCl. $[\alpha]_E$ wächst in beiden Fällen um 0,09° pro Mol Salz, die zu 1 l einer 0,1-n. Raffinoselsg. hinzugefügt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 694—699. April. [25/1.]. Lab. f. physikal. Chemie an d. Universität Urbana, Illinois.) BYK.

George Mc Phail Smith, *Eine Methode zur Berechnung der Ionenhydratation bei unendlicher Verdünnung und der ideale Diffusionskoeffizient in Anwendung auf die Hydrodiffusion von Elektrolyten.* (Vgl. vorst. Ref. und Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 847; C. **1914**. II. 911.) Die Ionenbeweglichkeiten lassen sich bekanntlich theoretisch in der gleichen Weise behandeln wie die Diffusionskoeffizienten. Ist l die Ionenbeweglichkeit, so gilt eine ähnliche Beziehung wie für den Diffusionskoeffizienten, nämlich $l M^{n-1} = K$; M = Mol-Gew., n ist ein Zahlenfaktor, K eine Konstante. Die in dieser Gleichung enthaltene lineare Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. des Ions und der Beweglichkeit ist erfüllt, wenn man die Hydratation der Ionen berücksichtigt. Umgekehrt kann man aus der Gleichung die Hydratation in solchen Fällen, wo direkte Beststt. nicht vorliegen, berechnen. Als Ausgangspunkt dient die Annahme, daß für unendliche Verd. das $\overset{+}{H}$-Ion zwei, das $\overset{-}{OH}$-Ion drei Moleküle W. bindet. Dies wird durch die Koordinationszahlen von H und O im Sinne von WERNER begründet. Die Hydratation wird berechnet für $\overset{+}{H}$ zu 2 Molekülen H_2O, $\overset{-}{OH}$ 3, $\overset{+}{Cs}$ 3,7, $\overset{-}{Br}$ 6,7, $\overset{+}{Rb}$ 6,4, $\overset{-}{J}$ 4,3, $\overset{+}{Tl}$ 0,15, $\overset{-}{Cl}$ 9,6, $\overset{+}{NH_4}$ 10,7, $\overset{+}{K}$ 9,6, $\overset{-}{NO_3}$ 8,9, $\overset{-}{SCN}$ 10,3, $\overset{-}{ClO_3}$ 9,3, $\overset{+}{Ag}$ 8,2, $\overset{-}{BrO_3}$ 9,3, $\overset{-}{F}$ 15,7, $\overset{+}{Na}$ 16,9, $\overset{-}{JO_3}$ 14,1, $\overset{+}{Li}$ 24,0. Der Wert für $\overset{+}{Cs}$ stimmt nicht mit den von WASHBURN und MILLARD bestimmten (vgl. vorst. Ref.). Für die Diffusion von Elektrolyten gilt wieder die Beziehung $D \cdot M^{n-1} = K$, deren Richtigkeit für HCl, KOH, NaOH, KJ, KCl, NaCl, LiCl unter Berücksichtigung ihrer Hydratation bei Berechnung von M nach-

gewiesen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 722—33. April. [5/2.]. Chemisches Lab. d. Univ. von Illinois, Urbana.) BYK.

E. J. Shaeffer, M. G. Paulus und **Harry C. Jones**, *Radiometrische Messungen der Ionisationskonstanten von Indicatoren.* Die gefärbten Bestandteile der Lsgg. von Indikatoren lassen sich quantitativ durch ihre Absorption bestimmen, u. zwar wird eine solche Best. auch für mehrere gefärbte Komponenten nebeneinander möglich sein, wenn man das zu absorbierende Licht spektral zerlegt. Das geschieht bei den Verf. der Vff. mit Hilfe eines Gitterspektroskopes. Der Bruchteil an absorbierter Strahlung wird mit einem Radiomikrometer gemessen. Dieses ist eine Thermosäule in einem Magnetfeld, die, sobald die thermoelektromotorische Kraft einen Strom erregt, eine Drehung erfährt. Die entstehende Ablenkung wird mit Spiegel und Skala gemessen. Das schwingende System hat eine Halbperiode von 10 Sekunden. Mit dem Instrument konnten quantitative Messungen von Strahlung zwischen 0,4 μ u. 2,0 μ gemacht werden. Für Methylorange gilt die Gleichgewichtsbedingung $\frac{\overset{-}{\mathrm{OH}} \times \overset{+}{Q}}{\mathrm{Az\ OH}} = K_i$. Dabei bedeutet $\overset{+}{Q}$ die Konzentration des chinoiden Kations der Methylorangebase, Az das Radikal der indissoziierten Azobase. Das Radiomikrometer dient zur Best. der $\overset{+}{Q}$-Konzentration. Für die Ionisationskonstante K_i folgt experimentell $2{,}1 \cdot 10^{-11}$. Die Werte der Ionisations- und Hydrolysekonstanten von Phenolphthalein als einbasische S. ergaben keine genügende Übereinstimmung. Umgekehrt kann aus der $\overset{+}{Q}$-Konzentration, wenn man erst einmal die Ionisationskonstante von Methylorange kennt, die Azidität bezw. Alkalität einer schwach sauren oder basischen Lsg. berechnet werden. Endlich kann so auch die Ionisationskonstante einer sehr schwachen Base und die Hydrolysenkonstante eines ihrer Salze bestimmt werden. Entsprechendes gilt für schwache SS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 776—807. April. [Februar.] JOHNS HOPKINS University, Baltimore Maryland.) BYK.

Roger F. Brunel, *Eine Kritik der Elektronenauffassung der Valenz.* (Vgl. FALK und NELSON, Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 97; C. **1913**. II. 923). Die chemischen Gründe für die genannte Auffassung sind gerade in den einfachsten Fällen wenig überzeugend. Die Anwendung der Theorie in Einzelfällen erfordert Nebenannahmen, die sie so unbestimmt machen, daß eine experimentelle Entscheidung dafür oder dagegen nicht möglich ist. Die von der Theorie geforderte Elektroisomerie ist in keinem Falle bisher nachgewiesen. Auch physikalische Tatsachen sind der Hypothese nicht günstig. Bevor kompliziertere Fragen der organischen Chemie vom Standpunkt der Elektronenauffassung der Valenz aus angegriffen werden können, müssen die anziehenden Kräfte zwischen Atomen, zwischen Atomen u. Elektronen u. die Beziehung dieser Kräfte zur chemischen Affinität näher präzisiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 709—22. April. [18/1.] Chem. Lab. d. BRYN MAWER College.) BYK.

Harry Shipley Fry, *Deutung einiger stereochemischer Fragen im Sinne der Elektronenauffassung der positiven und negativen Valenzen. III. Fortsetzung der Deutung der Brown-Gibsonschen Regel. IV. Die gleichzeitige Bildung von Ortho-, Meta- und Paraderivaten des Benzols. V. Eine Erwiderung an A. F. Holleman.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1035; C. **1914**. II. 908.) Läßt sich eine Verb. HX direkt zu HO—X oxydieren, so gibt das Monoderivat C_6H_5X Meta-Disubstitutionsprodd.; ist eine solche direkte Oxydation nicht möglich, so erhält man aus

C_6H_5X Ortho- oder Para-Disubstitutionsprodd. Das ist die BROWN-GIBSONsche Regel. Vom Elektronenstandpunkt aus ist $HX = \overset{+}{H}—\overset{-}{X}$, $HOX = \overset{+}{H}—\overset{--}{O}—\overset{+}{X}$. Die leichte B. der Oxydationsprodd. deutet also auf die größere Beständigkeit von $\overset{+}{X}$ im Verhältnis zu $\overset{-}{X}$ hin. Daher liegen in beiden Fällen schon Monosubstitutionsprodd. von ganz verschiedener Konstitution, nämlich $\overset{+}{C_5H_5}—\overset{-}{X}$ bzw. $\overset{-}{C_5H_5}—\overset{+}{X}$ vor. Ermöglicht wird das durch den amphoteren Charakter des Radikals C_5H_5. Es ist aber nicht erstaunlich, wenn in so verschiedenen Typen wie $\overset{+}{C_5H_5}—\overset{-}{X}$ u. $\overset{-}{C_5H_5}—\overset{+}{X}$ die Substitution an verschiedenen Stellen eintritt. Die Ausnahmen von der genannten Regel erklären sich dadurch, daß in manchen Fällen die direkte Oxydierbarkeit nicht mit dem positiven Charakter von X, der das eigentlich Wesentliche ist, zusammentrifft.

Die verschiedenen Substitutionstypen des Bzl. und die gleichzeitige B. von Ortho-, Meta- u. Paraverbb. wird auf eine besondere Art von Tautomerie zurückgeführt, wobei die Änderung der Konstitution durch Verschiebung der elektrischen Ladungen erfolgt. Die relative Ausbeute an den einzelnen Bzl.-Isomeren ist durch überwiegende B. der einen oder anderen elektromeren Form bedingt, wobei unter Elektromeren Isomere verstanden werden, die sich nicht durch ihre chemische Konstitution, sondern nur durch die Verteilung der positiven und negativen elektrischen Ladungen im Molekül voneinander unterscheiden. Die Konzentrationen der Elektromeren sind durch die polare Stabilität der einzelnen Kernsubstituenten bedingt. Von ihr hängen auch die Geschwindigkeiten der verschiedenen Substitutionsrkk. ab.

Gegenüber einer Kritik von HOLLEMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2495) führt Vf. aus, daß die von ihm erwähnten Fälle, insbesondere die Ausnahmen von der BROWN-GIBSONschen Regel, sich vom Standpunkt der Elektronenauffassung aus deuten lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 855—92. April. [21/1.] Univ. Cincinnati, Ohio.) BYK.

E. Goldstein, *Über durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze.* Vortrag über die in *Salzen* durch *Kathodenstrahlen* hervorgerufenen *Färbungen*, über die dabei auftretenden Nachfärbungen und die gleichen Erscheinungen, die durch *β-Strahlen* und *ultraviolettes Licht* hervorgerufen werden. (Chem. News **111**. 27—29. 15/1.) JUNG.

Ernst Cohen und **W. D. Helderman**, *Zur Thermodynamik der Normalelemente.* (*Sechste Mitteilung.*) Einige Bemerkungen zu einer Abhandlung v. STEINWEHRS (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 229; C. **1914**. II. 818), aus denen hervorgeht, daß nach Korrektion eines Rechenfehlers in der v. STEINWEHRschen Arbeit die Übereinstimmung zwischen der auf calorimetrischem Wege ermittelten chemischen Energie der WESTONschen Kette bei 18° und der durch elektrische Messungen bestimmten eine noch etwas bessere ist, als v. STEINWEHR aus seinen eigenen Messungen abgeleitet hat. Falls man dann noch einige von v. STEINWEHR außer acht gelassene Umstände in Betracht zieht, so wird die von E. COHEN gefundene Differenz zwischen der auf calorimetrischem, bezw. elektrischem Wege ermittelten chemischen Energie der WESTONschen Kette bei 18° fast identisch mit der nunmehr von v. STEINWEHR bestimmten. Die Art und Weise, in der früher E. COHEN und jetzt v. STEINWEHR die chemische Energie aus calorischen Daten bestimmen, ist auf Grund der Unterss. von BIJL unzulässig. Bei den notwendigen neuen Unterss. ist auch die Metastabilität des Cadmiums in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. physik. Chem. **89**. 287—93. 9/3. 1915. [27/7. 1914.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

Anorganische Chemie.

T. W. B. Welsh und **H. J. Broderson**, *Anhydrisches Hydrazin III. Anhydrisches Hydrazin als Lösungsmittel.* (Vgl. S. 1248.) Von den untersuchten metallischen Elementen waren die Alkalimetalle die einzigen, die merklich mit dem Hydrazin reagierten und sich lösten. Die Löslichkeit wächst mit dem At.-Gew. S und J_2, sind beide ll. und das Lösungsmittel wird, besonders im letzteren Falle, schnell zersetzt. Bei Halogenverbb. wächst die Löslichkeit mit dem At.-Gew des Halogens. Im Fall der alkalischen Erden, krystallisieren beim Stehen wahrscheinlich die Halogenide als Molekularverbb. mit Hydrazin aus. Besonders deutlich war das beim $CaCl_2$. Die Jodide sind wesentlich leichter l. als die entsprechenden Bromide. Carbonate sind unl. oder sehr wenig l. Die Oxyde sind durchgehend unl. Die Nitrate sind mit Ausnahme derjenigen l., die mit dem Lösungsmittel reagieren. Sulfate und Sulfide sind nur wenig l. Ammoniumverbb. sind sämtlich l., ausgenommen tertiäres Ammoniumphosphat. Die Lsg. erfolgt mit starker Entw. von NH_3-Gas. $BiCl_3$ löst sich und reagiert mit dem Hydrazin, wobei metallisches Bi quantitativ ausfällt. Von Cd-Verbb. sind das Carbonat und das Sulfid unl. Die Halogenide des Cd sind ll. ohne sichtbare chemische Rk. Außer dem unl. HgS reagieren die Hg-Verbb. mit Hydrazin unter Abscheidung von metallischem Hg. Cu und Pb-Verbb. lösen sich unter mehr oder weniger starker Zers. Bei den Ag-Verbb. scheidet sich Ag in Spiegelform ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 816—24. April. [18/1.] Chem. Lab. d. CORNELL-Univ. Ithaca, New-York. BYK.

T. W. B. Welsh und **H. J. Broderson**, *Anhydrisches Hydrazin. IV. Chemische Reaktionen in anhydrischem Hydrazin.* (Vgl. vorst. Ref.) Hydrazinsulfid fällt Zn u. Cd-Salze, die sich in anhydrischem Hydrazin lösen, als eventuell hydrazinierte Sulfide. Man kann das gelb gefärbte Hydrazinsulfid als Indikator bei den Titraten von Zn- und Cd-Salzen gebrauchen. Bei der Einwrkg. von Natriumhydrazid auf $ZnCl_2$ fällt wahrscheinlich Zinkhydrazid aus. Metallisches Na fällt Cd, Zn, Fe aus ihren in anhydrischem Hydrazin gelösten Salzen, nicht aber Mg, Ca, Ba. Zn, Cu, Sn, Al reagieren nicht mit anhydrischem Hydrazin; Mg, Ca, Li erleiden eine geringe Wrkg. NaCl bildet sich durch Einwrkg. von metallischem Na oder einer hydrazinischen Natriumhydrazidlsg. auf eine Lsg. von Hydrazinchlorid in anhydrischem Hydrazin. Bei diesen Rkk. wird Hydrazin als Analogon des W. aufgefaßt. So entspricht Hydrazinsulfid dem Schwefelwasserstoff, Hydrazinchlorid der Salzsäure, Natriumchlorid dem Natriumhydrat und z. B. die letzterwähnte Rk. der Neutralisation wss. Lsgg. von NaOH und HCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 825—32. April. [18/1.] Chem. Lab. d. CORNELL-Univ., Ithaca New-York.) BYK.

Hermann Wüstner, *Über Diffusion und Absorption von Wasserstoff in Quarzglas.* (*Gekürzte Leipziger Dissertation.*) (Vgl. DES COUDRES, Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **62**. 296; C. **1911**. I. 445.) Der von DES COUDRES bemerkte Angriff von Quarz durch W. ist von einer Umwandlung von Quarz in Christobalit begleitet. Erleichtert wird diese Rk. durch anwesende Rostteilchen. Die von DES COUDRES benutzte Bombe wurde daher auseinander genommen und in allen Teilen vernickelt. Am besten arbeitet man indes mit Quarzgefäßen, die durch eine Hg-Schutzhaube gleichzeitig vor Umwandlung des Quarzes und vor Eindringen von Gasen geschützt werden. An die Bombe wurde eine dünne Quarzkugel angeschmolzen und durch diese der H_2 hindurchgetrieben, wobei die Quarzkugel auf die gewünschte Temp. erhitzt war. Der Druck in der Bombe betrug 800 bis 900 Atmosphären, die Temp. 300—1000°. Aus der diffundierten Menge wird der

Diffusionskoeffizient berechnet. Er hängt von der Temp. nach einem Exponentialgesetz ab. Verss. bei 1000° und 3 Atmosphären Druck bestätigen die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes und liefern den gleichen Wert des Diffusionskoeffizienten wie die Verss. bei hohem Druck. Weiter wurden Verss. über Löslichkeit des H_2 in Quarz zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten angestellt, der in die Diffusionsgleichung eingeht. Durch Austreiben der vom Quarz in der Bombe unter Druck und bei hoher Temp. absorbierten Gasmenge aus dem Quarz durch Erhitzen auf noch höhere Temp. als der, bei der die Absorption stattgehabt hatte, in ein Vakuum hinein wurden die Versuchsergebnisse bestätigt. Die Absorption von H_2 in Quarz (Temp. 700—1000°) zeigt sich von derselben Größenordnung wie die von H_2 in W. bei Zimmertemp. (Ann. der Physik [4] **46**. 1095—1129. 30/4. [16/2.] Leipzig. Theoret.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. B. Hicks, *Löslichkeit von Gemischen von Natrium- und Kaliumchlorid in Salzsäurelösungen.* Für HCl-freie Lsgg. enthält eine Lsg., die gleichzeitig an KCl und NaCl gesättigt ist, bei 25° etwa doppelt soviel NaCl wie KCl (20, bezw. 11%). Mit wachsender HCl-Konzentration nehmen beide Löslichkeiten stark ab, die des NaCl aber noch mehr, so daß für eine 16,2%ig. HCl die Löslichkeiten gleich, und zwar gleich 4,4% werden. Für höhere HCl-Konzentrationen ist KCl löslicher als NaCl. In der S. von konstantem Kp. (20,3% HCl) lösen sich 2,9% KCl und 2,2% NaCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 844—47. April. [3/2.] United States Geological Survey. Washington.) BYK.

