

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 23.

7. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Willstätter, Adolf von Baeyer. Würdigung der Persönlichkeit ADOLF VON BAEYERS in seiner Bedeutung für die chemische Forschung und allgemeine Übersicht über seine Arbeiten. (Die Naturwissenschaften 3. 559—63.) FÖRSTER.

William D. Harkins und R. E. Hall, *Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente.* (5 Mitt. über Atomstruktur.) (Vgl. S. 401.) Das von den Vff. vorgeschlagene *periodische System der Elemente* — räumlich als Schraubelinie, in der Ebene als Spirale dargestellt — bringt die Beziehungen zwischen den Haupt- und Nebengruppen graphisch zum Ausdruck. Die Elemente sind in der Reihenfolge ihrer Atomzahlen angeordnet; leere Stellen für unbekannte Elemente, die nicht den MOSELEYSchen Atomzahlen entsprechen, kommen nicht vor. Die Elemente zerfallen in 3 „Zyklen“: Zyklus 0, Zyklus 1 = 4² Elemente, Zyklus 2 = 6² Elemente, Zyklus 3 = 8² Elemente (letzter Teil dieses Zyklus fehlt). Jeder Zyklus ist in 2 Perioden eingeteilt; die Zahl der Glieder jeder Periode steht in naher Beziehung zu der Art und Weise, in der die Kerne der betreffenden Elemente aufgebaut sind. Bzgl. sonstiger Einzelheiten, insbesondere bzgl. der Valenzregelmäßigkeiten, der Einordnung der radioaktiven Elemente und Isotopen, sowie der graphischen Darst. der charakteristischen Eigenschaften der Elemente muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 169—221. Febr. 1916. [20/12. 1915.] Chicago. Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

M. Padoa und B. Foresti, *Über die Hydrogenisationsgleichgewichte.* Die chemischen Konstanten der in der vorigen Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 84; C. 1914. II. 1417) untersuchten Gleichgewichte können außer mit Hilfe der TROUTONschen Konstanten, wie dort geschehen, auch mit zwei Formeln von NERNST berechnet werden, die die Differenz der Molekularwärmen des Gases und des Kondensats beim absol. Nullpunkt benutzen, sowie den Dampfdruck bei irgend einer Temp., die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt, den kritischen Druck u. die Verdampfungswärme bei der erwähnten Temp. Die genannten Daten sind zwar nicht für alle in Betracht kommenden Substanzen bekannt; aber sie werden durch einige auf Analogie begründete Annahmen ergänzt. So erhält Vf. die chemischen Konstanten für die bei den in Rede stehenden Gleichgewichten beteiligten Körper nach der geschilderten Methode (I.), zowie nach der TROUTONschen Formel (II.):

	I.	II.		I.	II.
Isopropylalkohol . .	4,94	3,71	Diäthylketon . . .	4,54	2,92
Aceton	3,74	3,08	Benzol	4,37	2,9
Diäthylcarbinol . .	4,51	3,39	Cyclohexan	4,30	2,85

Man sieht, daß die Berechnung der chemischen Konstanten nach verschiedenen
XX. 1.

Methoden zum Teil wohl wegen der Unsicherheit der experimentellen Grundlagen noch zu recht abweichenden Werten führt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 946—48. 2/5. 1915.)
BYK.

A. Reychler, *Beiträge zur Kenntnis der Lösungen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 409; C. 1912. II. 1327.) Zur Erklärung der Ionenspaltung, die gegen die starken elektrostatischen Kräfte verläuft, wird auf die Affinität des W. zu den Einzelbestandteilen des Elektrolyten hingewiesen, die sich auch bei der Entstehung der WERNERSchen Molekülverb. geltend macht. Um jedes Ion herum soll sich in der Lsg. eine Wirkungssphäre bilden, deren Moleküle mehr oder weniger an der freien Bewegung gehindert sind. Die Oberfläche der Fl. übt eine Art Abstoßung auf die Moleküle der gel. Substanz aus, weil sich in ihrer unmittelbaren Nähe eine Wirkungssphäre nicht voll ausbilden kann. Von diesem Standpunkt aus leitet Vf. die Gesetze des osmotischen Drucks, der Dampfspannungserniedrigung, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunkterhöhung her. Von Anomalien der Elektrolyte behandelt er vor allem die folgende. Es gibt Salze, wie LiCl, deren molekulare Leitfähigkeit zwar n. mit der Verdünnung ansteigt, deren osmotisch bestimmtes Mol.-Gew. aber trotzdem zunächst abnormerweise mit der Verdünnung steigt, um erst nach Passieren eines Maximums regulär mit weiterer Verdünnung abzufallen. Dieses Maximum ist nach dem Vf. durch die Verdünnung gegeben, bei der die Wirkungssphären sich gerade berühren. Beispiele bieten hierfür die Saccharose und nach eigenen Verss. des Vfs. das *Betain* und das *Taurin*. Berechnet man aus dieser dem Maximum entsprechenden Konzentration den Durchmesser der Wirkungssphäre, so ergibt sich dieser als das Vier- oder Sechsfache des Molekulardurchmessers; jedes Ion bindet ungefähr 165 Mol. W. Zum Schluß beschreibt Vf. einige qualitative Verss. zum Nachweis der magnetischen Wrkg. eines einen Elektrolyten durchfließenden Stroms und erläutert theoretisch die magnetische Wrkg. der beiden in einem Elektrolyten in entgegengesetzter Richtung fließenden Ströme von entgegengesetztem Vorzeichen. (Brüssel, Verlag H. LAMERTIN. 1916. 32 SS. Sep. vom Vf.)
BYK.

William D. Harkins und E. C. Humphery, *Die Tropfengewichtsmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung*. 1. Mitt. über Oberflächenspannung. (Vgl. folg. Ref.) Die Tropfengewichtsmethode ist der Kapillarrohrmethode zur Best. der Oberflächenspannung vorzuziehen. Die LOHNSTEINSche Theorie (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 84. 410; C. 1913. II. 1190), insbesondere die Form der Funktion, welche in die Gleichung $\alpha = W [2 \pi r f(r/a)]$ zur Ermittlung der Oberflächenspannung α aus dem Tropfengewicht W eingesetzt werden muß, wurde von den Vf. einer experimentellen Nachprüfung unterzogen. Es ergab sich, daß die LOHNSTEINSche Kurve mit der von den Vf. erhaltenen genau übereinstimmt, besonders zu Beginn der Kurve [$f(r/a) = 1$, und $r/a = 0$]; für größere Werte von r/a weicht die experimentell erhaltene Kurve etwas von der LOHNSTEINSchen ab. LOHNSTEINS Werte sind nur bis zu 4% genau; die Werte der Vf. machen Anspruch auf größere Genauigkeit. Die von MORGAN gefundenen Werte (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 385; C. 1915. II. 3) für die Tropfengewichte entsprechen einer Korrektionskurve, welche von der Kurve der Vf. beträchtlich abweicht; dies ist darauf zurückzuführen, daß die Best. der Konstanten in der MORGANSchen Gleichung auf zu niedrige, nach der Capillarrohrmethode gefundene Oberflächenspannungswerte zurückgeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 228—36. Febr. 1916. [22/10. 1915.] Chicago. Univ. Kent Chem. Lab.)
BUGGE.