A. Smits und **S. C. Bokhorst**, *Über Quecksilberjodid. I.* Nach einer früheren Ansicht des Vf. besteht das Quecksilberjodid aus mindestens zwei Molekelarten, von denen die α-Molekeln gelb, die β-Molekeln rot sind. Zwischen 180° und 255,3° findet ein kontinuierlicher Übergang von Gelb nach Rot statt, der auf ein allmähliches Verschieben des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen hindeutet. Die früher entwickelte Anschauung, daß in diesem pseudobinären Systeme die gelben Mischkrystalle zwischen 127° und 255,5° kontinuierlich in die roten übergehen, wurde durch Versuche zu bestätigen versucht, bei denen erhitztes HgJ_2 plötzlich abgeschreckt wurde. Diese Abschreckungsversuche und die Tatsache, daß geschmolzenes HgJ_2 eine dunkelrote Fl. ist, die beim plötzlichen Erstarren eine homogene feste rote Phase gibt, führen im Verein mit der Tatsache, daß HgJ_2-Dampf gelb ist, zu derselben T, x-Figur für das untersuchte System, die schon früher gegeben wurde. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 365—73. 9/3. 1915. [15/9. 1914]. Amsterdam, Anorgan.-chem. Lab. der Univ.) MEYER.

A. Smits und **S. C. Bokhorst**, *Über Quecksilberjodid. II.* (S. vorst. Ref.) Es wurden die *Löslichkeitslinien des Quecksilberjodids in Nitrobenzol und in Nitrotoluol* bestimmt. Bei 127,3 bzw. 128° scheint ein Knick in der Löslichkeitskurve aufzutreten, der auf einen Umwandlungspunkt hindeutet. Von dieser Temp. bis zum F. des HgJ_2 sind die Löslichkeitslinien kontinuierlich und zeigen von 240 bis 250° eine außerordentlich starke Zunahme von dx/dT. Vf. zieht aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß die mit dem Farbenwechsel oberhalb 127° verknüpfte Umwandlung des HgJ_2 kontinuierlich verläuft, und daß in dsm Temp.-Intervall, in dem der Farbenwechsel am größten ist, der Wert von dx/dT der Schmelzlinie die stärkste Änderung erfährt. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 374—82. 9/3. 1915. [20/9. 1914]. Amsterdam, Anorg.-chem. Lab. der Univ.) MEYER.

Grinnell Jones und **Miner Louis Hartmann**, *Eigenschaften des Jodsilbers im Lichte neuerer thermodynamischer Auffassungen.* Vff. haben die thermodynamischen

Eigenschaften des AgJ, insbesondere die freie Energie seiner B. aus den Elementen und den Temp.-Koeffizienten der freien Bildungsenergie, mit Rücksicht auf die RICHARDSsche Theorie der kompressiblen Atome und das NERNSTsche Wärmetheorem studiert. Die Messung der freien Energie geschah auf elektrischem Wege. Die erste Elektrode der Zelle war eine Jodelektrode, d. h. ein mit festem Jod bedecktes Pt-Blech, das in eine KJ-Lsg. tauchte; die zweite Ag-AgJ-Elektrode tauchte ebenfalls in eine KJ-Lsg. der gleichen Konzentration. Die Stromleitung geschieht durch Übergang von J, bezw. Ag in den Ionenzustand; da die anodische Lsg. aber mit AgJ gesättigt ist, scheidet sich AgJ fest ab, so daß der stromliefernde Prozeß in der Tat Ag + J = AgJ ist. Für die Messungen, die wegen der erforderlichen Kenntnis des Temp.-Koeffizienten der E.M.K. bei 0 und 25° ausgeführt wurden, wurde die Zelle in ein in einem Dewargefäß befindliches Eis-W.-Gemisch getaucht, bezw. in einen großen, elektrisch kontrollierten Thermostaten. Die Kathodenflüssigkeit war mit J_2 gesättiges KJ; alle Reagenzien waren auf das sorgfältigste gereinigt. Zur Herst. der Ag-AgJ-Elektrode wurde ein Pt-Draht in ein Glasrohr eingeschmolzen, dessen Hg-Füllung die elektrische Verbindung nach außen herstellte. Das herausragende Ende des Pt-Drahtes wurde galvanisch in einer Lsg. von $AgNO_3$ und KCN versilbert, mit einer Paste von Ag_2O und H_2O bedeckt und auf 400—500° erhitzt, wobei sich eine Oberflächenschicht von feinverteiltem Ag bildete. Diese wurde als Anode in einer KJ-Lsg. in AgJ übergeführt. Die J_2-Elektroden wurden nach CROTOGINO (Ztschr. f. anorg. Ch. **24**. 255; C. **1900**. II. 413) hergestellt. Die Berührung der beiden Elektrodenflüssigkeiten darf nur so schwach sein, daß während einiger Tage keine Diffusion von J_2, bezw. des $\overline{J}_3$-Ions zur Ag-Elektrode stattfindet; andererseits darf der innere Widerstand nicht zu groß werden, um die Empfindlichkeit des Potentiometers nicht zu sehr herabzudrücken. Außerdem sollen die Bedingungen an der Grenze der beiden Fll. den theoretischen Voraussetzungen für die Berechnung von Flüssigkeitspotentialen möglichst nahe kommen. Unter Rücksicht hierauf wurde die Zelle folgendermaßen aufgebaut. In ein weites, mit einem Stopfen verschlossenes Reagensglas wurde in der Mitte die J_2-Elektrode eingeführt, die von einem engeren, unten durch einen losen Glasstopfen geschlossenem Rohr umgeben war. In diesem inneren Rohr befand sich die die J_2-Elektrode umgebende Fl. Näher am Rande des großen Reagensglases waren die Ag-AgJ-Elektroden eingesetzt und das Reagensglas mit der zugehörigen Fl. gefüllt. Für die Messungen wurde KJ-Lsg. in den zwei Konzentrationen 0,1- und 0,05-n. verwandt. Bei 0° erhielten Vff. für die erste Lsg. 0,6936 Volt, für die zweite 0,6920 Volt; bei 25° 0,7000, bezw. 0,6992 Volt. Die Fl.-Potentiale wurden als Korrektionen nach den Theorien von PLANCK (Ann. der Physik [3] **39**. 161) und von HENDERSON (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 118; C. **1907**. I. 1768) berechnet, wobei von dem zweiten Autor die mechanische Mischung der Fll. berücksichtigt, von dem ersten vernachlässigt wird. Da in der mit AgJ und der mit J_2 gesättigten KJ-Lsg. die Konzentration des $\overline{J}$-Ions nicht die gleiche ist, muß auch eine Korrektion für osmotische Arbeit angebracht werden. Die so korrigierten E.M.K. ergeben zwischen 0 und 25° einen Temp.-Koeffizienten von +0,000160 Volt/Grad, bezw. +0,000196 Volt/Grad, je nachdem es sich um die Konzentration 0,1-n. oder 0,05-n. handelt. Die freie Bildungsenergie von AgJ ist 65,1 Kilojoule bei 0°, 66,1 Kilojoule bei 25°.

Mit diesem positiven Temp.-Koeffizienten der freien Energie geht ein negativer der Gesamtenergie Hand in Hand. Dies hängt nach RICHARDS' Theorie der kompressiblen Atome mit dem negativen Ausdehnungskoeffizienten von AgJ zusammen. Auch sonst zeigt AgJ merkwürdige thermische und Volumverhältnisse. Bei der B. aus den Elementen tritt abnormer Weise eine Volumvermehrung von 15% ein. Die molekulare Wärmekapazität von AgJ ist größer als die Summe der Wärme-

kapazitäten der Bestandteile, was nach der Theorie von RICHARDS mit der genannten Volumvermehrung zusammenhängt. Die quantitative Formulierung dieser Zusammenhänge soll zwar nicht das NERNSTsche Wärmetheorem bestätigen, wohl aber die allgemeiner gehaltenen thermodynamischen Sätze, die sich aus RICHARDS' Hypothese der kompressiblen Atome (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2417; C. **1915**. I. 819) ergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 752—75. April. [8/2.] Chem. Lab. d. HARVARD Univ. Cambridge, Massachusetts.) BYK.

Wilhelm Prandtl, *Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. III.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **79**. 97; C. **1913**. I. 690.) *Über die Konstitution der Wolframate.* Die Wolframate zeigen bei der Hydrolyse, bezw. bei der Einw. von H-Ionen Analogien zu den Vanadaten und Molybdaten. Vf. schlägt deshalb vor, die gebräuchlichen Formeln entsprechend zu verändern. Die sogenannten *normalen Wolframate*, $Me_2^IWO_4$, bezeichnet Vf. als *neutrale Monowolframate*, welche durch Hydrolyse zunächst in *saure Monowolframate*, Me^IHWO_4, übergehen. Die durch weitere Abspaltung von Base (durch Einw. von SS.) entstehenden *Parawolframate*, $3Me_2^IO \cdot 7WO_3 \cdot nH_2O$, sind den Paramolybdaten analog und deshalb als Verbb. von 1 Mol. Triwolframat mit 4 Mol. saurem Monowolframat aufzufassen, z. B. $K_2H_4W_3O_{12} \cdot 4KHWO_4 \cdot 2H_2O$ statt $3K_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O$. Die das Endprod. der Einw. von S. darstellenden *Metawolframate*, $Me_2^IO \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$, sind als *Hexawolframate* aufzufassen, indem man die empirische Formel mit $1^1/_2$ multipliziert, z. B. $K_3HW_6O_{20} \cdot 7H_2O$ statt $K_2O \cdot 4WO_3 \cdot 5H_2O$. Die vom Vf. vorgeschlagenen Formeln gestatten, die Beobachtungen übersichtlicher und einheitlicher als bisher darzustellen. Auch die Auffassung des Vfs., daß sich bei der Einw. von SS. auf Monowolframat intermediär *Triwolframat* (z. B. $K_2H_2W_3O_{11} \cdot H_2O$) bildet, läßt sich durch längst bekannte Verss. stützen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 692—98. 24/4. [7/4.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Emil O. Ellingson, *Die Neutralisationswärme von Hydroxylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd.* Vf. benutzt das von RICHARDS und ROWE (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 187; C. **1908**. II. 1667) durchgearbeitete adiabatische Calorimeter für seine Beststt. Als neutralisierende SS. wurden wss. HCl, H_2SO_4 und Trichloressigsäure gewählt. Die folgenden Werte wurden erhalten, wobei Daten von THOMSEN in Klammern beigefügt sind:

$NH_2OH + HCl$		$NH_2OH + CCl_3COOH$		$NH_2OH + {}^1/_2 H_2SO_4$	
Konz.	Neutral.-Wärme	Konz.	Neutral.-Wärme	Konz.	Neutral.-Wärme
1 : 50	9483 cal.	1 : 100	9681 cal.	1 : 50	11445 cal.
1 : 200	9292 „	1 : 200	9280 „	1 : 200	11071 „
	[9260] „				[10790] „

$(CH_3)_4NOH + HCl$		$(CH_3)_4NOH + CCl_3COOH$		$(CH_3)_4NOH + {}^1/_2 H_2SO_4$	
Konz.	Neutral.-Wärme	Konz.	Neutral.-Wärme	Konz.	Neutral.-Wärme
1 : 200	12637 cal.	1 : 200	12617 cal.	1 : 200	14431 cal.
	[13745] „				[15515] „

Für Hydroxylamin sind die Werte des Vf. 0,3—2,6% höher als die von THOMSEN, für Tetramethylammoniumhydroxyd etwa 7,5% niedriger. Die Neutralisationswärmen mit Trichloressigsäure sind vom Vf. erstmalig gemessen. Vf. hält seine Werte angesichts der benutzten Methode für sehr genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 699—709. April. [29/1.] Lab. f. physik. Chem. an d. Univ. von Wisconsin, Madison.) BYK.

K. A. Hofmann und **K. Schumpelt**, *Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure.* Wie früher (HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1665; C. **1913**. II. 231) gezeigt worden ist, oxydieren die durch Osmiumtetroxyd aktivierten Chloratlsgg. die verschiedenen Arten amorpher Kohle zu Kohlensäure, während Mellogen zurückbleibt. Die Kohlensäureentwicklung verläuft hierbei zunächst meist langsam, wird später sehr lebhaft. In diesem Stadium reagiert die Lsg. sauer, und treten leicht nachweisbare Mengen von Chlordioxyd auf. Die Ursache des Ansteigens der Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der B. von Ameisensäure, die aus dem Chlorat Chlordioxyd entwickelt. Die weitere Unters. hat ergeben, daß Ameisensäure besonders bei höheren Konzentrationen die Chlorate sehr energisch aktiviert, indem sie diese unter Kohlensäureentwicklung zu Chlordioxyd reduziert, das dann seinerseits die betreffenden Oxydationen bewirkt. Hierbei kommt die Säurestärke der Ameisensäure nicht so sehr in Betracht, als ihre reduzierende Wrkg., wie daraus hervorgeht, daß Essigsäure, Mono- und Trichloressigsäure, sowie Phosphorsäure in zur Ameisensäure äquivalenten Konzentrationen das Chlorat nicht merklich angreifen. Für die praktische Verwendung ist der Umstand maßgebend, daß die Ameisensäure aus dem im Vergleich zum Chlordioxyd schwer reduzierbaren Chlorat das Chlordioxyd viel schneller freimacht, als sie dieses selbst verbraucht. Man kann daher mittels des durch die Ameisensäure gebildeten Chlordioxyds andere Stoffe oxydieren, die von angesäuertem Chlorat allein nicht angegriffen werden, und zwar erhält man bis zu $^5/_6$ des Chloratsauerstoffes in Form des erwarteten Oxydationsprod., während nur $^1/_6$ von der Ameisensäure verbraucht wird.

Beim Lösen von 2 g Natriumchlorat in 50 ccm 95%ig. Ameisensäure entwickeln sich bald in der Wärme CO_2 u. Chlordioxyd. Bei 15° verläuft die Rk. hinreichend langsam, um messend verfolgt werden zu können, indem nach 5 Tagen gegen 52 ccm CO_2 entwickelt sind, während in der Fl. reichlich Chlordioxyd vorhanden ist, ohne daß durch angesäuerte Silbernitratlsg. nennenswerte Mengen AgCl gefällt werden. Hiernach verläuft die Reduktion des Chlorates schrittweise, in dem sie zunächst zum Chlordioxyd führt, ohne von diesem gleichzeitig zum Chlorid fortzuschreiten. Der Verlauf der beiden Phasen des Reduktionsprozesses wird für Lsgg. von $KClO_3$ in Ameisensäure von verschiedener Konzentration (70—100%) durch quantitative Best. der jeweils vorhandenen Mengen Chlordioxyd und Salzsäure, bezw. Chlorid ermittelt und graphisch dargestellt. Aus diesen Beststs. ergibt sich, daß sowohl die Entwicklung, als auch die Reduktion des Chlordioxyds mit steigendem Wassergehalt der Ameisensäure verlangsamt wird und zwar derart, daß bei einer ca. 70%ig. S. Entwicklung und Verbrauch von Chlordioxyd nahezu gleich schnell erfolgen, und in keinem Zeitpunkt erhebliche Mengen Chlordioxyd auftreten. Umgekehrt erfolgt die Entwicklung von Chlordioxyd, je konzentrierter die S. ist, immer schneller im Vergleich zum Verbrauch, und die Menge des für andere Zwecke verwendbaren Chlordioxyds wächst bis zu einem Optimum bei ungefähr 95%ig. Ameisensäure. Eine S. dieser Konzentration eignet sich besonders zur Oxydation von solchen Stoffen, die durch angesäuerte Chloratlsg. allein nicht merklich oxydiert werden. Beispiele sind die Oxydation von Indigo, von Anilin u. von Anthracen. — 10 ccm einer 1%ig. Lsg. von Indigoschwefelsäure werden mit W. u. Ameisensäure (1,21) auf 60 ccm gebracht und dann mit 4 ccm einer 40%ig. $NaClO_3$-Lsg. versetzt. Bei Zimmertemp. im zerstreuten Tageslicht wird die Umfärbung von Blau nach Gelb vollständig: in 5 Stdn. mit 5 ccm W. + 45 ccm S., in 17 Stdn. mit 10 ccm W. + 40 ccm S., in 8 Tagen mit 20 ccm W. + 50 ccm S., in 18 Tagen mit 25 ccm W. + 25 ccm S.; bei Verwendung von 35 ccm W. + 15 ccm S. bleibt auch nach 20 Tagen eine blaugrüne Färbung beistehen. Für die Geschwindigkeit der Oxydation ist nicht die durch die Konzentration der Wasserstoffionen ausdrückbare Säurestärke maßgebend. Die Oxydation beruht vielmehr in erster Linie auf der

Reduktion des Chlorates durch die Ameisensäure zu Chlordioxyd, das dann den Indigo bleicht. Essigsäure an Stelle der Ameisensäure bleibt unwirksam. — 5 ccm Anilin werden mit W. und Ameisensäure auf 55 ccm gebracht u. dann mit 5 ccm einer 40%ig. $NaClO_3$-Lsg. bei 25—30° stehen gelassen. Die Fällung von blaugrünen Flocken tritt ein: in 2 Tagen mit 10 ccm W. + 40 ccm S., in 7 Tagen mit 20 ccm W. + 30 ccm S., in 17 Tagen mit 30 ccm W. + 20 ccm S.; bei 40 ccm W. + 10 ccm S. erfolgt auch nach 20 Tagen keine B. von Anilingrün. Das gleiche ist bei der Verwendung von 10 ccm W. + 40 ccm Eg. der Fall. — 5 g Anthracen werden mit 3 g $KClO_3$ und 100 ccm Ameisensäure 36 Stdn. geschüttelt, dann mit W. verdünnt, und das Anthrachinon mittels 100%ig. H_2SO_4 von dem Anthracen getrennt und schließlich über Magnesia sublimiert. Fast wasserfreie Ameisensäure ergibt 2,7 g Reinanthrachinon und eine 90%ig. S. 3,65 g Anthrachinon; bei Verwendung einer 55%ig. S. wird die Anthrachinonbildung erst nach 7 Tagen qualitativ deutlich nachweisbar. Um die maximale Ausbeute an Anthrachinon mit einer gegebenen Menge Chlorat zu ermitteln, werden 3,53 g $NaClO_3$ mit 6 g Anthracen von 97% Reingehalt in 100 ccm 90%ig. Ameisensäure mehrere Tage geschüttelt und schießlich so lange auf 60° erwärmt, bis alles Chlorat verbraucht ist. Erhalten werden 5,0 g Reinanthracen, so daß ziemlich genau $^5/_6$ vom Oxydationswert des Chlorates für die Anthrachinonbildung und nur $^1/_6$ von der Ameisensäure verbraucht wird. Will man in bezug auf Anthracen die maximale Ausbeute an Anthrachinon erhalten, so muß man gemäß dem vorhergehenden den berechneten Überschuß an $NaClO_3$ verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 816—22. 8/5. [7/4.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

George Macdonald Bennett, *Die Molekularassoziation der Essigsäure.* Die Oberflächenspannung der *Essigsäure* wurde durch Messung der capillaren Steighöhe zwischen 15 und 150° bestimmt; die Steighöhe ändert sich linear mit der Temp. Da die *totale molekulare Oberflächenenergie* (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 475; C. **1913**. II. 1450) der Essigsäure sich mit der Temp. nicht merklich ändert, sie beträgt im Mittel 877 erg, muß Essigsäure in dem erwähnten Bereich als eine normale Fl. angesehen werden. Die fl. Essigsäure muß also aus unveränderlichen Molekeln $(C_2H_4O_2)_n$ bestehen, und zwar spricht alle Erfahrung für n = 2; diese komplexe S. müßte dann zweibasisch sein und saure Salze bilden; was ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt wird. Die *Oberflächenspannung* der Essigsäure in dyn/qcm beträgt:

10°	30°	50°	70°	90°	110°	130°	150°
28,96	26,87	24,82	22,80	20,81	18,90	17,00	15,17

(Journ. Chem. Soc. London **107**. 351—60. März. [3/2.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Arthur Rosenheim, *Die Einwirkung von Titantetrachlorid auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen. Nach Versuchen von* **Richard Schnabel** und **Robert Bilecki**. VI. Mitteilung: *Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide.* Es wurde schon früher (vgl. L. SINGER, Diss., Budapest 1903; A. COHN, Diss., Berlin 1905, u. R. SCHNABEL, Diss., Berlin 1906) die Rk. des Titantetrachlorids in Hinsicht auf B. organischer Additionsverbb. untersucht und dabei eine Reihe von Verbb. erhalten, welche zu den von HAUSER u. LEWITE (vgl. S. 1292) beschriebenen Salzen der *Titansalicylsäure* in naher Beziehung stehen.

Versetzt man eine Lsg. von 3 Mol. *Salicylsäure* in wasserfreiem Ä. mit 1 Mol. $TiCl_4$, so bildet sich beim Sieden unter HCl-Entw. eine tiefrote Lsg., aus welcher sich purpurrote Krystalle einer *Verb.* $TiC_{21}H_{16}O_9Cl_2$ = $TiCl(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3,HCl$, ausscheiden, welche an der Luft Salzsäure abgibt und bei 115° unter Zers. schm.

An das Titan sind (vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1595; **37**. 588; LIEBIGS Ann. **344**. 300; C. **1903**. II. 30; **1904**. I. 867) die drei Salicylsäurereste mit je einer Haupt- u. Nebenvalenz gebunden u. bilden einen Komplex, in dessen zweiter Sphäre sich das durch Hauptvalenz gebundene Chloranion und das angelagerte Chlorwasserstoffmolekül befinden. — Bei Anwendung von Titantetrabromid bildet sich die analoge Bromverb. $TiBr(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3, HBr$, welche schon früher beschrieben worden ist. — Mit 2—3 Mol. *Salicylsäuremethylester* in äth. Lsg. auf 1 Mol. $TiCl_4$ erhält man rubinrote, wenig luftbeständige Krystalle, deren einfache Formel $TiCl_2(O \cdot C_6H_4CO_2CH_3)_2$ analog den Diketontitanverbb. von DILTHEY zu verdreifachen ist; man erhält so $Ti_3C_{48}H_{42}O_{18}Cl_6 = [Ti(O \cdot C_6H_4CO_2CH_3)_3]_2TiCl_6$. Die Verb. ist ein Salz der Titanchlorwasserstoffsäure, H_2TiCl_6. — Die von SINGER früher hergestellte entsprechende Verb. des *Salicylsäureäthylesters*, purpurrote Krystalle der Formel $Ti_3C_{54}H_{54}O_{18}Cl_6 = [Ti(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5)_3]_2TiCl_6$, ist außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, was von DILTHEY und SCHUMACHER bestätigt wurde. — Aus *Salicylaldehyd* und einer Lösung $TiCl_4$ in wasserfreiem Chlf. scheidet sich (SCHNABEL, bestätigt von DILTHEY u. SCHUMACHER) ein purpurrotes, gegen Feuchtigkeit äußerst empfindliches Krystallpulver der Formel $Ti_3C_{42}H_{30}O_{12}Cl_6 = [Ti(O \cdot C_6H_4 \cdot CH)_3]_2TiCl_6$ aus. — Erhitzt man die Salicylsäureverb. $Ti(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2Cl, HCl$ im trockenen Luftstrom, so verliert sie bei 65—70° ungefähr die Hälfte des Chlors; sie spaltet offenbar das Mol. Salzsäure ab. Erhitzt man höher, im Kohlensäurestrom auf 140—150°, so wird weiter Chlor abgespalten, und es hinterbleibt ein *Titansalicylat*, $TiC_{14}H_8O_6 = Ti(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2$, ein rotes, schwer schmelzbares Pulver, welches in absol. A. mit gelber Farbe l. ist. Die bereits von LEVI (Ann. Chim. et Phys. [6] **25**. 433) beschriebene Verb. erhält man bequemer, wenn man 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. $TiCl_4$ in benzolischer Lsg. mindestens 6 Stunden sd. läßt. Die alkoh. Lsg. dieser Verbindung, welche als Anhydrid einer Säure $O : Ti(O \cdot C_6H_4CO_2H)_2$ aufgefaßt werden kann, liefert mit Pyridin ein *Pyridiniumsalz*, $TiC_{24}H_{20}O_7N_2 = O : Ti(OC_6H_4CO_2C_5H_5N)_2$; hellgelbe, mkr. Prismen (aus A.). — Versetzt man eine alkoh. Lsg. des Chlorhydrats $Ti(OC_6H_4CO_2H)_3Cl, HCl$, mit einer alkoh. Pyridinlsg., so erhält man orangerote, aus Nadeln zusammengesetzte Krystalldrusen der Formel $TiC_{31}H_{24}O_9N_2 = C_6H_4{<}^{-O-}_{CO_2}{>}Ti(OC_6H_4CO_2 \cdot C_5H_5N)_2$. Dieses Salz ist offenbar identisch mit der von HAUSER u. LEVITE durch Einw. von wss. salzsaurer Titansäurelsg. auf Salicylsäure erhaltenen Verbindungsreihe. Die vom Vf. angenommene Strukturformel bringt die Basizität dieser *Titantrisalicylsäure* besser zum Ausdruck als die Formel von HAUSER und LEVITE. Es werden also die früheren Angaben von ROSENHEIM u. SCHNABEL, daß durch Einw. von Pyridin auf $Ti(OC_6H_4CO_2H)_3Cl, HCl$ die Verb. $O : Ti(OC_6H_4Cl_2 \cdot C_5H_5N)_2$ entsteht, zugunsten der Angaben von HAUSER u. LEVITE richtig gestellt.

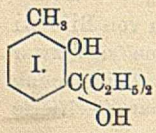
Anders wie die Salicylsäure verhalten sich nach den Feststellungen von **Bilecki** die m- und p-Oxybenzoesäure gegen Titantetrachlorid. Es bilden sich zwar auch rot gefärbte Lsgg., deren Entstehung möglicherweise auf eine Beimengung von Salicylsäure zurückzuführen ist. Es ist aber nicht möglich, charakterisierte Verbb. zu erzielen.

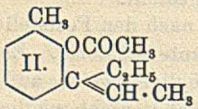
Von den Kresotinsäuren reagierte nach **Bilecki** nur diejenige, welche als Homologe der Salicylsäure die OH- und CO_2H-Gruppe in o-Stellung enthalten, wie Salicylsäure gegen $TiCl_4$. 3 Mol. *m-Kresotinsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ (1,3,4), verbinden sich in äth. Lsg. mit 1 Mol. $TiCl_4$ unter HCl-Entw. zu einer *Verbindung* $TiC_{24}H_{22}O_9Cl_2 = Ti[OC_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H]_3Cl, HCl$; purpurrote, cantharidenglänzende Krystalle; geht beim Erhitzen in ein ziegelrotes, chlorfreies *Pulver*, $TiC_{16}H_{12}O_6 = Ti[OC_6H_3(CH_3) \cdot CO_2]_2$, über, welches mit gelber Farbe in A. l. ist. Es bildet ein rotgelbes, krystallinisches *Pyridiniumsalz* der Zusammensetzung $TiC_{34}H_{30}O_9N_2 =$

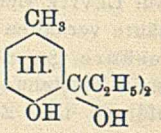
$CH_3C_6H_3<^{-O-}_{CO_2}>Ti[OC_6H_3(CH_3)CO_2 \cdot C_5H_6N]_2$. Das Pyridiniumsalz gehört offenbar derselben Verbindungsreihe an, deren Ammoniumsalz HAUSER und LEVITE beschrieben haben.

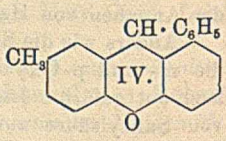
Von Diphenolen reagiert nach **Bilecki** *Brenzcatechin* mit $TiCl_4$ unter B. einer krystallinischen Verb. (vgl. auch HAUSER, LEVITE, a. a. O.), während Hydrochinon und Resorcin keine isolierbaren Stoffe lieferten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 447—52. 24/4. [9/3.] Wissenschaftl.-chem. Lab. Berlin N.) BLOCH.

H. Berlitzer, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf o- und p-Kresotinsäuremethylester. 3-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol*, $C_{12}H_{18}O_2$ (I.), aus 3 Mol. C_2H_5MgBr und 1 Mol. o-Kresotinsäuremethylester in äth. Lsg., flache Blättchen aus verd. A., ll. in den organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 72%. — *3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol*, $C_{14}H_{18}O_2$ (II.), durch Kochen des vorhergehenden tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, farblose, ölige, eigenartig riechende Fl., $Kp._{11}$ 124—127°, färbt sich an der Luft gelb, Ausbeute 75%. — *3-Methyl-2-oxy-1(äthylpropen-1)-benzol*, $C_{12}H_{16}O$, durch Verseifen der vorhergehenden Verb. mit 25%ig. alkoh. Kalilauge, $Kp._{13}$ 108—112°, addiert in CS_2-Lsg. Brom ohne HBr-Abspaltung, entwickelt jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum HBr in Strömen unter B. einer klebrigen, braunen M. — *3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol*, $C_{14}H_{22}O_2$, aus 3 Mol. Propylmagnesiumbromid und 1 Mol. o-Kresotinsäuremethylester in äth. Lsg.; breite, strahlig angeordnete Prismen aus Bzl., F. 157°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 80%. — *3-Methyl-2-acetoxy-1(1-propylbuten-1)-benzol*, $C_{16}H_{22}O_2$, farbloses, angenehm riechendes Öl, $Kp._{11}$ 138—142°, Ausbeute 75%. — *3-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1)-benzol*, $C_{14}H_{20}O$, farbloses Öl, $Kp._{11}$ 124—127°. — *3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol*, $C_{22}H_{22}O_2$, aus 3 Mol. Benzylmagnesiumchlorid und 1 Mol. o-Kresotinsäuremethylester in äth. Lsg., dünne Prismen aus Lg. oder Amylalkohol, F. 121—122°, wl. in hochsd. PAe., Ausbeute 33%. Ließ sich nicht in ein Olefin überführen. — *3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol*, $C_{20}H_{18}O_2$, aus 3 Mol. C_6H_5MgBr und 1 Mol. o-Kresotinsäuremethylester, derbe, monokline Prismen aus hochsd. PAe., ähnlich den Feldspatkrystallen, neben zarten, langgestreckten Prismen, F. 120—121°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, Ausbeute 35—40%. Ließ sich nicht in ein Olefin überführen. — *3-Methyl-2-oxy-1-(di-α-naphthylmethanol)-benzol*, $C_{28}H_{22}O_2$, aus 3 Mol. α-Naphthylmagnesiumbromid u. 1 Mol. o-Kresotinsäuremethylester, farblose Krystalle (Fig. im Original) aus Chlf. + A., F. 214° unter Gelbfärbung, zll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in den übrigen Lösungsmitteln, färbt sich am Licht braun; Ausbeute 10%.









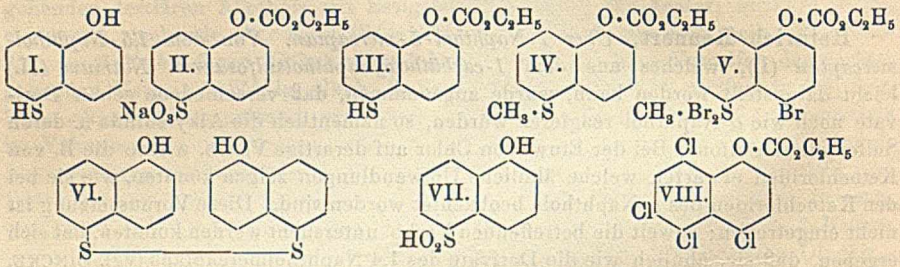
5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol, $C_{12}H_{18}O_2$ (III.) aus 4 Mol. C_2H_5MgBr u. 1 Mol. p-Kresotinsäuremethylester, flache Blättchen aus verd. A., F. 81—82°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 80%. — *5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol*, $C_{14}H_{18}O_2$, ölige, eigenartig riechende, sich an der Luft gelb färbende Fl., $Kp._{12}$ 138—139°, Ausbeute 80%. — *5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol*, $C_{12}H_{16}O$, farbloses, angenehm riechendes Öl, $Kp._{10}$ 116—119°, Ausbeute 30%. — *5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol*, $C_{14}H_{22}O_2$, farblose, breite Nadeln aus hochsd. PAe., F. 84—85°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 80%.

— *5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1)-benzol*, $C_{16}H_{22}O_2$, wasserhelle, ölige, eigenartig riechende Fl., Kp.$_{12}$ 150—152°, Ausbeute 78%. — *5-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1)-benzol*, $C_{14}H_{20}O$, farblose Fl., Kp.$_{11}$ 136—138°, Ausbeute 80%. — *5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol*, $C_{22}H_{22}O_2$, derbe, farblose Krystallkörner aus A., F. 111—112°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol*, $C_{20}H_{18}O_2$, farblose Krystalle (Fig. im Original) aus verd. A., verd. Aceton oder Chlf. + Bzn., F. 166—167°, geben mit konz. H_2SO_4 eine Orangefärbung, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 70%. — *7-Methyl-9-phenylxanthen*, $C_{20}H_{16}O$ (IV.), durch Erhitzen der vorhergehenden Verb. auf ihren F., weiße, mkr. Nadeln aus Chlf. + Bzn., F. 145°. — *5-Methyl-2-oxy-1-di-α-naphthylmethanolbenzol*, $C_{28}H_{22}O_2$, mkr., sich an der Luft rotbraun färbende Krystalle aus Chlf. + Bzn., F. 184° unter Zers., zwl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; l. in Eg. unter Rotfärbung. (Monatshefte f. Chemie **36**. 191—209. Febr. und März. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Rennert, *Über 1-Naphthol-5-mercaptan.* Von dem *1,5-Naphtholmercaptan* (I.), welches aus dem *1-carbäthoxynaphtholsulfosauren Natrium* (II.) leicht dargestellt werden kann, wurde angenommen, daß verschiedene seiner Derivate noch wie α-Naphthol reagieren würden, so namentlich die Alkylsulfide u. deren Sulfoxyde u. Sulfone. Bei der Einw. von Chlor auf derartige Verbb. wurde die B. von Ketochloriden erwartet, welche ähnliche Umwandlungen zeigen konnten, wie sie bei den Ketochloriden des α-Naphthols beobachtet worden sind. Diese Voraussetzung ist nicht eingetroffen; soweit die betreffenden Verbb. untersucht werden konnten, hat sich ergeben, daß sie, ähnlich wie die Derivate des 1,4-Naphtholmercaptans (vgl. ZINCKE, RUPPERSBERG, S. 430), unter dem Einfluß von Chlor in unkrystallisierbare, nicht zu definierende Prodd. übergehen. Ein unerwartetes Resultat ist mit den Carbäthoxyderivaten erhalten worden; das Mercaptan, sowie dessen Benzylverb. spalten bei der Einw. von Chlor den Schwefel ab u. gehen in Chlorderivate des Carbäthoxynaphthols über. — Zur Darst. des 1,5-Naphtholmercaptans wird das carbäthoxynaphtholsulfosaure Salz in das Sulfochlorid übergeführt, dieses zum Carbäthoxymercaptan (III.) reduziert und letzteres verseift. Aus dem Carbäthoxymercaptan sind dargestellt worden das Disulfid, das Methylsulfid (vgl. IV.), aus diesem das Sulfon und ein gebromtes Perbromid (V.). Durch Behandeln mit W. geht das Perbromid in das entsprechende gebromte Sulfoxyd über. Das Sulfoxyd selbst hat sich hier ebensowenig wie in der 1,4-Reihe durch Oxydation des Methylsulfids erhalten lassen, immer entstand das Sulfon. Leicht darstellbar ist auch das 1-Carbäthoxynaphthol-5-benzylsulfid; bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefert es das zugehörige Sulfon. Das Sulfoxyd konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Die Carbäthoxyderivate lassen sich mit Alkali leicht verseifen u. in die entsprechenden Derivate des 1,5-Naphtholmercaptans überführen. Auch die 1,5-Naphtholsulfinsäure (VII.) hat sich aus dem Carbäthoxysulfochlorid leicht darstellen lassen; ihr Methyläther ist identisch mit dem erwähnten Naphtholmethylsulfon; die Überführung der Sulfinsäure in das zugehörige 1,5-Naphtholschwefelbromid mit Hilfe von Bromwasserstoff ist nicht gelungen.