William D. Harkins und E. C. Humphery, *Apparat zur Bestimmung der Oberflächenspannung an der Trennungsläche zweier Flüssigkeiten*. (2. Mitt. über

Oberflächenspannung.) (Vgl. vorst. u. folg. Reff.) Für die genaue Best. der *Oberflächenspannung* haben Verff. zwei verbesserte Apparate konstruiert, von denen der eine für die Tropfengewichtsmethode, der andere für die Capillarrohrmethode bestimmt ist. Genaueres siehe Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 236—41, Febr. 1916. [22/10. 1915.] Chicago. Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

William D. Harkins und E. C. Humphery, *Die Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten, und der Einfluß von Säuren, Salzen und Basen auf die Trennungsflächenpannung.* (3. Mitt. über Oberflächenspannung.) (Vgl. vorst. Reff.) Vf. bestimmten die Oberflächenspannung zwischen *Wasser* und folgenden Fl.: *Benzol, Äthylcarbonat, Dimethylanilin, Xylol, Toluol und Hexan.* Die von ihnen erhaltenen Werte sind z. B. für Wasser-Benzol um 6% höher als die Werte, die früher von anderen Forschern (LERCH, ANTONOW) gefunden worden sind. Auch in bezug auf die Ergebnisse der Unters. des Einflusses von SS., Salzen und Basen auf die Oberflächenspannung der Trennungsfläche W.-Bzl. waren Unterschiede gegen die bisher angenommenen Werte zu konstatieren. Die Abweichungen sind auf den Übergang von der Capillargewichtsmethode zur Tropfengewichtsmethode zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 242—46. Febr. 1916. [22/11. 1915.] Chicago. Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

William D. Harkins und F. E. Brown, *Ein einfacher Apparat zur genauen und leichten Bestimmung der Oberflächenspannung, nebst metallischem Thermoregulator für die rasche Einstellung der Temperatur.* (Vgl. vorst. Reff.) Der App., dessen genauere Beschreibung im Original einzusehen ist, hat folgende Vorzüge: Die Oberflächenspannungsmundstücke (aus Jenser Glas, Monelmetall oder Quarz) sind sehr sorgfältig geschliffen; der App. ist sehr starr; die Mundstücke sind auswechselbar; durch den Ersatz von Glas durch Metall ist die Verwendung von Kitten, Amalgamen usw. vermieden. Der *Thermoregulator* hat ein Nickelstahlrohr an Stelle des Glasrohrs und als Füllung Quecksilber. Er kann auf Temp. von 1—97° rasch und genau eingestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 246 bis 252. Febr. 1916. [10/11. 1915.] Chicago. Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

Augusto Righi, *Über die Stromverteilung in einem in einem Magnetfeld befindlichen Elektrolyten.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 833; C. 1914. II 1374.) Vf. hat früher ponderomotorische Wrkgg. der Stöße nachgewiesen, die in einem stromdurchflossenen Gase die von den Elektroden ausgehenden Ionen und Elektronen auf die Gasteilchen und die Wände des Gefäßes ausüben. Er stellt nunmehr die Theorie auf, daß auch die ponderomotorische Wrkg. eines Magnetfelds auf einen metallischen Leiter auf die Wrkg. solcher Stöße zurückzuführen sei, wobei die spezifische Wrkg. des Magnetfelds wesentlich darin besteht, diejenige Art von Unsymmetrie zu schaffen, die erforderlich ist, damit die Wrkgg. der einzelnen Stöße sich nicht gegenseitig kompensieren. Vf. wendet diese Anschauungen auf die Fl. an und führt einige Verss. zu ihrer Prüfung aus. Der Raum zwischen den Elektroden, zwischen denen sich der Elektrolyt befindet, wird in eine Anzahl Abteilungen (Röhren mit Achsen parallel den Stromfäden) geteilt und die relative Stromstärke in ihnen im Magnetfeld und außerhalb desselben festgestellt. Dazu dient einmal die Unters. des Grades der Polarisierung der zu den einzelnen Abteilungen gehörigen Elektrodenstücke; außerdem läßt man die in zwei verschiedenen Abteilungen fließenden Ströme gleichzeitig durch ein Galvanometer hindurchtreten. Kompensieren sich diese Ströme außerhalb des Magnetfelds, so hört diese Kompensation auf, sobald man das Magnetfeld einschaltet. Die so experimentell nachgewiesene Biegung der Stromlinien durch das Magnetfeld erklärt Vf. durch die vorher geschilderte Auffassung. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1087—1093. 6/6. 1915.) BYK.

A. Ssachanow und J. Prscheborowski, *Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten bis 13*. (Vgl. SSACHANOW, Ztschr. f. physik. Ch. 83. 145; C. 1914. I. 1623.) Vf. untersuchten die *Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in Anilin, Pyridin*, in Gemischen von Anilin und Pyridin und in *Chinolin*. In Lösungsmitteln mit der DE. bis 8 bildet die Kurve der molekularen Leitfähigkeit des $AgNO_3$ ein Minimum. In Lösungsmitteln mit der DE. 8—10 zeigt die Kurve einen Knick, d. h. eine schwache Anomalie. Die molekulare Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in Lösungsmitteln mit DE. größer als 10 ändert sich mit der Verd. anscheinend normal; diese Normalität ist aber nur scheinbar, da die anomale Dissoziation durch die starke Viscositätszunahme maskiert wird; nach entsprechender Korrektur bilden die molaren Leitfähigkeiten in Lösungsmitteln mit DE. >8 eine typische Kurve mit einem Minimum. Die Form der korrigierten Leitfähigkeitskurven hängt mit der DE. des Lösungsmittels eng zusammen; die Lage des Minimums der molekularen Leitfähigkeit entspricht der WALDENschen Formel. Die molekulare Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in Lösungsmitteln mit DE. bis 10 bildet in konz. Lsgg. ein Maximum; die Lage des Maximums ist von der DE. u. der Natur des Lösungsmittels abhängig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 849—59. 12/7. 1915. Chem. Lab. Univ. Moskau u. Odessa.) SCHÖNFELD.