Bei dem Carbäthoxybenzylsulfid tritt durch Einw. von Chlor eine weitergehende Zers. ein, man erhält eine schwefelfreie Verb., welche der Formel $C_{13}H_7O_3Cl_5$ entspricht. Der Schwefel spaltet sich als Chlorschwefel ab, während die Benzylgruppe in Benzyl-, bezw. Benzalchlorid übergeht. Die Verb. $C_{13}H_7O_3Cl_5$ bildet sich auch aus dem Carbäthoxymercaptan bei der Einw. von Chlor. Ihrer Herkunft nach kann sie nur ein Derivat des Carbäthoxynaphthols sein, am wahrscheinlichsten erscheint vorläufig Formel VIII. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Beständigkeit des Chlorderivats gegen reduzierende Einflüsse; es wird in

Eg.-Lsg. weder durch Zinnchlorür, noch durch Jodkalium verändert. Andererseits läßt es sich aber durch Alkali zers.; es wird nicht nur die Carbäthoxygruppe eliminiert, sondern es tritt auch Chlor aus, wie es scheint, werden 2 Atome Chlor durch 2 OH-Gruppen ersetzt. — Bei erschöpfender Chlorierung des Carbäthoxy-α-naphthols erhält man aus dem Naphtholderivat eine Verb., welche der oben erwähnten nahe zu stehen scheint; sie enthält 1 Atom Chlor weniger. Wahrscheinlich wird das an Stelle 5 stehende Wasserstoffatom durch Chlor nicht ersetzt, während bei der Abspaltung von SH oder $S \cdot CH_2C_6H_5$ hier Chlor eintritt. Gegen Zinnchlorür ist auch diese Verb. beständig, Alkali greift sie an, es tritt Verseifung und gleichzeitig Abspaltung von scheinbar einem Atom Chlor ein. Das Verseifungsprod. gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure einen chinonartigen Körper, der ein gut krystallisierendes, dunkelrotes Anilid liefert, woraus man wohl schließen darf, daß in dem Prod. noch ein Naphthalinderivat vorliegt, und nicht etwa Spaltung eingetreten ist.



Experimenteller Teil. *1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosaures Natrium*, $Na \cdot C_{13}H_{11}O_6S$ (II.); man entfernt die färbenden Verunreinigungen des technischen 1,5-naphtholsulfosauren Natriums durch Bleisulfid (Zusatz von Bleiacetat und Natriumsulfid zur wss. Lsg.) und versetzt es mit Natronlauge und Chlorkohlensäureester; fast farblose Nadeln (aus W.); fast unl. in A.; geht mit PCl_5 über in *1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid*, $C_{13}H_{11}O_5ClS$; Nadeln (aus Bzn.); F. 79°; ll. in Eg. und Bzl.; ist gegen HCl beständig. — *1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfanilid*, $C_{19}H_{17}O_5NS$; Blättchen (aus A.); F. 129°; ll. in Eg., wl. in Bzn. — *1 Carbäthoxynaphthol-5-mercaptan*, $C_{13}H_{12}O_3S$ (III.); aus dem Sulfochlorid mit Zinkstaub, A. und konz. Salzsäure; Krystalle (aus A.); F. 41—42°; ll. in Bzl. und Eg., wl. in Bzn.; die alkal. Lsg. oxydiert sich rasch. — Acetylverb., $C_{15}H_{14}O_4S$; seidenartige Nadeln (aus verd. A.); F. 86°; ll. in Eg. — *1,1'-Carbäthoxynaphthol-5,5'-disulfid*, $C_{26}H_{22}O_6S_2$; aus dem Carbäthoxymercaptan, gel. in A., mit Eisenchloridlsg.; Blättchen (aus Bzn.); F. 87°; ll. in A. und Eg. — *1-Carbäthoxynaphthol-5-methylsulfid*, $C_{14}H_{14}O_3S$ (IV.); aus dem Carbäthoxymercaptan, gel. in A., mit Sodalsg. und Methylsulfat; Nadeln (aus Methylalkohol); F. 79°; ll. in A. und Eg., wl. in Bzn.; geht in Eg. mit Brom über in *1-Carbäthoxybromnaphthol-5-methylsulfidperbromid*, $C_{14}H_{13}O_3Br_3S$ (V.?); rotbraune Nadeln; F. 103° unter Zers.; geht mit W. über in *1-Carbäthoxybromnaphthol-5-methylsulfoxyd*, $C_{14}H_{13}O_4BrS$; Nadeln (aus Bzn.); F. 119—120°; ll. in A., Bzl. u. Eg. — *1-Carbäthoxynaphthol-5-methylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_5S$; aus dem Carbäthoxymethylsulfid, gel. in Eg., mit Perhydrol auf dem Wasserbad; Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 94—95°; zll. in A. und Eg. — *1-Carbäthoxynaphthol-5-benzylsulfid*, $C_{20}H_{18}O_3S$; aus dem Carbäthoxymercaptan, gel. in A., mit Sodalsg. und Benzylchlorid; Blättchen (aus A.); F. 136—137°; zll. in Bzl. und Eg., wl. in Bzn.; liefert beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglsg. das 1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid, mit H_2O_2 in Eg.-Lsg. *1-Carbäthoxynaphthol-5-benzylsulfon*, $C_{20}H_{18}O_5S$; Nadeln (aus A.); F. 130°; zll. in Eg. und Bzl., swl. in Bzn.

1-Naphthol-5-mercaptan, $C_{10}H_8OS$ (I.); aus dem 1-Carbäthoxynaphthol 5-mercaptan

beim Kochen mit verd. NaOH unter Zusatz von Natriumsulfid; Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 131—132°; ll. in A. und Eg.; die alkal. Lsg. oxydiert sich leicht an der Luft. — Diacetylverb., $C_{14}H_{12}O_3S$; spießige Nadeln (aus A.); F. 149—150°; zll. in Eg. — *1,1'-Naphthol-5,5'-disulfid*, $C_{20}H_{14}O_2S_2$ (VI.); durch Verseifen der Carbäthoxyverb. in alkoh. Lsg. dargestellt; Nadeln (aus Eg.); F. 212°; zll. in A., wl. in Bzn. — Diacetylverb.; Blättchen (aus verd. Eg.); F. 154°; wl. in A. — *1-Naphthol-5-methylsulfid*, $C_{11}H_{10}OS$; aus der Carbäthoxyverb. durch Verseifen mit alkoh. Alkali dargestellt; Blättchen (aus verd. A.); Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 154—155°; ll. in Eg. — Acetylverb., $C_{13}H_{12}O_2S$; Nädelchen (aus A.); F. 77—78°; ll. in Eg. — *Methylverb.*, $C_{12}H_{12}OS$; aus 1,5-Naphtholmercaptan oder aus dem Carbäthoxymercaptan, gel. in NaOH, mit Dimethylsulfat; silberglänzende Blättchen (aus Eg.); F. 134°; zll. in A. — *1-Naphthol-5-methylsulfon*, $C_{11}H_{10}O_3S$; aus der Carbäthoxyverb. mit A. und Natronlauge; Nadeln (aus h. W.); F. 163°; ll. in A., Bzl. und Eg. — *1-Naphthol-5-benzylsulfid*, $C_{17}H_{14}OS$; durch Verseifen von Carbäthoxybenzylsulfid in alkoh. Lsg. mit Alkali; seideglänzende Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 130°; zll. in A. und Eg. — Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_2S$; Blättchen (aus Eg.); F. 157°; zll. in Bzl., wl. in A. — *1-Naphthol-5-benzylsulfon*, $C_{17}H_{14}O_3S$; aus dem Carbäthoxysulfon durch Verseifung; Nadeln (aus Eg.); F. 234°; zll. in h. A. — Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_4S$; Nadeln (aus A.); F. 118°; l. in Bzl., A. u. Eg. — *1-Naphthol-5-sulfinsäure*, $C_{10}H_8O_3S$ (VII.); aus Carbäthoxynaphtholsulfochlorid durch Reduktion mit Natriumbicarbonat und Natriumsulfit; Krystalle (aus Ä. + Bzn.); zers. sich oberhalb 120° unter Schwärzung; l. in A. und W.; geht mit Bromwasserstoff der Hauptsache nach wahrscheinlich in 1,1'-Naphthol-5,5'-disulfid, durch Methylierung des Silbersalzes in den Methyläther über, welcher mit dem oben beschriebenen 1-Naphthol-5-methylsulfon identisch ist. — Dimethyläther, $C_{12}H_{12}O_3S$; seideglänzende Nadeln (aus verd. Methylalkohol); F. 98°; ll. in Eg., wl. in Bzl. und Bzn.

Verb. $C_{13}H_7O_3Cl_5$ (VIII.?); bei erschöpfender Einw. von Chlor auf 1-Carbäthoxynaphthol-5-benzylsulfid oder auf 1-Carbäthoxynaphthol-5-mercaptan; Nadeln (aus Bzn.); F. 129—130°; ll. in h. A., Bzl. und Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 459 bis 470. 24/4. [11/3.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

H. Lecher, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels.* Die aromatischen Disulfide sind die formellen Analoga der Hexaaryläthane: $ArS \cdot SAr$, $Ar_3C \cdot CAr_3$. Zweck dieser Unters. war die Feststellung, ob die Arylgruppen in aromatischen Disulfiden in ähnlicher Weise einen zu leichter Dissoziation führenden Einfluß auf die zweite Valenz des Schwefels ausüben, wie die Arylgruppen in den Hexaaryläthanen. Untersucht wurden das *Phenyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S - S \cdot C_6H_5$, und das *1,1'-Bisdimethylaminodiphenyl-4,4'-disulfid*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S - S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, kurz *p-Dimethylanilinodisulfid* genannt.

Die Farbe. Das farblose *Phenyldisulfid* löst sich in allen indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Benzoesäureäthylester) mit schwach gelber Farbe. Diese Färbung ist anscheinend bisher übersehen worden, da sie erst bei konz. Lsgg. auffallend wird. Die Schmelze des Phenyldisulfids (F. 60—62°) ist ebenfalls gelb. Sie läßt sich unschwer auf Zimmertemp. unterkühlen und ist auch dann gelb. Aus der gelben Schmelze krystallisiert wieder farbloses Disulfid aus. Die schwach gelben Lsgg. des Phenyldisulfids in indifferenten Solvenzien färben sich beim Erhitzen stärker gelb. Beim Erkalten geht die Farbe wieder völlig auf den ursprünglichen Ton zurück. Der Vers. kann mit derselben Lsg. oft wiederholt werden. Auch die Schmelze des Disulfids ist bei höherer Temp. stärker gefärbt. Diese Erscheinungen machen den Eindruck eines Gleichgewichts zwischen einer farblosen und gelben Modifikation. Es ließe sich an eine Tautomerie:

$$C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot S(:S) \cdot C_6H_5,$$

oder an eine Dissoziation $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons 2C_6H_5 \cdot S \cdot$ denken. Die letztere Möglichkeit läßt sich nun experimentell prüfen, indem untersucht wird, ob das BEERsche Gesetz für die Lsgg. des Phenyldisulfids gilt (vgl. PICCARD, LIEBIGS Ann. **381**. 347; C. **1911**. II. 281). Es ließ sich nun feststellen, daß für Lsgg. des Phenyldisulfids das BEERsche Gesetz gilt (benzolische Lsg. bei Zimmertemp., Xylollsg. nahe dem Kp.). Aus der Gültigkeit des BEERschen Gesetzes folgt, daß die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichts nicht zulässig ist. Dieses Versuchsergebnis entsprach den Erwartungen des Vfs., denn Phenyldisulfid ist ein sehr beständiger Körper. — Das *p-Dimethylanilinodisulfid* ist schon in festem Zustande gelb. Auch seine gelben Lsgg. oder Schmelzen werden beim Erhitzen kräftiger gelb, beim Erkalten hell wie zuvor. Das BEERsche Gesetz gilt auch für die Lsgg. dieses Disulfids (Benzollsg. bei gewöhnlicher Temp. und Xylollsg. nahe dem Kp.). Dieses p-Dimethylanilinodisulfid zeigt jene Farbänderung auch beim Erhitzen der festen Substanz: das gelbe Pulver ist bei etwa 100° sehr deutlich dunkler und verblaßt beim Wiedererkalten. Diese Farbänderung der festen Substanz spricht wohl gegen die Annahme eines Gleichgewichts. Da es sich bei beiden Disulfiden sicher um die analoge Erscheinung handelt, dürften sich also die geschilderten Farbwechsel ohne Veränderung der Atomfolge und Molekulargröße vollziehen. Dagegen nimmt der Vf. an, daß parallel mit dem allmählichen Stärkerwerden der Farbe beim Erwärmen eine allmähliche Verschiebung der Valenzverteilung stattfindet. Es ist ja bekannt, daß einerseits die Farben von der Valenzverteilung, andererseits die Valenzkräfte von der Temp. enorm beeinflußt werden. Sind die aromatischen Disulfide in puncto Valenzverteilung wirklich den Hexaaryläthanen analog, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß jene Modifikation der Valenzverteilung beim Erhitzen in einer zunehmenden Schwächung der zweiten Schwefelvalenz, in einer Auflockerung der Schwefel-Schwefel-Bindung bestehen wird. Jene Disulfide müßten daher in der Wärme leicht an dieser Stelle des Moleküls gespalten werden. Dies ist in der Tat der Fall.

Die Spaltungen. Wird eine Xylollsg. des Phenyldisulfids oder des p-Dimethylanilinodisulfids mit metallischem Natrium gekocht, so tritt glatte Umwandlung ins Mercaptid, z. B. $2(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot SNa$, ein. Diese Umsetzung in indifferenten Lösungsmitteln verläuft erst bei ca. 125° glatt. Auch gewisse Schwermetalle reagieren mit den Disulfiden. So entsteht aus p-Dimethylanilinodisulfid und fl. Bleiamalgam in kochendem Xylol das Bleimercaptid, doch vollzieht sich diese Rk. wesentlich langsamer als die Umsetzung mit Natrium. Mit Quecksilber reagiert dieses Disulfid in kochendem Xylol nicht, mit Sauerstoff reagiert keines der Disulfide in sd. Xylol. Interessant ist die leichte Umsetzung mit *Triphenylmethyl*. Eine Lsg. von *Hexaphenyläthan* und p-Dimethylanilinodisulfid in Xylol verliert nach kurzem Sieden (in Toluol bei längerem Sieden) die rote Farbe der h. Triphenylmethyllsgg. Auch bei dieser Rk. wird die Schwefel-Schwefel-Bindung des Disulfids gesprengt, und es entsteht das *1-Dimethylaminophenyl-4-triphenylmethylsulfid*, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$.

Die Aryltriphenylmethylthioäther. Das Phenyltriphenylmethylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$, wird nach E. v. MEYER u. FISCHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **82**. 525; C. **1911**. I. 314) durch Erhitzen von Thiophenol mit Triphenylchlormethan in benzolischer Lsg. dargestellt. Da Hexaphenyläthan durch HCl leicht zu p-Benzhydryltetraphenylmethan umgelagert wird, und andere Triphlenylmethylderivate analoge Umlagerungen erleiden, lag eine ähnliche Veränderung des Thioäthers bei der obigen Synthese im Bereich der Möglichkeit. Das Prod. der Einw. von Thiophenolnatrium und Triphenylchlormethan bei gewöhnlicher Temp. ist aber mit dem Sulfid identisch. — Der Konstitutionsbeweis für das oben erwähnte *1-[Dimethylaminophenyl]-4-triphenylmethylsulfid* ließ sich durch die Spaltung mit konz.

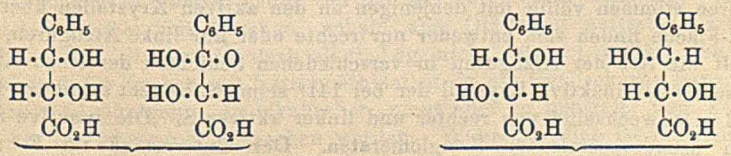
Schwefelsäure erbringen. Die Aryltriphenylmethylsulfide verhalten sich gegen Schwefelsäure wie Triphenylmethylsalze des betreffenden Thiophenols: die Schwefelsäure verdrängt die Thiophenole u. bildet Triphenylcarbinolsulfat. So liefert das *1-Dimethylaminophenyl-4-triphenylmethylsulfid* mit konz. Schwefelsäure die *Sulfate von Triphenylcarbinol* u. *p-Dimethylanilinodisulfid.* Die Aryltriphenylmethylsulfide zers. sich in der Hitze in besonderer Weise; sowohl das Phenyltriphenylmethylsulfid als auch das 1-Dimethylaminophenyl-4-triphenylmethylsulfid dissoziiert bei etwa 200° unter B. von Triphenylmethyl:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S] + C(C_6H_5)_3.$$

Werden die farblosen Lsgg. dieser Thioäther in Naphthalin oder Benzoesäureäthylester zum Sieden erhitzt, so färben sie sich stark gelb. Diese gelben Lsgg. zeigen das Absorptionsspektrum des *Triphenylmethyls* und lassen sich durch Schütteln an der Luft entfärben. Bei neuerlichem Anwärmen dissoziiert eine neue Menge des Thioäthers, die Lsgg. färben sich wieder gelb und zeigen wieder das Triphenylmethylspektrum, welches beim Schütteln verschwunden war.

Phenyltriphenylmethylsulfid; farblose Krystalle; schm. bei 105—106° farblos; sll. in Bzl., Toluol, Chlf. u. h. Lg., ll. in Xylol, Ä., Aceton oder h. Eg., zll. in Gasolin und h. A.; konz. Schwefelsäure l. mit roter Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet. — *1-Dimethylaminophenyl-4-triphenylmethylsulfid*, $C_{27}H_{25}NS$; farblose Blättchen (aus absol. A.); schm. bei 146—148° zu einer gelben Fl.; in festem Zustand beständig; sll. in Bzl. und Chlf., Xylol und Aceton, ll. in Toluol, Ä. u. h. Eg., wl. in Lg., Gasolin und Eg., unl. in verd. HCl oder HNO_3; äth. HCl fällt ein farbloses, krystallisiertes Chlorhydrat, während das Disulfid sich in verd. HCl leicht löst; zers. sich in sd. Eg. unter Gelbfärbung. In sd. Xylol tritt schwache Gelbfärbung ein, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet; diese gelbe Lsg. zeigt nicht das Triphenylmethylspektrum. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 524—36. 24/4. [19/3.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

C. N. Riiber, *Die Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° in ihre optischen Komponenten.* Von den beiden Phenylglycerinsäuren haben PLÖCHL und MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30.** 1608; C. **97.** II. 350) die durch Oxydation der Allozimtsäure gewonnene S. vom F. 121° in ihre optisch-aktiven Komponenten zerlegt, während die Spaltung der aus der Zimtsäure dargestellten S. vom F. 141° nicht gelang. Die genannten Autoren deuten dieses Ergebnis in der Weise, daß die S. vom F. 141° intramolekular (fast vollständig) kompensiert sei, also der Mesoweinsäure entspreche, die S. vom F. 121° der Traubensäure ähnlich räumlich angeordnet sei. Gegen diese Auffassung ist eingewandt worden, daß die Konfiguration der beiden SS. wegen ihrer Beziehung zu den beiden isomeren Zimtsäuren die umgekehrte sein muß, und daß überhaupt eine Kompensation bei diesen SS. ausgeschlossen sei, weil die beiden analog zusammengesetzten Zimtsäuredibromide in ihre Komponenten gespalten worden sind. Dem Vf. ist es nun gelungen, mittels Morphin in Aceton die S. vom F. 141° in ihre Komponenten zu zerlegen. Das maximale Drehungsvermögen beträgt bei 20° für D-Licht 39,63°, während PLÖCHL und MAYER für die aus der racemischen S. vom F. 121° dargestellte Komponente



rac. Phenylglycerinsäure 121°. rac. Phenylglycerinsäure 141°.

31,08° angeben. Da für die Allozimtsäure die cis-Anordnung, somit für die gewöhnliche Zimtsäure die trans-Anordnung bewiesen ist, so muß den beiden racemischen Phenylglycerinsäuren nach ihrer B. die obige Konfiguration zukommen.

Während also eine vollständige intramolekulare Kompensation bei den Komponenten der Phenylglycerinsäure 121° theoretisch ausgeschlossen ist, macht sich, wie aus ihrem kleineren Drehungsvermögen hervorgeht, eine teilweise Kompensation geltend. Das molekulare Drehungsvermögen der Komponenten der Phenylglycerinsäure vom F. 141° beträgt 72,16°, während es für die Weinsäure unter gleichen Bedingungen 21,91° ausmacht. Der Unterschied beträgt also 50,3°, während er bei Phenylglycerinsäure vom F. 121° — Mesoweinsäure 56,6° ausmacht. Der Ersatz eines Carboxyls durch eine Phenylgruppe bewirkt also eine große Steigerung des molekularen Drehungsvermögens.

Als Ausgangsmaterial für die Darst. der Phenylglycerinsäure vom F. 141° dient der *Zimtsäuremethylester*, der aus einer wss., mit KOH neutralisierten Zimtsäurelsg. mittels Dimethylsulfat gewonnen wird. Oxydiert man den Ester in alkoh. Lsg. mittels wss. $KMnO_4$ bei —40° und behandelt das Reaktionsprod. mit KOH (um etwa vorhandenen Phenylglycerinmethylester zu verseifen), so erhält man die *Phenylglycerinsäure* vom F. 141°. Tafeln aus W., sublimiert im absol. Vakuum; 100 g W. lösen bei 20° 9,00 g Substanz; eine wss., 3%ig. Lsg. zeigt $D._{20\,vac.}^{20}$ 1,00874. — Zur Spaltung der inaktiven S. gibt man eine Lsg. von Morphin in Aceton zu einer Lsg. der S. in dem gleichen Lösungsmittel und dunstet die Lsg. im Vakuum zur Hälfte ein. Aus der Lsg. scheiden sich Krystallwarzen aus, die das Morphinsalz der l-Säure enthalten. Aus diesen erhält man durch Zerlegung mit verd. H_2SO_4 ein Gemisch der l-Säure und der inaktiven S., die man durch fraktionierte Extraktion mit W. trennt. Aus den Mutterlaugen der oben erwähnten Krystallwarzen gewinnt man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in analoger Weise die d-Säure. — *d-Phenylglycerinsäure.* Tafeln aus W., F. 164°; läßt sich im Vakuum sublimieren, ohne die optische Aktivität einzubüßen; 100 g W. lösen bei 20° 4,10 g S.; die 3%ig. wss. Lsg. zeigt $D._{20\,vac.}^{20}$ 1,00874. Drehungsvermögen in W. (p = 3,16): $[\alpha]_D^{20}$ = —39,63°, $[\alpha]_C^{20}$ = —31,42°; $[\alpha]_E^{20}$ = —50,90°; das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Verdünnung etwas zu und fällt mit steigender Temp. $[\alpha]_D^{20}$ = —30,48° (in 97,7%ig. A., p = 6,28); $[\alpha]_D^{20}$ = —36,43° (in Aceton, p = 3,39). — *d-Phenylglycerinsäure.* Tafeln aus W., F. 164°; 100 g W. lösen bei 20° 4,10 g S., eine wss., 3%ig. Lsg. zeigt $D._{20\,vac.}^{20}$ 1,00873. $[\alpha]_D^{20}$ = +39,57° (in W., p = 3,39). — Auf Veranlassung des Vf. hat V. M. GOLDSCHMIDT die krystallographische Unters. der inaktiven S., sowie der aktiven Komponenten unternommen. Die beiden aktiven SS. krystallisieren in der monoklin-sphenoidischen Symmetrieklasse mit übereinstimmenden Winkeln, aber enantiomorpher Ausbildung. Die Krystalle sind tafelig nach a; die Krystalle entgegengesetzter Drehung unterscheiden sich leicht durch die Lage von q' $\{1\bar{1}2\}$. Ätzfiguren auf $a\{100\}$ zeigen die Enantiomorphie ebenfalls aufs deutlichste. D. für rechte u. linke Krystalle 1,451. Die Krystalle der inaktiven S. zeigen in ihrem Habitus größte Ähnlichkeit mit dem der aktiven SS.; die Winkel, die optische Orientierung, der optische Achsenwinkel u. die D. stimmen mit denen der aktiven SS. überein. Die Flächen $q\{112\}$ fehlen fast immer. Die mittels A. auf der Fläche $a\{100\}$ erhaltenen Ätzfiguren stimmen völlig mit denjenigen an den aktiven Krystallen überein; auf einer a-Fläche finden sich entweder nur rechte oder nur linke Ätzfiguren, dagegen wechselt die Art der Ätzfiguren in verschiedenen Schichten desselben Krystalles. Jeder scheinbar inaktive Krystall der bei 141° schm. S. besteht somit aus Lamellen parallel a, abwechselnd von rechter und linker aktiver S. Die inaktive S. gehört zu den pseudoracemischen Konglomeraten. Der Unterschied im F. zwischen aktiven u. inaktiven Krystallen beruht auf gegenseitiger Schmelzpunktserniedrigung

der beiden Komponenten in letzteren. Krystallisiert man die inaktive S. aus einem Gemisch von Methylal und Bzl. um, so scheidet sich ein Teil der S. in Form isolierter rechtsdrehender und linksdrehender Krystalle ab; hierin liegt ein weiterer Beweis dafür, daß in der inaktiven S. keine Racemverb. vorliegt. Die pseudoracemische Natur der inaktiven S. wird von dem Vf. durch folgende Beobachtungen bestätigt. Gemische von inaktiver S. und d-Säure zeigen keine Schmelzpunktserniedrigung. Der Gehalt und die Eigenschaften einer an inaktiver S. gesättigten, wss. Lsg. werden durch Zusatz von aktiver S. nicht geändert. Eine wss. Lsg., die sowohl mit d-, wie mit l-Säure gesättigt ist, und eine mit inaktiver S. gesättigte, wss. Lsg. besitzen den gleichen Gehalt an SS. und dieselbe D. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 823—31. 8/5. [7/4.] Drontheim. Chem. Inst. d. Technischen Hochschule.) SCHMIDT.

J. Böeseken und **W. D. Cohen**, *Über die Reduktion der aromatischen Ketone.* Die vorliegende Arbeit ist verursacht durch die Beobachtung, daß bei der Reduktion des Benzophenons durch Aluminiumamalgam in 80%ig. A., d. h. in einem neutralen Medium, neben Benzhydrol erhebliche Mengen von Benzpinakon entstehen. Außerdem kann bei der Reduktion von Benzophenon noch Diphenylmethan entstehen, dessen Ausbeute bei Benutzung von Natrium und Methylalkohol sogar quantitativ wird, während Zinkstaub in stark alkal.-alkoh. Lsg. fast nur Benzhydrol liefert, bei Gebrauch von Aluminiumamalgam aber auch Diphenylmethan nachzuweisen ist. Magnesiumamalgam in absol. A. ergibt hauptsächlich Benzhydrol neben etwas Diphenylmethan aber kein Pinakon. Vf. hat die systematische Untersuchung der Reduktion aromatischer Ketone unternommen. Um die Rk. nicht zu sehr zu komplizieren, wurde versucht, die B. von Diphenylmethan soweit als möglich zu vermeiden. Als Reduktionsmittel wurden Zinkstaub und Aluminium gewählt, letzteres in Form von Amalgam insoweit in neutraler oder saurer Lsg. gearbeitet wurde. Zur Vermeidung der Diphenylmethanbildung wurden bei Verwendung von Aluminium zu stark saure oder alkal. Lsgg. vermieden. Als Lösungsmittel wurde stets 80%ig. A. verwendet.

Die aus *Benzophenon* entstehenden Reduktionsprodd. ergeben sich aus folgender Tabelle:

Medium	Zinkstaub	Aluminium	Magnesium	Natrium
Essigsäure	Pinakon	Pinakon	—	—
	etwas Diphenylmethan und Pinakolin			
Schwach sauer (CO_2, NH_4Cl) . .	Pinakon	—	—	—
Neutral	—	Pinakon 32% Hydrol 68 „	—	—
Schwach alkal. (NH_3)	Pinakon 15% Hydrol 85 „	Pinakon 4 „ Hydrol 96 „	—	—
Stark alkalisch . .	Hydrol	Hydrol	Hydrol	Hydrol
		bei Ggw. von Diphenylmethan		

Die B. von Pinakon oder Benzhydrol ist also in erster Linie von der Rk. des Mediums und erst in zweiter Linie von der Art des Metalls abhängig. In saurer Lsg. entsteht immer nur Pinakon, sobald aber OH-Ionen auftreten, zeigt sich Benzhydrol. Daß Pinakon in stark alkal. Lsg. nicht entsteht, erklärt sich daraus, daß Pinakon beim Kochen mit Natriumäthylatlsg. in ein Gemisch von Benzophenon und Benzhydrol übergeht. In alkalischer, nicht aber in neutraler Lsg. kann also Pinakon als Zwischenprod. angesehen werden. Wahrscheinlich ist in allen Fällen das halbe Pinakonmolekül das direkte Reduktionsprod., das entweder durch Poly-

merisation zu Pinakon wird und in alkal. nicht aber in neutraler Lsg. ein Gemisch von Hydrol und eventuell weiter reduzierbarem Benzophenon liefert, oder direkt weiter zu Hydrol oder Diphenylmethan reduziert wird. Wenn auch in alkal. Lsg. die Polymerisation zu Pinakon so schnell vor sich geht, daß letzteres auch hier erst sekundär in Hydrol umgewandelt wird, so müssen diejenigen Ketone, welche durch OH-Ionen leicht zerlegbare Pinakone liefern, bei der Reduktion in neutralem (OH-haltigem) Medium eine kleine Menge Pinakon liefern. Um diese Verhältnisse zu prüfen, haben die Vff. eine Reihe von Ketonen mit Aluminiumamalgam in 80%ig. A. reduziert. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Keton (5 g)	F. des Ketons	Menge des Hydrols		F. des Hydrols	Menge des Pinakons		F. des Pinakons
		g	%		g	%	
Benzophenon	48°	3,40	68	67,5°	1,60	32	178–180°
4-Methoxybenzophenon. .	62°	3,22	64	60°	1,84	36	158–160°
4-Methylbenzophenon . .	55°	2,94	59	48°	2,07	41	164–165°
4,4'-Dimethylbenzophenon	94°	2,58	52	67—68°	2,40	48	180–181°
4-Brombenzophenon. . .	81°	4,22	84	64—56°	0,73	15	169–170°
4-Chlor-4'-methylbenzophenon	118°	4,96	100	67,5°	0,04	—	—
2-Chlor-4'-methylbenzophenon	99,5°	4,35	87	67°	0,65	13	175–176°
2-Chlorbenzophenon. . .	45,5°	4,77	85	67,5°	0,29	6	174–175°
3-Chlorbenzophenon. . .	81°	4,87	97	?	0,12	2	—
2,4'-Dichlorbenzophenon .	52°	4,87	97	?	0,14	3	—
4,4'-Dichlorbenzophenon .	144,5°	4,82	96	89°	0,19	4	180°
2,4,2',4'-Tetrachlorbenzophenon	78°	5,0	100	100°	0,01	—	—
4-Chlorbenzophenon. . .	76°	4,27	85	78,5°	0,72	14	179°

Daraus geht hervor, daß die Methoxy- und Methylgruppe anscheinend in geringem Maße die Pinakonbildung befördern. Halogen im Kern begünstigt in hohem Grade die Hydrolbildung; namentlich bei mehrfacher Substitution bleibt die Pinakonbildung fast völlig aus. Die Stellung des Substituenten scheint keinen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Reduktion zu haben; wichtiger ist die Art des Substituenten. Die hier beobachteten Verhältnisse bleiben auch in einem anderen neutralen Lösungsmittel (z. B. Methylalkohol) bestehen. Andererseits wurde festgestellt, daß ein Keton, welches in neutraler Lsg. fast nur Hydrol ergibt (p,p'-Dichlorbenzophenon), doch in schwach saurer Lsg. nichts anderes als Pinakon liefert. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß bei dieser Art der Reduktion und bei Abwesenheit von OH-Ionen die Pinakonbildung viel schneller verläuft, als die anderer Reduktionsprodd., und daß die Hydrolbildung in einem neutralen Medium auf die Ggw. von OH-Ionen zurückzuführen ist. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings **16**. 91—99. 3/9. [31/5.*] 1913. Delft. Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Univ. Sep. v. Vf.) POSNER.

J. Böeseken und **W. D. Cohen**, *Über die Reduktion der aromatischen Ketone. II.* (I. Mittlg. s. vorst. Ref.) Wenn die im vorst. Ref. gemachten Annahmen zutreffen, müssen, wie dort schon erwähnt wurde, die Pinakone derjenigen Ketone, welche in neutralem oder sehr schwach s. Medium viel Hydrol liefern, durch Alkali schneller in ein Gemisch von Hydrol und Keton zerlegt werden, als die Pinakone der wenig Hydrol liefernden Ketone. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß das wirklich der Fall ist. Je größer die Zersetzungsgeschwindigkeit der Pinakone gegen

Alkali ist, um so weniger Pinakon entsteht bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in einem neutralen Medium. Dies beweist auch, daß an der Grenzschicht des Aluminiumamalgams ein Überschuß von Hydroxylionen existiert, der nur dem naszierenden Pinakon zugänglich ist, denn Pinakon selbst wird von Aluminiumamalgam und 80%ig. A. nicht merklich angegriffen.

Die Vff. haben das Verhalten der im vorst. Ref. erwähnten Pinakone gegen Alkali quantitativ untersucht. Die Ergebnisse sind im Original in einer Tabelle und graphisch wiedergegeben. Man gewinnt daraus den Eindruck, daß bei der Reduktion von Benzophenon und seinen Derivaten nur das Sauerstoffatom angegriffen wird, und daß bei gelinder Reduktion lediglich die Addition eines Wasserstoffatoms an den Sauerstoff vor sich geht. Was nachher eintritt, hat nichts mehr mit der Reduktion zu tun. Sind keine Hydroxylionen zugegen, so entsteht Pinakon, sind aber Hydroxylionen zugegen, so tritt eine Spaltung im Hydrol und Keton ein, welch letzteres wieder von Wasserstoff angegriffen werden kann. Sind die Hydroxylionen nur in der Grenzschicht vorhanden, so muß ein bestimmtes Verhältnis zwischen Pinakon und Hydrol bestehen; finden sie sich auch in der Lsg. so muß bei genügender Konzentration alles Keton in Hydrol verwandelt werden.

Der Einfluß der Substituenten auf die Beständigkeit der mittleren C-C-Bindung der Pinakone ergibt sich folgendermaßen: Methyl- u. Methoxylgruppe in p-Stellung machen das Molekül beständig, während Halogenatome die Bindung lockern. Über die relative Reduktionsgeschwindigkeit der Ketone zu Pinakonen sagen diese Verss. nichts aus. Zu diesem Zweck müßten die verschiedenen Ketone unter gleichen Bedingungen reduziert werden und zwar so, daß nur Pinakon entsteht. Dies gelingt durch Belichten einer Lsg. der Ketone in absol. A. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings **16**. 962—68. 23/4. [28/2*.] 1914. Delft. Organ. Chem. Lab. d. Techn. Univ. Sep. vom Vf.) POSNER.

J. Böeseken u. W. D. Cohen, *Über die Reduktion der aromatischen Ketone. III.* (II. Mittlg. s. vorst. Ref.) *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Erscheinungen.* Wie im vorst. Ref. gezeigt worden ist, kann Aluminiumamalgam und 80%ig. A. nicht als wirklich neutrales Reduktionsmittel angesehen werden. Die einzige Arbeitsweise, welche die Neutralität während der ganzen Versuchsdauer verbürgt, ist die Rk. zwischen den aromatischen Ketonen und einem A. unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Die Vff. haben daher eine Reihe von Ketonen nach dieser Methode reduziert. In allen Fällen, wo Reduktion eintrat, wurde keine Spur von Hydrol erhalten. Gewöhnlich wird das Keton quantitativ in das Pinakon übergeführt. Gelegentlich, besonders mit Benzylalkohol und bei langer Belichtung, entsteht als Nebenprod. eine Verb. des halben Pinakonmoleküls mit der Benzylgruppe, d. h. Triphenylglykol. Setzt man den A. etwas Natriumäthylat zu, so wird Hydrol gebildet. Auch diese Verss. führen zu der Ansicht, daß bei der Reduktion der aromatischen Ketone der Wasserstoff sich nur mit dem Sauerstoff vereinigt.