A. Ssachanow und I. Rabinowitsch, *Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten 13—80*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchten die *Viscosität* und die *Leitfähigkeit* von konz. $AgNO_3$ -Lsgg. in Lösungsmitteln mit DE. 13—82. Als Lösungsmittel dienten *m-Chloranilin, Acetonitril + Pyridin, Acetonitril, Acetonitril + W.* (vgl. SSACHANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 88; C. 1914. I. 1623). Die molekulare Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in Lösungsmitteln mit DE. >10 ändert sich mit der Verd. anscheinend normal. Bei Anbringung einer Korrektur für die Änderung der Viscosität zeigt die molekulare Leitfähigkeit in solchen Lösungsmitteln Minima, die mit zunehmender DE. sich nach dem Bereich der konzentrierteren Lsgg. verschieben. Die WALDENsche Gleichung bezüglich der Minima ist für Lösungsmittel mit DE. bis 35 anwendbar; für Lösungsmittel mit höherer DE. beobachtet man Abweichungen. Aus dem Verlauf der molekularen Leitfähigkeit in stark konz. Lsgg. im Zusammenhang mit der Viscositätsänderung folgt, daß *binäre Salze* vom Typus des $AgNO_3$ in freiem Zustande bei Zimmertemp. weitgehend *ionisiert* sind. Die Lsg. ruft deshalb keinen *Zerfall der Salze in Ionen* hervor, sondern verschiebt nur das Gleichgewicht zwischen den Ionen und den nicht dissoziierten Molekülen nach der einen oder anderen Seite, in Abhängigkeit von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels und den Änderungen der Elektroaffinität der Ionen, die unter dem Einfluß der Solvatation stattfinden können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 859—70. 12/7. 1915. Odessa.) SCHÖNFELD.

Max Trautz, *Reaktionskinetik und Additivität der inneren Atomwärmern bei idealen Gasen*. Vf. stellt auf Grund seiner Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeit idealer Gase eine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auf, in die thermische Größen eingehen. Vf. konnte sie an einer Rk. 3. Ordnung, bei $NOCl$, bestätigen. Dabei sind von seinem Standpunkt aus derartige Rkk. in Wahrheit auf solche erster und zweiter Ordnung zurückzuführen (Stoßdauersatz). Die inneren Atomwärmern sollen additiv sein. Eine ausführlichere Mitteilung wird angekündigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 104—7. 1/3. 1916. [10/9. 1915.] Heidelberg, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chem. Univ.-Lab.) BYK.

P. Bogdan, *Neue Anwendungen der Theorie von van der Waals*. Die Änderung der *Dampfspannung einer Fl.* durch Kompression läßt sich aus der Formel

von VAN DER WAALS herleiten, und zwar sowohl für den Fall einer reinen Fl., wie auch für eine Lsg. Nimmt man, wie Vf. dies glaubt tun zu können, die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Formel durch die von VAN DER WAALS als gegeben an, so erhält man aus der letzteren auch die molekulare Verdampfungswärme. Der Druck von Flüssigkeitstropfen und die Capillarkonstante wird berechnet. Dann erhält man auf diesem Wege einen neuen Beweis der Formel von EÖTVÖS. Für diese scheint aber mehr das Mol.-Gew. im Gaszustand, als dasjenige innerhalb der Fl. von Bedeutung zu sein. Es folgen Betrachtungen und Rechnungen betreffend das Theorem der übereinstimmenden Zustände, die Schallgeschwindigkeit in Fl. und den Elastizitätskoeffizienten der Fl., alles in Beziehung zur Theorie von VAN DER WAALS. Den Einfluß einer gelösten Substanz faßt Vf. als eine Erhöhung des inneren Drucks auf, die zu einer Ausdehnung der Oberflächenschicht führen soll. Mit dieser Ausdehnung wäre eine Erniedrigung des Dampfdrucks verbunden. Damit hat man die Grundtatsache des Verhaltens der Lsgg. und kann dann die weiteren osmotischen Eigenschaften derselben ableiten. (Annales scientifiques de l'Université de Jassy. 10. 25—84. Februar.) BYK.

O. M. Corbino und G. C. Trabacchi, *Fortdauer der photoelektrischen Ströme in den Zellen von Elster und Geitel nach Unterdrückung des erregenden Lichts. I.* Wenn auch MARX und LICHTENECKER (Ann. d. Physik [4] 41. 124; C. 1913. II. 217) bei Unterteilung der Belichtungszeit in photoelektrischen Zellen eine Konstanz des photoelektrischen Stroms beobachtet haben, so schließt dies eine Phasenverschiebung zwischen Belichtung und Strom keineswegs aus. Es wurde zunächst eine Stromspannungskurve einer photoelektrischen Zelle aufgenommen, die für die angewandte Beleuchtungshelligkeit bei 20 Volt ein plötzliches Emporschnellen des Stroms zeigte, das mit dem Beginn der Stoßionisation zusammenhängt. Die Spannung von 75 Volt, bei der für die benutzte Belichtung selbständiger Stromdurchgang eintritt, wurde bei den Verss. nicht überschritten. Um etwaige Verzögerungserscheinungen in der Ausbildung des photoelektrischen Stroms nachzuweisen, wurde zunächst die elektrische Ablenkung des Kathodenstrahlbündels benutzt. Doch blieb dabei zweifelhaft, ob die beobachteten Effekte nicht etwa durch elektrostatische Ladungen vorgetäuscht würden. Deshalb wurde eine zweite, diesen Bedenken nicht unterworfenen Versuchsanordnung gewählt. In dem Kreis der Zelle und einer Batterie ist mit periodischer Unterbrechung ein Galvanometer eingeschaltet. Die Belichtung erfolgt intermittierend. Die Unterbrechung der Belichtung und des Galvanometers sind so miteinander gekoppelt, daß das letztere stets erst nach Aufhören der Belichtung und vor Wiedereinsetzen derselben eingeschaltet wird. Existiert also eine Phasenverschiebung in dem beschriebenen Sinne, so kann das Galvanometer nach Art eines ballistischen einen konstanten Ausschlag zeigen. Die Einzelheiten der experimentellen Anordnung und die Resultate bleiben einer folgenden Mitteilung vorbehalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5] 24. I. 908—14. 2/5. 1915.) BYK.

Cino Poli, *Über die schwarze Strahlung; Entgegnung auf die Bemerkungen des Professors Corbino.* Vf. glaubt, mit Hilfe eines Systems von Resonatoren die PLANCKsche Strahlungsformel hergeleitet zu haben, indem er nur von der klassischen Mechanik Gebrauch macht. Er verteidigt diese Auffassung gegen Angriffe von CORBINO. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 24. I. 915. 2/5. 1915.) BYK.

K. Fajans, *Die radioaktiven Umwandlungen und die Valenzfrage vom Standpunkt der Struktur der Atome.* Aus seinen Arbeiten (vgl. Physikal. Ztschr. 14. 136; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 422; Le Radium 10. 171; C. 1913. I. 1174. 1175; II. 560)

folgt Vf., daß sämtliche Elemente komplexer Natur seien und aus mehreren, chemisch sehr nahe stehenden Stoffen beständen, die zusammen eine *Plejade* bilden. Weiter ergibt sich, daß die üblichen Atomgewichte Mittelwerte sind, wodurch jeder Vers., die Atomgewichte der Elemente als ganze Vielfache desjenigen eines Elementes darzustellen, hinfällig sein muß. Der gleichartige Aufbau der Elemente läßt sich indes aufrecht erhalten, wenn man annimmt, daß He u. H Komponenten der schwereren Atome sind. Bei radioaktiven Prozessen ist H bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, doch glaubt Vf. mit B. BOLTWOOD eine Stütze hierfür in der Tatsache zu sehen, daß neben He auch H in radioaktiven Mineralien enthalten ist. Auch könnte der häufige W.-Gehalt auf nachträgliche Oxydation des H zurückgeführt werden. Interessant ist der Hinweis, daß H gerade in solchen Mineralien gefunden wird, die seltene Erden als nicht unwesentliche Bestandteile enthalten. Dies dürfte eine Bestätigung sein für eine schon früher vom Vf. vertretene Anschauung, daß es sich bei den Elementen der seltenen Erden, die zwischen der 3. und 4. Gruppe einer Horizontalreihe verteilt sind, um Umwandlungen handeln könne, die mit der Ausschleuderung von Wasserstoffatomen mit nur je einem Valenzelektron in Zusammenhang stehen. Vf. gibt weiter eine Theorie der Struktur der Atome, die sich von bekannten dadurch unterscheidet, daß er die Fähigkeit, Valenzelektronen abzuspalten, nicht dem ganzen Atom als solem, sondern den es konstituierenden H- und He-Atomen zuschreibt. Über das Wesen der β -Strahlungsumwandlung macht sich Vf. die Vorstellung, daß hierbei aus dem Innern des Atoms ein He-Atom an die Oberfläche tritt und dafür ein H-Atom in tiefere Schichten verschwindet. Hiermit wäre gleichzeitig Erhöhung der Valenz und damit Übergang in eine höhere Gruppe derselben Horizontalreihe verbunden. (Verh. Dtsch. Phys. Ges. 15. 240—59; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 186—87. 1./4. Ref. NACKEN.)

ETZOLD.

P. Cardani, *Über einen Prozeß, der den Betrieb von Röntgenröhren mit Hilfe von Kohlendioxid gleichmäßig macht.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 24. I. 105; C. 1915. I. 1046.) Um den in der Technik der Röntgenröhren angewandten, geheimgehaltenen Proz. zur Stabilisierung der Röhren womöglich aufzufinden, untersucht Vf. spektroskopisch das Gas, das die Elektroden nach längerem Erwärmen, Absaugen mit der GAEDESchen Pumpe und Durchtritt von Entladungen abgeben. Es ist H_2 . Da vorher ein anderes Gas abgegeben wird, vermutet er, daß dieses die Emission des H_2 verhindert. Dies andere Gas könnte nach der schnellen Absorption, die es erfährt, das Kohlendioxid sein. Dieses wird beim Durchgang von Entladungen nicht als solches, sondern in seinen durch Zers. entstandenen Bestandteilen CO und O_2 absorbiert, und zwar zuerst der O_2 , dann das CO . In der Tat ergab sich experimentell, daß eine CO_2 -Füllung der Röntgenröhre nach Durchgang der Entladung bewirkt, daß der H_2 von den Elektroden nur schwer und spät abgegeben wird. Eine Erwärmung der Röhre und Extraktion der Elektroden durch das Vakuum ist vor Einführung der CO_2 nicht unbedingt nötig. Aber wenn man sie unterläßt, so erfordert die Herstellung des stabilen Zustands mit Hilfe von CO_2 längere Zeit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 24. I. 898—904. 2/5. 1915. Parma. Physik. Institut d. Univ.)

BYK.

Anorganische Chemie.

James H. Walton und Harold A. Lewis, *Die Verteilungskoeffizienten von Wasserstoffsuperoxyd zwischen Wasser und gewissen organischen Lösungsmitteln.* Aus den angestellten Verss. folgt, daß organische Lösungsmittel, die W. lösen, auch H_2O_2 lösen. Der Verteilungskoeffizient des Wasserstoffsuperoxyds ist zwischen

W. u. Essigäther, Isobutylalkohol, Amylacetat, Acetophenon, Ä. u. Anilin bestimmt. H_2O_2 erleidet in diesen Lösungsmitteln keine Assoziation. Die für Äther erhaltenen Werte stimmen mit den von OSSIPOW u. POPOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 637; C. 1903. II. 1265) erhaltenen Werten nicht überein. H_2O_2 ist in Phenol und Chinolin ebenfalls l. Die Lsg. mit Chinolin stellt keine Lsg. einfacher Peroxydmoleküle dar, wahrscheinlich liegt eine Verb. des Lösungsmittels mit H_2O_2 im Gleichgewicht mit H_2O_2 vor. Chinolin stellt ein ungewöhnlich gutes Lösungsmittel für H_2O_2 dar. Bei 0° ist für gewisse H_2O_2 -Konzentrationen der Wert:

$$\frac{H_2O_2 \text{ in W.}}{H_2O_2 \text{ in Chinolin}} \text{ etwa } 0,276.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 633—38. März. [19/1.] Madison, Wisconsin. Univ. of Wisconsin. Chem. Dept.) STEINHORST.

Graham Edgar und Sterling H. Diggs, *Die Diffusion des Jods in Jodkaliumlösungen*. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods in Jodkaliumlsgg. wurde bei verschiedenen Konzentrationen des letzteren und bei 25° gemessen. Im allgemeinen bewirkt eine Erhöhung der KJ-Konzentration eine merkliche Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit des J. Es wurde ferner die Fluiditätskurve für KJ innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs gemessen. Die Erwartung, daß der Einfluß der Fluidität allein die beobachtete Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit des J mit steigender KJ-Konzentration erklären könnte, wurde nicht bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 253—58. Febr. 1916. [22/10. 1915.] Virginia. Univ. School of Chemistry.) BUGGE.

U. Sborgi und F. Mecacci, *Über Borate: Das System $(NH_4)_2O \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ bei 60° . III.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 443; C. 1915. II. 65.) Die Analysen von Lsg. und Bodenkörper für verschiedene Mengenverhältnisse der Komponenten zeigt, daß bei 60° die folgenden chemischen Individuen existieren: $1(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$; $1(NH_4)_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 6H_2O$; $1(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1225—31. 10/7. [20/6.] 1915. Pisa. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie.) BYK.

A. Thiel, *Zum Phänomen der Auflösung von Metallen in Säuren*. Die Angaben von CENTNERSZWER u. SACHS (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 692; C. 1914. II. 609) bedürfen der Richtigstellung. Eine allgemeine Beziehung zwischen *Überspannung* u. *Lösungstension der Metalle* besteht nicht. Die Reaktionsträgheit des Zn in Säurelsgg. hat mit Passivität nichts zu tun. Die dauernde Potentialverschiedenheit beider Elektroden der Lokalelemente im Lösungsvorgang ist nicht Ursache, sondern Folge der Entladung des H-Ions. Bei einem Vers. zur Erklärung der beim Lösen von Zn in SS. zu beobachtenden Erscheinungen muß man außer der Oberflächengröße u. der die *Überspannung* beeinflussenden Wrkg. fremder Metalle auch capillarchemische Verhältnisse berücksichtigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 460—63. 15/7. 1914. Marburg. Abt. f. physik. Chem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHÖNFELD.