Das Ergebnis der einzelnen Versuche, das im Original in Tabellen zusammengestellt ist, läßt sich im Referat nicht wiedergeben. Außer den in den vorst. Reff. genannten Ketonen wurde noch untersucht: *4-Phenylbenzophenon, Phenyl-α-naphthylketon, Phenyl-β-naphthylketon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon* u. *Fluorenon.* Die Hauptresultate sind die folgenden. Die Geschwindigkeit der Pinakonbildung scheint unabhängig von der Konzentration des Benzophenons und proportional der Konzentration des A. zu sein. Daraus ergibt sich die Gleichung $\frac{d\,\text{Pinakon}}{d\,t} = K\,L$ (Alkohol) und das Reaktionsschema: 2 Keton + Alkohol = Pinakon + Aldehyd. Der Temperaturkoeffizient

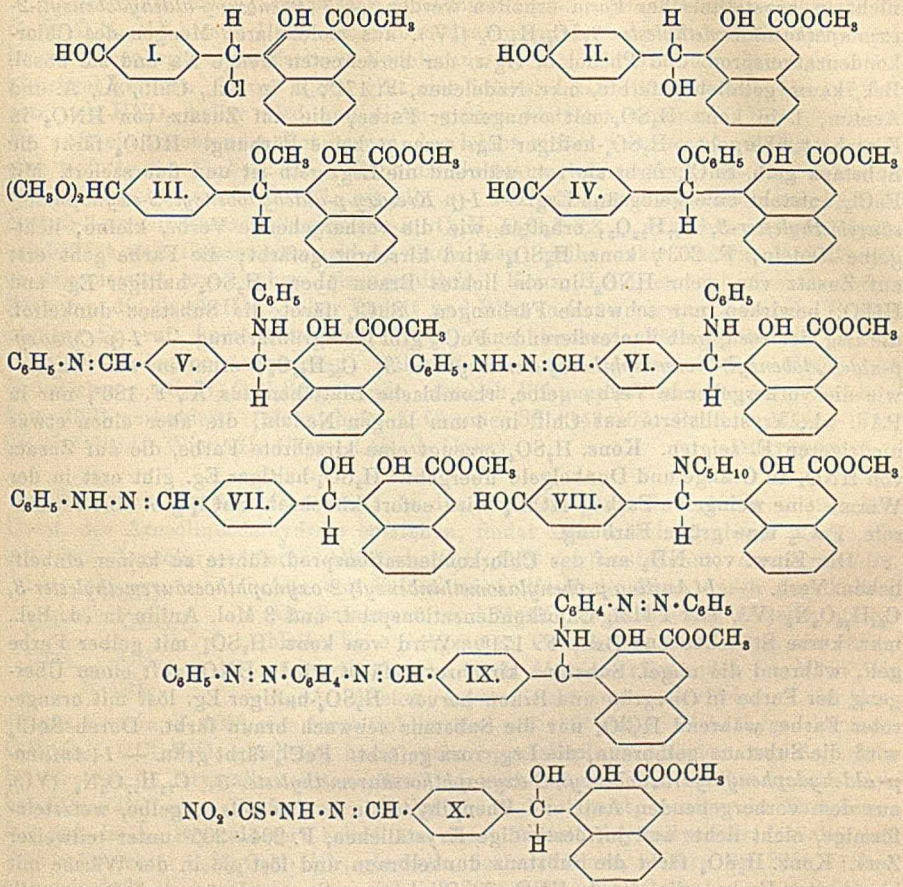
ist klein: 1,06—1,11 für 10°. Die Geschwindigkeit der Pinakonb. ist stark von dem A. abhängig. Methylalkohol und Allylalkohol werden sehr viel langsamer oxydiert als andere primäre und sekundäre AA. Die Geschwindigkeit der Pinakonb. ist stark von dem Keton abhängig. Benzophenon wird schnell angegriffen, die meisten anderen bisher untersuchten Ketone weniger schnell, manche garnicht. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten in den verschiedenen AA. ist konstant. Das für die Ketonreduktion aktive Licht liegt im Spektrum zwischen 400 u. 430 $\mu\mu$ und wahrscheinlich in der Nähe oder bei den Strahlen 404,7 und 407,8 der Quecksilberquarzlampe. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Pinakonb. ist im Sonnenlicht und im Quecksilberlicht das gleiche. Wenn zwei Ketone gleichzeitig vorhanden sind, absorbiert das eine derselben einen Teil der für das andere nötigen Strahlen. Dasselbe ist der Fall, wenn das Licht zuerst durch die Lsg. des einen Ketons geht und dann das andere trifft. Namentlich bei den stark absorbierenden Ketonen sind die Behinderungen sehr bedeutend.

Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Ketone wurde folgendes beobachtet: Halogenatome und Methylgruppen vermindern die Reduktionsfähigkeit, heben sie aber nicht auf. p-Substitution hat den geringsten, o-Substitution den größten Einfluß, doch trifft dies nicht immer zu. Die Symmetrie des Moleküls scheint die Reduktion zu beschleunigen. Bemerkenswert ist der geringe Einfluß der Methylgruppe in m-Stellung im Verhältnis zum Chloratom. Besonders stark behindert die Phenylgruppe als Substituent die Reduktion. 4-Phenylbenzophenon, die beiden Phenylnaphthylketone, 2-Methylbenzophenon, 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon und Fluorenon wurden garnicht angegriffen. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings **17**. 849—70. 24/12. [31/10*.] 1914. Delft. Organ. Chem. Lab. d. Techn. Univ. Sep. v. Verf.) POSNER.

Karl Lugner, *Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester.* (Vgl. J. SEIB, Monatshefte f. Chemie **34**. 1567; C. **1914**. I. 470.) Bei der Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester unter dem Einfluß von HCl- oder HBr-Gas trat stets nur eine Aldehydgruppe in Rk. Die frei gebliebene Aldehydgruppe zeigte indessen großes Bestreben, sich bei den Umsetzungen des Halogens mit Alkoholen und Aminen auch an der Rk. zu beteiligen, häufig in ungünstigem Sinne. So konnte mit NH_3 keine einheitliche Rk. erzielt werden. Durch Methylalkohol wurde an Stelle des Halogens die zu erwartende Methoxylgruppe eingeführt, gleichzeitig aber trat an der Aldehydgruppe Acetalbildung ein. Mit Anilin wurde die B. einer der SCHIFFschen Base analogen Verb. beobachtet, während an die Stelle des Halogens der Anilrest getreten war. Die Oxydation zur entsprechenden S. mißlang dagegen in allen Fällen. Bei der Einw. von Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf die Chlorverb. konnten keine krystallinischen Substanzen erhalten werden. Der Ersatz der Gruppe $=N\cdot C_6H_5$ im Anil durch $=N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bot keine Schwierigkeiten.

1-(Chlor-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{20}H_{15}O_4Cl$ (I.; hier wie auch bei sämtlichen nachfolgend beschriebenen Verbb. ist ein Gleichgewichtszustand zwischen der Enol- und Ketoform anzunehmen). Wird am besten durch Kondensation gleicher Mol. Aldehyd und Ester mit HCl-Gas erhalten. Gelbe Nadeln, F. 181°, sll. in Chlf., ll. in Bzl., Aceton, Essigester, schwerer in A. und CS_2, wl. in Ä., unl. in Lg. und W. Mit konz. H_2SO_4 entsteht intensive Kirschrotfärbung, die auf Zusatz geringer Mengen konz. HNO_3 über Olivgrün in Smaragdgrün umschlägt und sich endlich in ein lichtes Braun verwandelt. 10% H_2SO_4 enthaltender Eg. gibt erst in der Wärme eine schwache Rosafärbung. 70%ig. $HClO_4$ färbt die Substanz und Lsg. wie H_2SO_4. Auch $SnCl_4$ gibt Rotfärbung; die Lsg. fluoresciert orange. $FeCl_3$ gibt sofort Grünfärbung. — *1-(Brom-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoe-*

säuremethylester-3, $C_{20}H_{15}O_4Br$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 169—170°, schwerer l. als die entsprechende Chlorverb. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von HNO_3 in Grün umschlägt. H_2SO_4-haltiger Eg. färbt die Verb. erst in der Wärme rotorange. $HClO_4$ gibt eine rotviolette Färbung. $SnCl_4$ wird schwach rosa gefärbt, während die Substanz eine tiefdunkelbraune Farbe annimmt. Alkoh. $FeCl_3$ erzeugt Grünfärbung.



1-(Hydroxy-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{20}H_{16}O_5$ (II.), aus dem Chlor-, leichter noch aus dem Bromkondensationsprod. und W. in Acetonlsg., derbe, gelbe, mkr. Prismen aus wss. Aceton, F. 167°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester. Gibt mit konz. H_2SO_4, H_2SO_4-haltigem Eg. und $HClO_4$ die gleichen Färbungen wie das Chlorkondensationsprod. Von $SnCl_4$ wird dagegen nur die Substanz braun gefärbt, die Lsg. bleibt jedoch fast farblos. $FeCl_3$ gibt sofort eine tief indigoblaue Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelgrün übergeht. Bei der Best. der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, bezw. Bromkondensationsprod. mit W. ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Rk. bei dem Terephthalaldehydkondensationsprod. gegenüber derjenigen des Benzaldehydderivates zurücktritt, und daß die Umsetzung des bromhaltigen Kondensationsprod. viel schneller erfolgt, als diejenige des chlorhaltigen Derivates. — *1-(Methoxy-p-dimethoxymethylbenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{23}H_{24}O_6$ (III.), durch Kochen des Chlorkondensations-

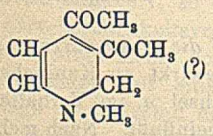
prod. mit Methylalkohol, gelbe, mkr. Plättchen, F. 150°, ll. in Bzl. und Aceton, schwerer in Methylalkohol und Ä., unl. in Lg. und W. Mit konz. H_2SO_4 entsteht Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von HNO_3 allmählich in Dunkelgrün übergeht. H_2SO_4-haltiger Eg. gibt erst in der Wärme eine geringe Gelbfärbung. $HClO_4$ färbt die Lsg. kirschrot, $SnCl_4$ die Substanz rot, die Lsg. schwach rot. Mit $FeCl_3$ tritt Grünfärbung ein. — Das dem Methoxyderivat entsprechende Äthoxyprod. konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden. — *1-(Phenoxy-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{20}O_5$ (IV.), aus molekularen Mengen des Chlorkondensationsprod. und Phenol in Ggw. der berechneten Menge Na und sd. absol. Bzl., kaum gelblich gefärbte, mkr. Nädelchen, F. 171°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., A. und Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von HNO_3 in Kirschrot übergeht. H_2SO_4-haltiger Eg. erzeugt keine Färbung. $HClO_4$ färbt die Substanz gelb, $SnCl_4$ färbt sie rot, während die Lsg. gelb ist und fluoresciert. Mit $FeCl_3$ entsteht eine gelbgrüne Lsg. — *1-(p-Kresoxy-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{27}H_{22}O_5$, erhalten wie die vorhergehende Verb., kleine, lichtgelbe Nadeln, F. 203°, konz. H_2SO_4 wird kirschrot gefärbt; die Farbe geht erst auf Zusatz von mehr HNO_3 in ein lichtes Braun über. H_2SO_4-haltiger Eg. und $HClO_4$ bewirken nur schwache Färbungen. $SnCl_4$ färbt die Substanz dunkelrot, die Lsg. ist rosa, gelb fluorescierend. $FeCl_3$ gibt Gelbgrünfärbung. — *1-(p-Cymoxy-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{30}H_{28}O_5$, erhalten aus Thymol wie die vorhergehende Verb., gelbe, rhombische Blättchen aus Ä., F. 186°, nur in PAe. wl., krystallisierte aus Chlf. in 4 mm langen Nadeln, die aber einen etwas niedrigeren F. zeigten. Konz. H_2SO_4 erzeugt eine kirschrote Farbe, die auf Zusatz von HNO_3 in Orange und Dunkelgelb übergeht. H_2SO_4-haltiger Eg. gibt erst in der Wärme eine weingelbe Farbe. $HClO_4$ wird sofort kirschrot. $SnCl_4$ gibt eine carminrote, $FeCl_3$ eine grüne Färbung.

Die Einw. von NH_3 auf das Chlorkondensationsprod. führte zu keiner einheitlichen Verb. — *1-(Anilino-p-phenylazomethinbenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{32}H_{26}O_3N_2$ (V.), aus 1 Mol. Chlorkondensationsprod. und 3 Mol. Anilin in sd. Bzl., mkr. kurze Stäbchen aus Bzl., F. 171°. Wird von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe gel., während die ungel. Substanz kirschrot gefärbt wird; HNO_3 ruft einen Übergang der Farbe in Olivgrün und Braun hervor. H_2SO_4-haltiger Eg. löst mit orangeroter Farbe, während $HClO_4$ nur die Substanz schwach braun färbt. Durch $SnCl_4$ wird die Substanz gelbbraun, die Lsg. rosa gefärbt. $FeCl_3$ färbt grün. — *1-(Anilino-p-aldehydophenylhydrazonbenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{32}H_{27}O_3N_3$ (VI.), aus dem vorhergehenden Anil und Phenylhydrazin in Benzollsg., gelbe, wetzsteinförmige, nicht licht- uud luftbeständige Kryställchen, F. 204—205° unter teilweiser Zers. Konz. H_2SO_4 färbt die Substanz dunkelbraun und löst sie in der Wärme mit kirschroter Farbe, die durch HNO_3 in Olivbraun, Smaragdgrün und Orangegelb verwandelt wird. H_2SO_4-haltiger Eg. färbt die Substanz rot, später olivgrün, die Lsg. dunkelorange. $HClO_4$ färbt die Verb. olivgrün, die Lsg. citronengelb. $SnCl_4$ färbt die Substanz erst in der Wärme schmutzigbraun, während die Lsg. ungefärbt bleibt. $FeCl_3$ gibt eine grüne Färbung. — *1-(Hydroxy-p-aldehydophenylhydrazonbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{22}O_4N_2$ (VII.), aus der obigen Hydroxyverb. und Phenylhydrazin in sd. Benzollsg., sich an der Luft und am Licht bald braun färbende Kryställchen aus Toluol, F. 213°, schwerer l. als das Hydrazon des Anilinderivates. Konz. H_2SO_4 löst die Verb. mit dunkelvioletter Farbe, die durch HNO_3 allmählich in ein lichtes Olivgrün verwandelt wird. H_2SO_4-haltiger Eg. verhält sich wie beim Anilhydrazon. $HClO_4$ färbt die Substanz sofort schwarzviolett, während die Lsg. schwach grün gefärbt ist. $SnCl_4$ bräunt die Substanz, die Lsg. fluoresciert schwach rot. $FeCl_3$ gibt Grünfärbung. — *1-(Piperidino-p-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{25}H_{25}O_4N$ (VIII.), aus dem Chlorkondensationsprod.

und Piperidin in Chloroformlsg. und Fällen mit Ä., sechseckige Blättchen aus Ä. + Chlf., F. 171°, l. in Ä. H_2SO_4 färbt die Substanz rot, die Lsg. goldgelb; auf Zusatz von HNO_3 wird die Farbe heller, beim Erwärmen olivbraun. H_2SO_4-haltiger Eg. und $SnCl_4$ geben keine Färbung. $HClO_4$ wird goldgelb gefärbt. Alkoh. $FeCl_3$ gibt eine rotgelbe Färbung, die sofort über Lila und Violett in Dunkelblau übergeht.

1-(Azobenzolamino-p-azobenzol-p-azomethinbenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{44}H_{34}O_3N_6$ (IX.), aus 1 Mol. Chlorkondensationsprod. und 3 Mol. Aminoazobenzol in sd. Benzollsg., orangefarbene Nadeln aus Aceton, F. 219°; das Chlorhydrat ist violettrot gefärbt. Konz. H_2SO_4 gibt eine intensive Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von HNO_3 heller wird und einen grünen Unterton annimmt. H_2SO_4-haltiger Eg. ruft ein leuchtendes Rot hervor, das leicht violett fluoresciert. $HClO_4$ erzeugt eine tiefrotgelbe Farbe. $SnCl_4$ färbt die Substanz tieforangerot, die Lsg. schwach rot. Mit $FeCl_3$ wird die Fl. rotgelb. — *1-(Hydroxy-p-aldehydothiosemicarbazonbenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{21}H_{19}O_4N_3S$ (X.), aus dem obigen Hydroxyderivat und Thiosemicarbazid in alkoh. Lsg, gelbe, mkr. Nadeln, F. 210°, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 erzeugt eine kirschrote Färbung, die durch HNO_3 über Violett und Blau in Grün verwandelt wird. H_2SO_4-haltiger Eg. ruft keine besondere, $HClO_4$ eine kirschrote Färbung hervor. $SnCl_4$ färbt die Substanz taubengrau, während die Lsg. ungefärbt bleibt. $FeCl_3$ gibt Grünfärbung. $C_{21}H_{19}O_4N_3SAg$, weiße, ziemlich lichtempfindliche Flocken, die oberhalb 150° verkohlen. (Monatshefte f. Chemie **36**. 143—67. Febr. u. März. 1915. [29/10.* 1914.] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hermann Emde, *Arecolidin*. In den Mutterlaugen, die bei der technischen Darst. des Arecolinbromhydrats entstehen, findet sich in sehr geringer Menge ein mit dem Arecolin isomeres Alkaloid, $C_8H_{13}O_2N$ (nebenstehend), das *Arecolidin*.



Aus den Salzen wird die freie Base durch Ätzalkalien, Alkalicarbonate und $MgCO_3$ abgeschieden; dieselbe hinterbleibt beim langsamen Verdunsten ihrer Lsgg. als zähes, aminartig, etwas nach Akazien riechendes Öl, ll. in W., A., Ä., Aceton, krystallisiert aus wasserfreiem Ä. in glasartigen Nadeln, F. 105°, der durch Sublimation auf 110° steigt. Sehr hygroskopisch. $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot H_2O$, glashelle, harte, sehr hygroskopische Prismen aus A., schm. bei 95—98° im Krystallwasser, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder u. zers. sich bei etwa 250° ohne Verfärbung, sll. in W., A., Holzgeist, weniger in Essigester, fast unl. in Ä., krystallisiert selbst aus absol. A. mit Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. $C_8H_{13}O_2N \cdot HBr$, glashelle, derbe Prismen, sintern bei 235°, färben sich von 242° ab dunkler u. zers. sich bei 268—271° unter Gasentw., noch leichter l. als das Chlorhydrat, $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, hellgoldgelbe Blättchen oder spröde, rechenartig gruppierte Nadeln aus W., F. 219—220° unter Zers., zll. in Wasser. $(C_8H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, tieforangefarbene, derbe Nadeln aus W., in wasserfreien Nadeln aus 80%ig. Methylalkohol, beginnt bei 214° zu sintern, zers. sich bei 222 bis 223° unter Schwärzung. Jodmethylat, $C_9H_{16}O_2NJ$, aus den Komponenten in k. äth. Lsg., derbe, gelbliche Nadeln aus Ä., glashelle, wasserfreie Prismen aus absol. Methylalkohol, zers. sich bei 264°, verhält sich gegen Alkalien wie ein quartäres Ammoniumjodid. Chloraurat der methylierten Base, $C_9H_{16}O_2NCl_4Au$, goldgebe, farnwedelartige Krystalle aus W., F. 252° unter Zers., ll. in sd., zl. in k. W. — Unter Bedingungen, unter denen Arecolin leicht zu Arecaidin verseift wird, bleibt Arecolidin unverändert; die beiden O-Atome des Arecolidins scheinen also nicht als COOH-Gruppe vorhanden zu sein. (Apoth.-Ztg. **30**. 240—41. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Lubimenko, *Einige Untersuchungen über die Antioxydase der Tomatenfrüchte.* (Vgl. S. 1002.) Es wurde im frischen, filtrierten Tomatensaft von Früchten verschiedener Entwicklungsstufen der Gehalt an Peroxydase durch die Guajacharzrk. colorimetrisch bestimmt, wobei folgendes beobachtet werden konnte. Das Gewebe der Tomatenfrüchte enthält ein Enzym, vorläufig *Antioxydase* genannt, welches die oxydierende Wrkg. der Peroxydase aufhebt. Diese Antioxydase ist gegenüber verschiedenen Antiseptika weit empfindlicher als die Peroxydase; sogar durch Toluol wird sie ziemlich rasch zerstört. Das Mengenverhältnis der beiden Enzyme während der verschiedenen Entwicklungsstufen der Früchte ändert sich wie folgt. Bei den ganz jungen Früchten überwiegt die Peroxydase; dieses Überwiegen erreicht sein Maximum in der dem Rotwerden der Früchte vorausgehenden Entwicklungsperiode. Weiterhin überwiegt umgekehrt die Antioxydase und der Chlorophyllapp. gibt diese Umwandlung durch eine Anhäufung des Lycopins zu erkennen. Die beiden Enzyme sind in den verschiedenen Geweben der Früchte ungleichmäßig verteilt.

Offenbar unterliegt der Chlorophyllapp. ebenfalls der oxydierenden Wrkg. der Peroxydase in den Früchten und Blättern während seiner Assimilationstätigkeit. In diesem Falle wird die Oxydation des Chlorophylls durch das Dazwischentreten der Antioxydase ständig aufgehoben, was den in den Chloroleuciten enthaltenen Farbstoffen den Anschein einer Beständigkeit verleiht. Sobald sich aber die Tätigkeit der Antioxydase vermindert, was in gewissen Stadien der Entw. der Früchte und in den Blättern vor dem Fall derselben eintritt, greifen die oxydierenden Enzyme die erwähnten Farbstoffe kräftig an und rufen deren chemische Umwandlung hervor, was durch eine Veränderung der Farbe sichtbar wird. (C. r. d. l'Acad. der sciences **160**. 479—81. [12/4*.].) DÜSTERBEHN.

G. G. Cosentino, *Über den Einfluß der Thyminsäure auf die Harnsäurevergiftung der Kaninchen.* Subcutane Injektion von Harnsäure bewirkt an Kaninchen Störungen im Magen-Darmkanal, Nervensystem, im Stoffwechsel u. im Verhalten des Hautgewebes. Die Funktionen der Niere werden kaum beeinflußt. Nach mehr oder weniger langer Zeit haben diese Störungen letalen Ausgang. Das ganze Krankheitsbild, welches infolge der subcutanen Verabreichung von Harnsäure auftritt, gleicht der Urikämie. Gleichzeitige Injektion von Thyminsäure vermag die Vergiftungssymptome der harnsäurevergifteten Tiere in günstigem Sinne zu beeinflussen u. deren Leben zu verlängern. (Arch. d. Farmacol. sperim. **19**. 154—67. 15/2. [Oktober 1914.] Rom. Physiol. chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ubaldo Sammartino, *Die Wirkung der Zucker auf die Blutgefäße.* Durchströmungsversuche an den Lungengefäßen von Hunden zeigten, daß Zugabe von Rohrzucker zur Durchströmungsflüssigkeit in kleinen Dosen Erweiterung, in großen Kontraktion der Gefäßwände bewirkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **19**. 170—92. 15/2. Rom. Physiol. chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Hermes, *Hat der künstliche Radiergummi hygienische Nachteile gegenüber dem Naturgummi?* Der künstliche Gummi (Faktis) wird aus einem Gemisch von fetten Pflanzenölen, hauptsächlich Rüb- und Leinöl, verschiedenen Mineralien, wie Schwerspat, Glaspulver, Quarzsand u. dgl., und Chlorschwefel hergestellt. Seitens der Gummifabrikanten waren Bedenken gegen die Verwendung dieses Prod. in Schulen erhoben worden, die teils auf die Bröckligkeit des Prods., teils auf seinen Gehalt an Chlorschwefel, teils auf etwaige Schädigungen der Atmungsorgane

bei Einatmen des an scharfkantigen Mineralbestandteilen reichen, beim Radieren entstehenden Staubes begründet wurden. Vf. ist zu dem Ergebnis gelangt, daß die Bedenken unbegründet sind. Wenn selbst Teilchen infolge der großen Bröckligkeit von Kindern abgebissen und verschluckt werden, so könnten sie höchstens mechanische Insulte des Darmes bewirken, was aber bei ihrer Kleinheit u. Weichheit unwahrscheinlich ist. Der Chlorschwefel erwies sich als völlig gebunden; demgemäß traten auch bei einem Kaninchen, dem beträchliche Mengen des Prods. mit der Nahrung verabreicht waren, keinerlei krankhafte Erscheinungen auf. Der beim Radieren entstehende Staub schließlich fällt, ebenso wie der von Naturgummi, alsbald zu Boden; es ist nicht anzunehmen, daß er jemals in die Lungen gelangt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80.** 29—32. 23/4. Berlin. Hyg. Inst. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Wehmer, *Experimentelle Hausschwammstudien.* Zusammenfassender Bericht über die im Laufe der Jahre 1912—1914 im Mykologischen Zentralblatt erschienenen und an anderer Stelle referierten Arbeiten des Vfs. (Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze **1915.** 1—99. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Ernst Krombholz, *Über Keimzählung mittels flüssiger Nährböden mit besonderer Berücksichtigung der Colititerverfahren.* Bei allen bisherigen Versuchen, Aufschluß über die Fehlergrenzen bei der Auszählung zu gewinnen, war nur die Zählung selbst in der Kammer oder auf der Platte berücksichtigt worden, nicht aber die Frage, ob in Bakteriensuspensionen bei entsprechender Durchmischung sich eine räumliche Verteilung der Keime erzielen läßt, die sich einer rein zufälligen weitgehend annähert, so daß sie die Aufstellung bestimmter, zahlenmäßig angebbarer Wahrscheinlichkeitsverhältnisse überhaupt gestattet. Diese Frage kann nun auf Grund einer Reihe von Versuchen bejaht werden, von denen in der vorliegenden Abhandlung nur einer beschrieben ist. Es wurde im allgemeinen eine größere Menge sterilisierten und filtrierten Leitungswassers mit einer filtrierten Suspension von Bacterium coli in Reinkultur versetzt und entsprechend durchgeschüttelt. Mit je 1 ccm des so infizierten W. wurde eine Serie von Agarplatten angelegt, bei 37° bis zur Konstanz der Kolonienzahl bebrütet, diese Zahl durch wiederholte Lupenzählung bestimmt. Aus den gewonnenen Werten wurde die Beziehung der relativen Häufigkeit zur Größe der Abweichung vom Mittelwert geprüft, und die sich so ergebende „Verteilung" der Fehler um den wahren Wert mit der Fehlerverteilung in einer idealen Fehlerkurve verglichen. (Arch. f. Hyg. **84.** 151—80. [10/10. 1914.] Wien. Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Otto Lentz, *Bereitung des Dieudonné-Agars mit Hilfe eines Blutalkali-Trockenpulvers.* Es wird empfohlen, nicht den fertigen Agar zu trocknen, sondern von dem Blutalkaliengemisch und dem neutralen Agar getrennt Trockenpulver herzustellen und diese erst im Bedarfsfall zu Dieudonnéplatten zu verarbeiten. Dieselben erhalten ihre relative Wrkg. 8—10 Tage. — Zur Herstellung des Blutalkalipulvers wird frisch gewonnenes und defibriniertes Rinderblut mit gleichen Mengen Normalkalilauge gemischt, eine halbe Stde. im Dampftopf gekocht und im FAUST-HEIMschen Trockenapparat getrocknet. Der Trockenrückstand wird gemahlen u. das Pulver trocken aufbewahrt. Zum Gebrauch werden 3 g des Pulvers in 30 ccm dest. W. gelöst, zu 70 ccm neutralen Agars gemischt und zu Platten ausgegossen. (Dtsch. med. Wchschr. **41.** 425—26. 8/4. Berlin. Kaiserl. Ges.-Amt.) BORINSKI.

E. Kayser, *Beitrag zur Kenntnis der Rumhefen.* Vf. studierte den Einfluß der untergärigen Hefen, der obergärigen, sich durch Sprossung fortpflanzenden Hefen und der sich durch Spaltung vermehrenden Schizosaccharomyceten auf die Vergärung der melassehaltigen Moste. Es ergab sich, daß die richtige Verwendung reiner Hefen dem Fabrikanten die Herst. von Prodd. konstanter Zus. gewährleistet, die Dauer der Gärung von 3—4 Tagen auf 30—36 Stdn. herabsetzt und Prodd. von mehr oder weniger großem Estergehalt zu gewinnen gestattet. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 408—11. [29/3*.].) DÜSTERBEHN.

Arthur W. Dox, *Die löslichen Polysaccharide niederer Pilze. III. Einfluß der Autolyse auf den Mycodextrangehalt von Aspergillus niger.* (Forts. von S. 906.) Es wurde der Mycodextrangehalt von Aspergillus niger-Kulturen bestimmt, die unter sonst gleichen Bedingungen verschieden lange Zeit gewachsen waren, und bei denen mehr oder weniger weit fortgeschrittene Autolyse eingetreten war. Die Ausbeute an Mycodextran war für eine gegebene Menge Kulturmedium annähernd dieselbe; der Prozentgehalt nahm demnach mit abnehmendem Pilzgewicht zu. (Journ. of Biol. Chem. **20**. 83—85. Januar. Iowa Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Medizinische Chemie.

G. Tizzoni, *Über die ansteckende Natur der Pellagra. Untersuchungsergebnisse in Italien und Bessarabien.* Vf. hat in 17 neuen Fällen in dem Blute, bisweilen auch in der cephalorachidischen Fl. und dem Gewebe der Kranken den Streptobacillus pellagrae nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 398—400. [29/3*.].) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Theorie der Narkose.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in den folgenden Sätzen zusammen: Die erste Vorbedingung für die Wrkg. eines Narcoticums ist sein geringer Haftdruck im W. Für die weniger flüchtigen Narcotica ist die Oberflächenaktivität gegen Luft ein annäherndes Maß dieses Haftdruckes. Die treibende Kraft der Osmose ist der reziproke Haftdruck am W., die Widerstände sind die Reibungen, welche sich den diosmierenden Stoffen in Gestalt von Gelwänden und zähen kolloidalen Flüssigkeiten entgegenstellen. Der Quotient 1/Haftdruck $\times$ Reibung bestimmt die osmotische Geschwindigkeit. Je geringer der Haftdruck am W. ist, und je narkotischer demnach der betreffende Stoff wirkt, um so größer ist seine Fähigkeit, Gele (Gelatine, Natriumcholat, Eiweiß) zu lösen oder zu quellen, sowie die Reibung des Protoplasmas zu verringern. Die Narcotica haben daher die Fähigkeit, die Reibungswiderstände, welche sich ihrem Vordringen entgegenstellen, zu beseitigen oder zu verringern. Die Narcotica wirken als Katalysatoren, beschleunigend namentlich auf Flockungen (Lecithin, Nucleoproteide usw.) verzögernd auf Oxydationen und andere fermentative Vorgänge (Hefe-, Zymase- und Invertasewrkg.). Sie erniedrigen den Binnendruck und die Reibung des Zellinhaltes, verdrängen wirksame Stoffe von den Phasen- und Zellgrenzflächen und schaffen „tote Räume" im Sinne LIEBREICHS. Durch ihre Anreicherung an den Zellwänden schwächen die Narcotica die elektrischen Vorgänge in den Nerven entsprechend ihrer narkotischen Wrkg. Die Erkenntnis, daß die narkotische Wrkg. der Narcotica den katalytischen Wirkungen in bezug auf chemische, physikalische und insbesondere auf elektrische Vorgänge parallel geht, hat unser Wissen über das Wesen der Narkose erheblich gefördert; wie diese einzelnen Vorgänge verlaufen, u. welche Vorgänge besonders mit der Narkose in Beziehung stehen, wissen

wir nicht. Vorzugsweise dürfte es sich um Fermentlähmungen — durch reversible Kolloidflockung — handeln. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **160**. 501—10. 25/3). RONA.

Georg Rosenow, *Über die spezifische Behandlung der Pneumonie mit Optochin.* Verss. mit salzsaurem Optochin (Äthylhydrocuprein) und Optochinsalicylsäureester führten zu günstigen Ergebnissen. Der Ester ist im Geschmack angenehmer als das sehr bitter schmeckende Salz. Der therapeutische Effekt beider Präparate ist gleich. Ihre Verwendung bei fibrinöser Pneumonie wird dringend empfohlen. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 393—96. 19/4. Königsberg i. Pr. Festungshilfslazarett VII.) BORINSKI.

Albrecht Peiper, *Über Optochinbehandlung der Pneumonie.* (Vgl. vorst. Ref. und MORGENROTH Berl. klin. Wchschr. **51**. Nr. 47 u. 48.) Das Optochin scheint bei frühzeitiger Anwendung den Verlauf der Pneumonie zu beschleunigen u. die Krisis herbeizuführen. In späteren Stadien ist seine Anwendung zwecklos. Trotz Innehaltens der vorgeschriebenen Dosierung kann es zu vorübergehenden Schädigungen der Sehkraft kommen. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 396—99. 29/4. Stettin. Städt. Krankenh.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Sven Odén, *Über die Natur der Humussäure.* (Zweite Mitteilung.) (Forts. von Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **4**. Nr. 26; C. **1912**. II. 1941.) Bei Einw. von NH_3 auf in W. aufgeschwemmten Sphagnen, humifizierten Sphagnumtorf und humifizierten Laubtorf läßt sich Adsorption von NH_3 feststellen. Bei den humifizierten (dunkelgefärbten) Stoffen tritt gleichzeitig eine starke Salzbildung auf, welche schon bei einer Konzentration von 0,01-n. NH_3 die Adsorption in ihrem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit überwiegt. Bei den Sphagnen ist die Salzbildung im Vergleich dazu ziemlich unbedeutend. Daran schließt Vf. noch einige polemische Bemerkungen zu der Abhandlung von EHRENBERG und BAHR (Journ. f. Landw. **61**. 427; C. **1914**. I. 287) über die Reinigung der Humussäure. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. Nr. 15. 13 S. 20/8. [13/5.*] 1914. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Gerlach, *Über den Einfluß organischer Substanzen auf die Umsetzung und Wirkung stickstoffhaltiger Verbindungen im Boden.* (Forts. von Mitteilungen des Kaiser WILHELM-Instituts für Landw. Bromberg **4**. 259.) Die Verss. des Vfs. über den Einfluß einer Zugabe von Stroh auf die Fruchtbarkeit des Bodens sprechen ebensowenig wie die früheren Verss. für die Richtigkeit der Annahme, daß sich durch Stroh die Fruchtbarkeit der Kulturböden erhöhen und der Bodenstickstoff besser ausnutzen läßt. (Mitteilungen des Kaiser WILHELM-Inst. für Landw. in Bromberg **6**. 309—27. Jan. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Nicholas Knight, *Der Sandboden von Sylvan Beach, New York. Sylvan Beach* ist ein Teil des Strandes vom Oneida-See in New York und war früher ein Teil des Seegrundes. Der fast aus reinem *Sand* bestehende Boden zeichnet sich dadurch aus, daß darin vergrabene organische Substanzen einer außerordentlich schnellen Zers. unterliegen. Daraufhin ausgeführte Analysen bestätigten die Vermutung, daß ein besonders hoher Gehalt an Eisen die Zers. bewirkt, nicht, auch zeigt die Abwesenheit von N, daß der Gehalt an Bakterien sehr gering sein muß. Die Veränderung organischer Stoffe ist daher nur dadurch zu erklären, daß die Luft stets freien Zutritt zu den im Boden vergrabenen Stoffen hat, da der Sand bei keinem Wetter eine feste Kruste bildet. (Chem. News **111**. 49. 29/1. CORNELL Coll.) JUNG.

A. Jungelson, *Chemische Vergiftung und Veränderung des Mais.* Vf. beobachtete, daß beschädigte, geschälte und verstümmelte Maiskörner, welche 1—24 Stdn. in 1—2%ig. Kupfersulfatlsg. gelegen hatten, anormale Ähren lieferten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 481—83. [12/4*.].) DÜSTERBEHN.

C. G. Mac Arthur und **C. L. Luckett**, *Lipine in der Ernährung.* Mit weißen Mäusen angestellte Fütterungsverss. haben ergeben, daß Lecithin, Cephalin, Cerebroside, Cholesterin und Fette keine unentbehrlichen Nahrungsbestandteile für Mäuse darstellen. Doch scheint im Eigelb eine in Ä. unl., in k. A. l., durch Hitze leicht zerstörbare Substanz enthalten zu sein, die zu einer synthetischen, Casein, Stärke, Lactose, Speck und die Salze der Milch enthaltenden Nahrung hinzugesetzt werden muß, wenn dieselbe genügen soll. (Journ. of Biol. Chem. **20**. 161—74. Febr. Urbana. University of Illinois.) HENLE.

Analytische Chemie.

W. A. Bradbury und **F. Owen**, *Bestimmung von Schwefel in Motorentreibmitteln.* (II. Mitteilung.) (Vgl. S. 1087.) Die Methode zur *Best. von S in Motorentreibmitteln* wurde vervollkommnet und zu einer *volumetrischen* ausgebaut. Der zu diesem Zweck modifizierte App. ist im Original abgebildet und ausführlich beschrieben. (Chem. News **111**. 39—41. 22/1.) JUNG.