M. Centnerszwer, *Mobilisation der Metalle*. Erwiderung an THIEL (s. vorst. Ref.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 537—39. 20/5. 1915. Riga.) SCHÖNFELD.

Gregory Paul Baxter und Curtis Clayton Wallace, *Die Dichten und kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Halogensalze des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums*. Nach der pyknometrischen Methode (durch Verdrängung von Toluol) wurden die DD. der Alkalihalogenide bei $70,19, 50,04, 25$ und 0° bestimmt. Fol-

gende Werte wurden erhalten (die erste Zahl bezieht sich auf 25°, die zweite auf 0°): *NaCl* 2,161 (2,168), *NaBr* 3,203 (3,213), *NaJ* 3,665 (3,677) *KCl* 1,987 (1,992), *KBr* 2,749 (2,756), *KJ* 3,123 (3,133), *RbCl* 2,798 (2,806), *RbBr* 3,349 (3,358), *RbJ* 3,550 (3,560), *CsCl* 3,974 (3,988), *CsBr* 4,433 (4,449), *CsJ* 4,509 (4,525). Für die kubischen Ausdehnungskoeffizienten ergaben sich folgende Zahlen (die erste Zahl bezieht sich auf Temp. von 50—25°, die zweite auf solche von 25—0°): *NaCl* 0,000106 (0,000125), *NaBr* 0,000119 (0,000122), *NaJ* 0,000136 (0,000135), *KCl* 0,000117 (0,000084), *KBr* 0,000125 (0,000112), *KJ* 0,000114 (0,000122), *RbCl* 0,000082 (0,000111), *RbBr* 0,000101 (0,000113), *RbJ* 0,000092 (0,000112), *CsCl* 0,000136 (0,000141), *CsBr* 0,000137 (0,000141), *CsJ* 0,000146 (0,000146). Im allgemeinen zeigen also die Chloride die kleinsten und die Jodide die größten Ausdehnungskoeffizienten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 259—66. Febr. 1916. [15/11. 1915.] Cambridge, Mass., HARVARD Coll. T. JEFFERSON COOLIDGE JR. Chem. Lab.) BUGGE.

Richard Seligman und Percy Williams, *Die Wirkung kochender Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure auf Aluminium und eine Bemerkung über die Wirkung von Ameisensäure und einiger höherer Säuren*. Es war zu Beginn der Verss. zur Best. der Bedingungen, die den Umfang des Angriffs beherrschen, angenommen worden, daß die Ggw. oder Abwesenheit von Luft ausschlaggebend dafür sei; diese Annahme war indes irrig, dagegen zeigte sich, daß die Konzentration der SS. ausschlaggebend war; ganz ausnahmsweise enge Schwankungen in der Stärke der SS. verursachten schnelle Lsg. des Al. Mit zunehmender Stärke der SS. fiel der Umfang der Auflösung derart, daß eine 99%ig. S. nur noch etwa $\frac{1}{10}$ der Wrkg. einer 90%ig. S. besaß. Aber es genügte die Entfernung der letzten 0,05% W. (Anhydridbildung), um die Auflösung hundertfach anwachsen zu lassen, während umgekehrt der Zusatz von 0,05% W. zu einer stark auflösenden S. genügte, diese Wrkg. aufzuheben. Zugleich wurde gefunden, daß das Salz, das bei der Einw. entwässelter Essigsäure auf Al entsteht, ein anderes ist, als das mit einer weniger konzentrierten S. entstehende. Sd. 90%ig. Essigsäure gibt ein unl., gelatinöses, basisches Al-Acetat, das, bei 100° getrocknet, der Formel $Al(O-COCH_3)_2OH$ entspricht. Entwässerte Essigsäure gibt mit Al ein krystallinisches Salz, das sich leicht in W. löst; die Lsg. entspricht in ihren Eigenschaften denen der Lsg. des n. Al-Acetats. Dieses krystallinische Salz ist auch l. in entwässelter Essigsäure, und es genügt hier die geringste Spur W., um aus dieser Lsg. das unl. basische Acetat auszufällen. *Propionsäure* und *Buttersäure* verhielten sich der Essigsäure ganz ähnlich. Sd. 77%ig. Ameisensäure greift Al sehr stark an, wobei sich ein krystallinisches Salz bildet. Beim Erhitzen von Al mit einem Gemisch von 55% Palmitin-, 40% Stearin- u. 5% Ölsäure auf 270° war während 6 Stdn. keine Einw. zu bemerken, bei Temp. zwischen 270 und 300° wurde gelegentlich eine Einw. festgestellt; eine solche fand stets über 300° statt und schritt, einmal eingetreten, beim Aufhören des Erhitzens fort, bis die Temp. auf 100° gefallen war.

Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen kann angenommen werden, daß sich bei der Einw. der gewöhnlichen konz. S. eine Schicht des unl. basischen Acetats auf der Oberfläche des Al bildet, vielleicht auch eine Oxidschicht, u. daß dadurch ein gewisser Schutz des Al vor weiterer Einw. der Säure eintritt. Eine solche Schicht kann sich bei Abwesenheit von W. nicht bilden. — Zu den Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, diente aufgerolltes Al-Blech von 0,5 mm Dicke und 70 × 25 mm Größe. Alle Proben wurden vor jedem Vers. sorgfältig auf 440° erhitzt, um Einww. verschiedener physikalischer Zustände des Metalls auszuschließen. Dann wurden die Bleche sorgfältig mit w. 5%ig. NaOH und HNO₃ [1 S. (1,42) : 1 W.] gereinigt, mit W. gewaschen und bei 100—120° getrocknet. Bei einer Reihe von Verss. wurde gefunden:

Konzentration der Säure	Zusammensetzung des Al-Blechtes		
	Si	Fe	Cu
	0,13%	0,21%	0,45%
	0,14 „	0,19 „	0,45 „
	0 „	0 „	0 „
	Al 99,73 „	99,6 „	99,1 „
50%	315	340	415
60 „	285	340	405
70 „	240	280	330
80 „	210	220	295
90 „	100	120	165
98 „	33	28	35
99,9%	3	3	7.

Die Zahlen bedeuten mg Al, gel. in 24 Stdn. und bezogen auf 100 qcm Oberfläche. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 88—93. 31/1. [3/1.*]) RÜHLE.

Sosale Garalapury Sastry, *Die Wirkung einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe auf einige Metalle in Gegenwart von Feuchtigkeit.* Geprüft wurden CCl_4 , $C_2H_5Cl_2$, C_2HCl_3 , $C_2H_2Cl_4$ u. C_2HCl_5 , von Metallen Stahl, Schmiedeeisen, Ni, Cu, Al, Pb. Da eine Reihe von Ölsamen mit diesen Lösungsmitteln ausgezogen werden, wurden einige Verss. auch in Ggw. solcher Samen ausgeführt. Die Metalle wurden als dünne Streifen (1,5 : 0,5 Zoll) mit den Lösungsmitteln während 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und die dabei eingetretene Gewichtsabnahme der Streifen ermittelt. Die Lösungsmittel wurden, wie sie von der Fabrik erhalten wurden, ohne weitere Reinigung verwendet und keine Maßnahmen zur Fernhaltung von Feuchtigkeit getroffen. Keinerlei Einw. wurde bei $C_2H_5Cl_2$ beobachtet. CCl_4 wirkte schwach nur auf Cu u. Pb ein, C_2HCl_3 schwach auf sämtliche untersuchte Metalle. $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5 wirkten mit Ausnahme des Al auf sämtlich untersuchte Metalle nur schwach ein; Al wird von ihnen vollständig zerstört. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 94—95. 31/1. [3/1.*]) RÜHLE.

W. Fraenkel und J. Silbermann, *Über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff. II.* (Vgl. W. FRAENKEL, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 362; C. 1913. II. 22.) Der Einfluß der Natur der angewandten Koblesorte wird näher untersucht. Verwandt wurden fein zerriebener Petrolkoks, Graphit und ebenfalls fein pulverisierte Holzkohle in rohem und gereinigtem Zustand. Die beschleunigende Wrkg. roher Holzkohle beruht wahrscheinlich auf ihrem Alkaligehalt. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 107—9. 1/3. 1916. [18/10. 1915.] Frankfurt a. M. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.; Karlsruhe. Inst. für physikal. und Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) BYK.

F. Foerster, *Über Passivitäts- und Verzögerungserscheinungen bei anodischer Entladung der Halogenionen und bei kathodischer Entladung der Ionen der Eisenmetalle.* (Nach Versuchen von A. Tenne, F. Herrschel, M. Schade und W. von Escher.) (Vgl. FOERSTER und YAMASAKI, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 321; C. 1910. II. 68.) Bei der anodischen Polarisierung äußert sich die Passivität gewöhnlich darin, daß an Stelle des am leichtesten möglichen, das geringste anodische Potential beanspruchenden Vorgangs ein anderer elektrolytischer Vorgang den Übertritt der negativen Ladungen vom Elektrolyten zur Elektrode vermittelt. Das kann nur dadurch geschehen, daß der leichtest mögliche Vorgang eine starke Verminderung seiner Reaktionsgeschwindigkeit erfährt. Dabei kann die Verzögerung den letzteren nur derart beeinflussen, daß er bei Potentialen verläuft, die erheblich anodischer liegen,

als es bei reversiblen Verlauf des Vorgangs nach dessen Gleichgewichtspotential zu erwarten wäre, aber noch nicht weit genug ansteigen, um einen anderen Vorgang eintreten zu lassen. Andererseits kann der leichtere Vorgang so weit verzögert sein, daß er nur einen Teil der angewandten Stromstärke zu befriedigen vermag und deren anderer Teil von einem schwerer verlaufenden Vorgang gedeckt werden muß, der dann natürlich das Potential der Anode bestimmt. Das Verhalten teilweise löslicher Anoden gehört hierher. Bei den Passivitätserscheinungen an praktisch unlöslichen Anoden ist die Geschwindigkeit des leichteren Vorgangs nahe auf Null vermindert. Diese Erscheinungen sind also ein Grenzfall der verschiedenen Verzögerungserscheinungen. Zum Verständnis der Passivität werden die Verzögerungen von Elektrodenvorgängen ganz allgemein in Betracht zu ziehen sein.

Zur Unters. der Potentiale bei der Entladung der Cl^- -Ionen an platinierterm Pt, die A. Tenne experimentell durchführte, war die Versuchsanordnung die gleiche, wie bei den Verss. von FOERSTER und YAMASAKI. Es ergibt sich, daß bei der Chloridelektrolyse bei mäßiger Stromdichte an platinierter Pt-Anode eine zeitlich ansteigende Polarisation auftritt. An O_2 -freien Elektroden setzt das Potential weit tiefer ein, steigt aber etwas schneller an als an einer schon mit O_2 beladenen Elektrode. Bemerkenswert ist, daß an kathodisch vorpolarisierter Anode, und zwar in ruhendem Elektrolyten, das Potential zunächst fällt, durch ein Minimum geht und dann erst ansteigt. Über die anfängliche depolarisierende Wrkg. lagert sich eine mit der Zeit stärker werdende polarisierende Wrkg. Bei lebhaft bewegtem Elektrolyten kann die anfängliche Depolarisation nicht hervortreten, da es dann zu einer größeren Konzentration des freigewordenen Chlors an der Anode nicht kommt. Demgemäß tritt auch hier der stationäre Zustand sehr viel früher und bei einer viel kleineren Hypochloritkonzentration ein als bei ruhendem Elektrolyten. Die anodischen Potentialsteigerungen werden wahrscheinlich durch O_2 -Beladungen der Pt-Anode hervorgerufen.

Bei der Jodentladung in alkalischer Lsg., die von F. Herrschel untersucht wurde, ist eine außerordentlich viel stärkere O_2 -Beladung der Anode vorhanden als in saurer Lsg., die zwar noch nicht zur Entw. von gasförmigem O_2 genügt, aber doch dazu, um bei der Entladung der J-Ionen beträchtliche, zeitlich ansteigende Polarisationen hervorzurufen. Zur Vermeidung der kathodischen Reduktion war hier wie bei der Chloridelektrolyse dem Elektrolyten etwas Kaliumchromat zugesetzt. Obgleich die Hypojoditkonzentration sehr bald stationär wird, steigt das Anodenpotential dauernd an, und zwar in einem mit der Temp. stark zunehmenden Maße. Daß diese Polarisationen eng mit der O_2 -Beladung zusammenhängen, die die Anode in alkalischer Lsg. annehmen muß, zeigt die Tatsache, daß sie bei gleicher Temp. um so höher werden, je größer das Konzentrationsverhältnis OH^-/J^- im Elektrolyten ist. Daraus folgt für die elektrolytische Darst. des Jodats, bei der man zweckmäßig durch Alkalizusatz das Auftreten von freiem Jod vermeidet, daß man sie bei möglichst geringer Alkalität und nahe der gewöhnlichen Temp. ausführen soll, um unnötige Verluste in der Stromausbeute zu vermeiden. Nach den Unterss. über die anodische O_2 -Entw. an platinierterm Pt ist es als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß die dabei entstehenden Platin-Sauerstoffverb. mit dem Pt einphasige homogene Gebilde ergeben, und daß somit die bei der Entladung der Halogene hervortretende Wrkg. von O_2 -Beladungen von den in der Elektrodenoberfläche sich anreichernden, kleinen Mengen von Platinoxyden ausgeht, diese also sich auch hier als negative Katalysatoren betätigen. Die Annahme derartiger katalytischer Wrkgg. von Fremdstoffen auf Elektrodenvorgänge ist zwar hier hypothetisch, aber bei gewissen Verzögerungs-, bzw. Passivitätserscheinungen an der Kathode direkt nachweisbar, die deshalb genauer untersucht wurden.