W. A. Drushel und **M. M. Brandegee**, *Die Verwendung von Salzsäure bei der Bestimmung gewisser Arten organischen Stickstoffs.* Der *Stickstoff aliphatischer Nitrile, Cyansubstituierter Ester*, von *Amiden* und *Imiden* kann quantitativ als *Ammoniumchlorid* bestimmt werden, indem man mit einem Überschuß an *HCl* im geschlossenen Rohr zwei bis drei Stunden lang bei etwa 200° erhitzt. Der Stickstoff im Glykokoll ließ sich bei dieser Temp. erst durch 3—4 Stunden langes Erhitzen quantitativ bestimmen. Der zur Zers. der Substanz erforderliche HCl-Überschuß wird durch Erwärmen auf dem Dampfbad nicht vollkommen beseitigt, man muß nach fünf Minuten im Ofen auf 110° erwärmen, dabei gehen keine meßbaren Mengen Ammoniumchlorid verloren. Das erhaltene Ammoniumchlorid kann titrimetrisch mit Silbernitrat und Natriumchromat als Indicator nach Entfernung der überschüssigen HCl bestimmt werden. Die anderen Zersetzungsprodd. stören die Ammoniumchloridtitration nicht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **39**. 398—404. April. 1915. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

Russell Gibson Thin und **Alexander Charles Cumming**, *Die Bestimmung des Kaliums nach dem Perchloratverfahren.* Die Best. des K als $KClO_4$ kann mit einem Fehler von höchstens 0,5 mg ausgeführt werden, wenn NH_4-Salze nicht vorhanden sind, wenn das Eindampfen mit Überchlorsäure, die frei von K sein muß, bis zur völligen Umwandlung der Chloride in Perchlorate durchgeführt wird, und wenn der Nd. mit einer frischen Lsg. von $KClO_4$ in A. gewaschen wird. — 100 g W. lösen bei 11,4° 1,567 g, bei 25,2° 2,085 g $KClO_4$; die Löslichkeit wird durch $HClO_4$ vermindert. — 100 g Lsg. in 98,8%ig. A. enthalten bei 25,2° 0,019 g $KClO_4$; W. erhöht die Löslichkeit, $HClO_4$ vermindert sie, doch wirkt jenes schließlich stärker als diese, wenn mit 20%ig. wss. $HClO_4$ gearbeitet wird. — 100 g wss. Lsg. enthalten bei 14,2° 1,735 g, 100 g Lsg. in 98,8%ig. A. bei 25,2° 1,971 g NH_4ClO_4. — Andere Perchlorate sind ll. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 361—66. März. [17/2.] Edinburgh. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Herbert Hawley, *Schneller Nachweis und schnelle Bestimmung von Borsäure in Butter.* 20 g Butter werden geschmolzen u. das klare Fett soweit als möglich von der wss. Fl. abgegossen; dann fügt man 18 ccm verd. HCl (20 ccm konz. HCl verd. zu 1 l) hinzu, mischt in der Wärme und entnimmt mittels Pipette 10 ccm der fettfreien opalisierenden Fl. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm eines Curcumaauszuges hinzu, den man durch 3maliges Ausziehen eines Gemisches von 5 g gepulverter Curcumawurzel u. 5 g Weinsäure mit je 150 ccm w. A. u. Auffüllen auf 500 ccm mit A. erhält. Die erhaltene Färbung wird frühestens nach Verlauf von $1^1/_2$ Stdn. nach Zusatz des Reagenses u. nicht später als nach 3 Stdn. mit Vergleichslsgg. verglichen, die 0, 0,1, 0,3 und 0,5% H_3BO_3 enthalten; sie bestehen bei einem Gehalte an H_3BO_3 von:

0 %	aus	9,5	ccm	verd. HCl (s. o.)	und	0,5	ccm	Milch		
0,1 „	„	1	„	Borsäurelsg.,	8,5	ccm	verd.	HCl,	0,5	ccm Milch
0,3 „	„	3	„	„	6,5	„	„	„	0,5	„ „
0,5 „	„	5	„	„	4,5	„	„	„	0,5	„ „

Die Borsäurelsg. enthält 1 g H_3BO_3 in 100 ccm verd. HCl; der Zusatz von Milch erfolgt, um die Vergleichslsgg. den zu untersuchenden Lsgg. entsprechend opalisierend zu machen. Gehalte an H_3BO_3 bis zu 0,5% können auf 0,1% genau bestimmt werden. Höhere Gehalte daran werden besser durch Titration bestimmt. Die 20 g Butter können abgewogen, aber auch abgemessen werden, wofür Vf. eine Vorrichtung angibt. (The Analyst **40.** 150—52. April. [3/3.*].) RÜHLE.

W. Mestrezat, *Über die Bestimmung von kleinen Harnstoffmengen durch Natriumhypobromit; neuer Ureometer.* Nach den Erfahrungen des Vfs. eignet sich das NaOBr sehr wohl zur Best. kleiner Harnstoffmengen, wenn man einen App. verwendet, welcher ein genaues und leichtes Ablesen unter bestimmten Temperaturbedingungen ermöglicht, eine zu große Verdünnung der Versuchsflüssigkeit verhütet und ein genügend kräftiges u. andauerndes Schütteln gestattet. Der vom Vf. konstruierte App. (Fig. 24) erfüllt diese Forderungen. Die Form des App. ergibt sich ohne weiteres aus der Figur; die Länge beträgt 43 cm, das Fassungsvermögen des Trichters *A* 10 ccm, dasjenige der Kugel *d* 20—22 ccm. Der Gasraum umfaßt nur 3 ccm; er ist in $^1/_2$ Zehntel-ccm eingeteilt. — Die Arbeitsweise ist folgende. Man schließt den Hahn *a*, dreht den App. um und füllt ihn, einschließlich des Luftloches des Hahnes *a*, mit Hg. Hierauf kehrt man den App. unter Hg wieder um und bringt in den Trichter *A* nacheinander 4 ccm (event. bis zu 10 ccm) der Versuchsflüssigkeit, 2 ccm Waschwasser und 5 ccm Reagens (Zus. von YVON), schließt nach Ablauf der ersten Rk. den Hahn *b* und schüttelt, indem man drei- bis viermal den App. je 20 mal stoßweise um sich selbst dreht. Sobald das Gasvolumen nicht mehr zunimmt, öffnet man den Hahn *b* unter W., taucht den ganzen App. unter W. und liest nach einigen Minuten in üblicher Weise ab. — Für eine Probe von 4 ccm ergibt sich der Harnstoffgehalt pro l in Grammen aus V_1 ccm $\times$ (H — F) mm $\times$ *n*, wo V_1 das abgelesene Gasvolum — 0,06 ccm, H und F der Atmosphärendruck u. die Dampfspannung in mm Hg u. *n* eine Konstante für jede Temp. bedeuten. Die Konstante

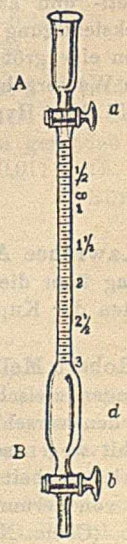


Fig. 24.

n wird für die Tempp. von 10—25° in einer kleinen Tabelle mitgeteilt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **10**. 100—8. 1/8. 1914.) DÜSTERBEHN.

Eug. Vlahuta, *Über die Trennung und Bestimmung der Peptone durch ihre Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol.* Vf. hat nach dem Verf. von E. FISCHER mittels 70%ig. k. H_2SO_4 aus Getreidekleber, Ochsenlende, Fisch, Eiern, Casein u. Keratin Peptone dargestellt, diese durch Methyl- u. Äthylalkohol in je 4 Fraktionen zerlegt und die einzelnen Fraktionen auf ihre Löslichkeit in W. gegen eine Reihe von Reagenzien u. Salze geprüft u. ihr Drehungsvermögen bestimmt. Die Fraktionierung wurde in folgender Weise durchgeführt. Das betreffende Pepton wurde in der Hitze mit Methylalkohol behandelt; der ungelöst bleibende Anteil ist die Fraktion I. Die h. filtrierte methylalkoh. Lsg. schied im Laufe von 24 Stdn. einen Nd. ab, der die II. Fraktion bildet. Das methylalkoh. Filtrat von II wurde mit dem gleichen Volumen A. versetzt u. schied dabei die Fraktion III ab. Das Filtrat von III liefert durch Eindunsten im Vakuum bei 35—40° die Fraktion IV. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bul. **17** 3—13. Jan.-März.) DÜSTERBEHN.

D. Schenk und **H. Burmeister**, *Die Begutachtung des Wassergehaltes in Wurstwaren.* Weitere Ergebnisse in den Monaten Januar und Februar bestätigten die früheren Beobachtungen (S. 857) und führten zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Bei der Beurteilung frischer Wurstwaren gibt die FEDERsche Verhältniszahl einen guten Anhalt für den Nachweis und die Berechnung eines übermäßigen Wasserzusatzes. Bei Annahme der Verhältniszahl 4 wird allen Möglichkeiten Rechnung getragen. Auch für Dauerwürste ließe sich eine ähnliche Zahl aufstellen, doch müßte diese etwa auf die Hälfte festgesetzt werden. Einen guten Anhalt für die Beurteilung der Haltbarkeit der Dauerware gibt die Berechnung des Wassergehaltes der fett- und aschefreien Wurstmasse. Die Beurteilung desselben müßte unter Berücksichtigung der Wurstart erfolgen und hätte bei Plockwurst, die im allgemeinen eine größere Haltbarkeit gewährleisten muß, etwa 20% unter dem ursprünglichen Wassergehalt des verwendeten Fleisches zu liegen. (Pharm. Zentralhalle **56**. 147—51. 15/4. Hygien.-chem. Untersuchungsstelle des 21. Armeekorps.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Lawrence Addicks, *Die in den Handel kommenden Sorten raffinierten Kupfers.* Vortrag über die verschiedenen Arten der Raffination von Kupfer und die Eigenschaften der Kupfersorten. (Chem. News **111**. 73—75. 12/2.) JUNG.

Robert Meldrum, *Erstarrungs- und Schmelzpunkt von Walrat.* Um die Beziehungen zwischen *Erstarrungs-* und *Schmelzpunkt* zu studieren, wurden Beststt. nach den verschiedensten Methoden ausgeführt. Zu diesen Verss. wurde *Walrat* gewählt wegen seiner krystallinischen Natur, des geringen Temperaturanstiegs und der Abwesenheit von freien Fettsäuren und von Glyceriden. Ferner wurde der Einfl. von Verunreinigungen auf Erstarrungs- und Schmelzpunkt von Walrat untersucht. (Chem. News **111**. 37—39. 22/1.) JUNG.

Stanley W. Bridge, *Die löslichen Chloride und das Gesamtchlor in einigen englischen Koks.* In 13 Proben Gaskoks u. je 1 Probe Hüttenkoks u. bei niedriger Temp. gewonnenen Cannelkoks wurden gefunden in %, berechnet als NaCl:

	l. Chloride	Gesamtchlor
Gaskoks	0,013—0,262	0,039—0,499
Hüttenkoks	0,007	0,071
Cannelkoks	0,357	0,918

Durch Verss. wurde festgestellt, daß sich beim Verkoken bei höheren Tempp. ein größerer Betrag an Gesamtchlor verflüchtigt als bei niederen Tempp., u. daß der Gehalt an l. Chloriden in bei geringeren Tempp. gewonnenem Koks größer ist als in der ursprünglichen Kohle. Es liegt dies wohl daran, daß in bituminösen Kokskohlen die l. Chloride nicht vollständig ausgezogen werden können. — Zur Best. der l. Chloride kocht man 15—30 g feingepulverte Kohle am Rückflußkühler während einer Stunde mit W., filtriert, säuert das Filtrat mit HNO_3 an, fügt $KMnO_4$ in verd. Lsg. hinzu, bis das Filtrat eine beständige Rosafärbung zeigt, und fällt mit $AgNO_3$-Lsg. (1 ccm = 0,001 mg Cl); der Überschuß an $AgNO_3$-Lsg. wird zurücktitriert. Ohne Zusatz von $KMnO_4$ schwärzte sich die saure Lsg. nach der Zugabe des $AgNO_3$. — Zur Best. des Gesamtchlors verascht man 2,5—5 g Koks mit 3—6 g eines Gemisches von 1 Tl. Na_2CO_3 und 2 Tln. CaO, kocht die M. mit W. aus, fügt zur Entfernung von Sulfiden etwas Pb-Carbonat hinzu, säuert — wenn nötig nach Einengen — an und bestimmt das Cl wie oben angegeben (vgl. nachf. Ref.). (The Analyst **40**. 143—46. April. [3/3.*].) RÜHLE.

A. De Waele, *Das Vorkommen von Chlor in Kohle.* (Vgl. vorst. Ref.) Infolge starker Korrosionen an Heizröhren durch Heizgase, die nur auf l. Chloride der verwendeten Kohlen zurückgeführt werden konnten, wurden 6 Proben Kohle auf Gehalt an Chlor untersucht, und zwar 1. durch Veraschen im Gemisch mit Kalk, Lösen in verd. HNO_3, Neutralisieren und Titrieren des Chlors, und 2. durch Ausziehen der Kohle mit h. W., Filtrieren durch Asbest und Titrieren. Es wurde gefunden:

	durch Veraschen	durch Ausziehen
5 Proben	0,210—0,344	0,212—0,346
1 Probe	0,018	0,019

Es scheint danach in den 6 Proben das Gesamtchlor in Form l. Chloride vorhanden gewesen zu sein. In 11 Proben anderer Kohle, bei der keine solchen Korrosionen beobachtet worden waren, wurden durch Ausziehen gefunden 0,003 bis 0,032% Cl, in 4 Proben davon durch Veraschen 0,003—0,011% Cl. (The Analyst **40**. 146—50. April. [3/3.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 28a. Nr. 284119 vom 17/10. 1912. [4/5. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoffpräparaten aus Gerbstoffextrakten, welche unlösliche, bezw. schwerlösliche Bestandteile enthalten.* Es wurde gefunden, daß man Gerbstoffextrakte, welche unl., bezw. wl. Bestandteile enthalten, in in k. W. ll. Präparate überführen kann, wenn man diese Extrakte mit solchen wasserl. Verbb. behandelt, die aus aromatischen Oxyverbb., wie z. B. Phenolen oder Phenolsulfosäuren, mit Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnden oder wie dieser reagierenden Stoffen, bei An- oder Abwesenheit von die Kondensation befördernden Mitteln entstehen, und die in ihrem Molekül eine oder mehrere salzbildende saure Gruppen außer den Hydroxylgruppen enthalten. Man kann ferner

auch die durch Kondensation von Phenolsulfosäuren oder deren Homologen für sich, bei An- oder Abwesenheit von die Kondensation befördernden Mitteln bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck erhältlichen wasserl. Verbb. verwenden. Man kann das vorliegende Verf. derart ausführen, daß man entweder die fertigen eingedickten Gerbstoffextrakte, bezw. deren wl. oder unl. Bestandteile mit den lösend wirkenden Mitteln mischt, oder daß man diese Verbb. den dünnen Brühen, die bei der Extraktion der Gerbhölzer erhalten werden, vor dem Konzentrieren zusetzt. Ferner kann man diese Mischungen sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temp. vornehmen. Man erhält hierbei in k. W. ll. Gerbstoffpräparate, die sowohl in konz. Lsg. als auch bei jeder beliebigen Verd. mit W. in Lsg. bleiben. Unter Umständen erfolgt gleichzeitig eine Aufhellung der in dieser Weise behandelten Extrakte, bezw. der zu ihrer Herst. dienenden Auszüge.

Kl. 30h. Nr. 284148 vom 25/2. 1913. [10/5. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Isolierung der gesamten wirksamen Bestandteile der Hypophyse in wasserlöslicher, dosierbarer, zur Injektion geeigneter Form.* Es wurde gefunden, daß die gesamten wirksamen Substanzen der Hypophysenextrakte als salzsaure Salze in absolutem A. ll. sind. Bei der Behandlung mit absolutem A. bleiben Beimengungen von unwirksamen Eiweißstoffen (Albumosen u. Aminosäuren), sowie anorganische Bestandteile ungel. zurück. Aus der absolut alkoh. Lsg. lassen sich die Chloride der wirksamen Hypophysensubstanzen in krystallinischer Form durch Zusatz von reinem wasserfreien Ä. abscheiden. Aus den Chlorhydraten kann man andere Salze darstellen, z. B. die Sulfate, indem man die absolut alkoh. Lsg. der Chlorhydrate mit absolut alkoh. Schwefelsäure versetzt. Das Prod. ist stickstoffhaltig; ll. in W. und in A. Mit Mineralsäuren erhält man krystallinische, an der feuchten Luft leicht zerfließliche Salze. Die Stickstoffbest. ergab bei dem Salz mit Schwefelsäure einen Gehalt von 10,80%. Das Sulfat ist ll. in W., wl. in A. und unl. in Ä.

Kl. 39b. Nr. 284214 vom 19/2. 1914. [12/5. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 274179; C. **1914**. I. 2022.)

Karl Hagendorf, Baufelde b. Fredersdorf a. d. Ostbahn, und **Adolf Breslauer**, Berlin-Halensee. *Verfahren zur Herstellung fester, plastischer Massen*, darin bestehend, daß Albuminlösung oder Blutserum mit Formaldehydlösung und Alkalisuperoxyd oder mit Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Alkali eingedampft wird und dann mit Phenol und Trioxymethylen, bezw. mit Formaldehyd und Natriumsulfit bis zur B. eines festen Prod. erhitzt wird.

Kl. 40a. Nr. 283548 vom 26/7. 1913. [16/4. 1915].

Ida Anna Lösner, Eisenach, *Verfahren zur Entzinnung von Weißblechabfällen mit Hilfe von Oxydsalzlösungen, wie Eisenchlorid, Eisensulfat, Zinnchlorid, Zinnsulfat u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß die Lsgg. in gesättigter oder annähernd gesättigter Form zur Verwendung gelangen. Die gesättigten Lsgg. haben die Eigenschaft, Eisen so gut wie gar nicht anzugreifen, während sie Zinn fast momentan auflösen.

Kl. 40b. Nr. 284241 vom 4/3. 1913. [12/5. 1915].

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Legierungen des Tantals.* Zur Herstellung einer goldähnlichen Legierung von hohem spezifischen Gewicht und hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit wird Tantalmetall verwendet und diesem Kupfer oder Gold oder beide Metalle gleichzeitig zugesetzt.

Schluß der Redaktion: den 14. Juni 1915.