Die Wrkg. von Wasserstoffentladungen bei der kathodischen Abscheidung der Eisenmetalle hat von diesem Gesichtspunkt aus M. Schade studiert. Um den Einfluß kleiner S.-Mengen auf das Abscheidungspotential des Ni zu ermitteln, wurde, wie dies beim Co früher schon SCHILDBACH (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 967; C. 1911. I. 122) getan hatte, unter Luftabschluß gearbeitet. Auch beim Ni zeigt sich, wenn auch in geringerem Maße als beim Co, der polarisierende Einfluß, den ein Gehalt des Elektrolyten an Wasserstoffionen auf die kathodische Abscheidung ausübt. Die Abscheidung von Co und Ni aus den Lsgg. ihrer einfachen Salze wird sehr erschwert, wenn die Lsg. auch nur sehr schwach sauer ist, z. B. schon durch 2%ig. Borsäure mit einer H-Ionenkonzentration von 10^{-6} -n. Der H_2 wird als negativer Katalysator für die Abscheidung der Eisenmetalle angesprochen.

Der O_2 -Entw. an anodisch polarisierten Fe- oder Ni-Elektroden entsprechende Erscheinungen können durch die kathodischen Verzögerungen in angesäuerten Lsgg. der Eisenmetalle nicht vorkommen, da hier kein schwerer eintretender Elektrodenvorgang möglich ist als eben der den Reaktionshemmungen unterliegende der Entladung der Kationen der Eisenmetalle. Sind aber Kationen anwesend, die schwerer entladbar sind als diese, so kann, falls dann an der Kathode für den an sich leichteren Vorgang hinreichend starke Hemmungen auftreten, das Kathodenpotential so hoch steigen, daß die schwerere Entladung eintritt und den größeren Teil des Stromes auf sich zieht, daß also die kathodischen Erscheinungen denen des Eintritts der ausgeprägten anodischen Passivität durchaus ähnlich sich gestalten. Dieser Möglichkeit nähern sich mehr oder weniger die Erscheinungen in Lsgg. von Ni u. Fe, wenn diese gleichzeitig Zn enthalten. Besonders scharf tritt dies nach Unterss. von W. von Escher bei der Elektrolyse von Lsgg. hervor, in denen gleichzeitig Eisen- u. Zinksulfat vorhanden sind. Bei 90° besteht bei kleinen Stromdichten der Kathodennd. wesentlich aus Fe, und das Potential der Kathode liegt bei Werten, welche auch die Abscheidung des Fe für diese Stromdichten erfordert. Trotzdem finden sich im Kathodennd. kleine Zn-Mengen. Mit steigender Stromdichte nehmen sie langsam zu, bis plötzlich ein starker Sprung in der Zus. des Nd. einsetzt und dieser nun zum größten Teil aus Zn besteht. Zugleich springt das Potential, bei dem er abgeschieden wird, um etwa 0,24 Volt auf unedlere Werte, die jetzt ganz nahe an denen der Abscheidung des Zn aus bloßer Zinksulfatlsg. liegen. Auch der S.-Gehalt des Elektrolyten beeinflußt die Erscheinungen. Die polarisierende Wrkg. von Wasserstoffbeladungen auf die Fe-Abscheidung tritt auch hier hervor. Bei niedriger Temp. treten besondere Erscheinungen auf, die auf Konzentrationspolarisation beruhen.

Die durch negative Katalysatoren hervorgerufene, von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchte Passivität bezeichnet Vf. als chemische im Gegensatz zu der durch Deckschichten veranlaßten von ihm so benannten mechanischen Passivität. Chemische Passivität kommt bei Verbb. vor, die im periodischen System zusammenstehen, nämlich bei den Eisen- und Platinmetallen, denen sich nach der einen Seite Cr und anscheinend Mn, nach der anderen Cu und Au anschließen. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 85-102. 1/3. 1916. [18/10. 1915.] Berlin. Hauptvers. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Dresden. Techn. Hochschule. Lab. f. Elektrochem. u. physikal. Chemie.)

Вук.

Viktor Lenher, *Die Oxydation von Manganlösungen in Gegenwart von Luft*. Es sind Verss. angestellt, den Einfluß gewisser Metalle auf $MnCl_2$ -Lsgg. in Ggw. von Luft zu untersuchen. Gleiche Glasröbren sind zu einem Viertel mit einer 1%ig. Lsg. von reinem $MnCl_2$, einem Stück isländischen Doppelspat u. einem Stück eines Metalls oder einer mineralischen, bezw. metallischen Verb. gefüllt und zuge-

schmolzen längere Zeit stehen gelassen. Hg, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Ag, Au, HgS, Millerit, Pyrit, Chalcopyrit und Zinkblende üben keinen Einfluß aus. Pb, sowie Pb-Salze und in geringerem Maße Bi u. Bi-Salze beschleunigen die Oxydation des *Mangansalzes* durch den vorhandenen Luftsauerstoff. Metallisches Sb, As oder Sn verlangsamen den Oxydationsvorgang. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 638—40. März. [21./1.] Madison Univ. of Wisconsin. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Theodore W. Richards und Charles Wadsworth, *Die Dichte des Bleies aus radioaktiven Mineralien*. Die D. des gewöhnlichen Bleies (At.-Gew. 207,2) und eines Bleies australischer, radioaktiver Herkunft (At.-Gew. 206,3) wurde mittels eines neuen, im Original näher beschriebenen Pyknometers genau bestimmt; es wurden die Werte 11,337 bezw. 11,288 (auf Vakuum bezogen) gefunden. Dieser Unterschied ist bemerkenswert, da er dem Unterschied der At.-Gew. fast genau parallel läuft. Das At.-Vol. des radioaktiven Bleies ist also sehr annähernd gleich dem des gewöhnlichen Bleies, nämlich gleich 18,28. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 221—27. Febr. 1916. [4/12. 1915.] Cambridge, Mass., HARVARD UNIV. WOLLCOTT GIBBS Memorial Lab.) BUGGE.

Livio Cambi, *Über die elektromotorische Kraft der Magnesiumamalgame*. (Vgl. CAMBI u. SPERONI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 734; C. 1915. II. 313.) Die EMK. der Mg-Amalgame wird in analoger Weise untersucht, wie früher vom Vf. die der Ca-Amalgame (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 606; C. 1915. I. 825). Als Lösungsmittel dienen Methylalkohol und Pyridin. Vf. stellt die mit beiden Arten von Amalgamen erhaltenen Spannungen zusammen:

Mg —1,82 Volt; Ca —1,98 (bezogen auf die Wasserstoffelektrode in Methylalkohol bei -80° gegen MgCl_2 0,35-n., bezw. CaCl_2 0,25-n.).

MgHg_2 —1,63, CaHg_4 —1,60 unter den gleichen Bedingungen.

MgHg_2 —1,84, CaHg_4 —1,82 (bezogen auf die Elektrode: $\text{Ag} | \text{AgNO}_3$ 0,1-n. in Pyridin bei 25° gegen MgJ_2 0,038-n., CaJ_2 0,0093-n.).

Bei den Mg-Amalgamen in Pyridin zeigen sich im Gegensatz zu denen in Methylalkohol Passivitätserscheinungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 932—36. 2/5. 1915. Mailand. Elektrochem. Lab. d. Polytechnikums.) BYK.

G. C. Trabacchi, *Über die Widerstandsänderung des Wismuts im Magnetfeld*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 809; C. 1915. II. 587.) Vf. untersucht den Einfluß der Struktur des Bi auf den Widerstand im Magnetfeld. Eine Probe reinen Bi von KAHLBAUM wurde fein gepulvert und mit einer Pastillenpresse zu einer flachen Schicht zusammengedrückt. Die innere Struktur einer solchen Schicht unterscheidet sich von der des geschmolzenen Bi durch die Abwesenheit größerer Krystalle. Während beim geschmolzenen Bi das Verhältnis des spezifischen Widerstandes im Magnetfeld und außerhalb desselben 1,20 beträgt, ergibt es sich für das pulverisierte Material zu 1,04. Dabei ist sorgfältig darauf geachtet, daß der Halleffekt die Messungen nicht beeinflusst. Wird das in der Pastillenpresse bearbeitete Pulver durch Reduktion eines Bi-Salzes gewonnen, und hat es demgemäß noch eine feinkörnigere Struktur, so ist in Magnetfeldern bis zu 1000 C.G.S.-Einheiten die Widerstandsänderung im Magnetfeld praktisch Null. Hingegen ist der Halleffekt bei allen drei untersuchten Bi-Proben vorhanden und nicht merklich in den einzelnen Fällen verschieden. Dies läßt darauf schließen, daß der Halleffekt und die Widerstandsänderung im Magnetfeld voneinander unabhängige Phänomene sind. Nur das letztere erscheint von der Struktur des Materials beeinflusst zu werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1053 bis 1055. 16/5. 1915. Rom. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Bishop Tingle und Alfred Tingle, *Ein schnelles Verfahren zur Überführung von Platin in Stücken in Platinchloridchlorwasserstoffsäure*. Das Pt wird mit Zn im Verhältnisse 1 : 15 legiert (im Porzellantiegel unter Borax oder einem anderen Flußmittel) und die Legierung in verd. HCl des Handels gel. Es hinterbleibt Pt als ein schwarzes Pulver, das gewöhnlich noch Zn enthält und sich fast sofort in wenig Königswasser löst. Die Lsg. wird zur Trockne gebracht, in sehr verd. HCl gel. Aus dieser Lsg. wird das Pt entweder durch metallisches Zn oder H₂S ausgefällt. Das in beiden Fällen schließlich erhaltene reine Pt wird in Königswasser gel., zur Trockne gebracht, in HCl gel., eingedampft und die erhaltene S. in W. aufgenommen. Statt mit H₂S kann auch mit NH₄Cl gefällt werden; es entfällt dann das Eindampfen zum Zwecke der Vertreibung der HNO₃. Das Füllen mit H₂S ist aber einfacher auszuführen bei vollständiger Ausfällung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 77. 31/1. 1916. [10/12.* 1915.]) RÜHLE.

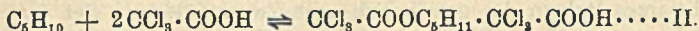
Organische Chemie.

A. Michael, E. Scharf und K. Voigt, *Die Umwandlung von Iso- und Tertiärbutylbromid*. Es sind im Anschluß an die von MICHAEL und LEUPOLD (LIEBIGS Ann. 379. 263; C. 1911. I. 1194) u. MICHAEL u. ZEIDLER (LIEBIGS Ann. 393. 81; C. 1912. II. 2040) angestellten Verss. über die Umwandlung von *Isobutylbromid* in *Tertiärbutylbromid* weitere eingehende Unterss. ausgeführt. Zu den Verss. wird reinster *Isobutylalkohol* verwendet. Durch mehrfaches Destillieren von 1 kg reinem *Isobutylalkohol* mittels einer hohen HEMPELSchen Kolonne resultieren 400 g *Alkohol* vom konstanten Kp. innerhalb 0,15°. Der *Alkohol* wird mehrfach mit H₂SO₄ (verd.) geschüttelt u. dann durch Erhitzen im Autoklaven mit 1/4 des Gewichtes an Borsäureanhydrid für 6 Stdn. auf 160—175° in Borsäureester übergeführt, der durch Vakuumdest. gereinigt wird. Durch Verseifen mit Alkali resultiert reinster *Isobutylalkohol* vom Kp.₇₆₇ 108°. Reinste HBr ist nach BAXTER, THORVALDSON und COBB (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 319; C. 1911. I. 1038. 1794) hergestellt. Zur Herst. des *Isobutylbromids* werden 40 ccm *Isobutylalkohol* u. 40 ccm konstant sd. HBr bei 0° vermischt und mit gasförmiger HBr gesättigt, sodann erwärmt man 3—4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 65°. Es resultieren 60 g *Bromid*. — *Umwandlung* des *Isobutylbromids* in *Tertiärbutylbromid*. 16,3% des *Isobutylbromids* lagern sich beim Erwärmen in *Isobutylalkohol*atmosphäre bei 108° innerhalb 15 Min. um unter Verwendung von Jenenser Glasröhrchen. In Quarz sind die Resultate etwas niedriger als in Glas. Quecksilberchlorid u. Zinkbromid wirken katalytisch in sehr verd. Lsgg. auf die Umwandlung. HCl wirkt stark katalytisch. Calciumbromid u. Aluminiumoxyd üben keinen Einfluß aus. Die Anwesenheit von Diisobuten, tertiärem *Butylalkohol* oder *Isobutylalkohol* wirken stark vermindert auf die Umwandlung. Weitere Verss. bestätigen den früheren Schluß, daß Luft als positiver Katalysator auf die Umwandlung wirkt. In bezug auf die Einzelheiten ist auf die Ausführungen des Originals zu verweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 653—75. März. [4/1.] Cambridge, Mass. HARVARD College. Chem. Lab.) STEINHORST.

G. Timofejew und L. Andreassow, *Über die Reaktion zwischen Amylen und Trichloressigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln*. (Vgl. NERNST, Ztschr. f. physik. Ch. 11. 352; KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 825; C. 1908. I. 98). Vf. untersuchten den Einfluß von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Rk. zwischen CCl₃.COOH und *Trimethyläthylen*. Im einfachsten Falle müßte die Rk. im Sinne der Formel I. verlaufen:



Nimmt man mit KONOWALOW an, daß Benzoesäureäthylester $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ zu binden vermag, dann müßte auch der bei der Rk. I. gebildete *Trichloressigsäureamyloester* die Fähigkeit zeigen, S. zu addieren; die Rk. würde dann im Sinne der Formel II. verlaufen:



Die Zugabe eines Lösungsmittels kann sich zunächst darin äußern, daß durch die entstandene Verd. das Gleichgewicht von rechts nach links verschoben wird; sie kann also die Esterifikationsgrenze herabsetzen. Das Lösungsmittel kann aber auch „aktiv“ sein u. sich z. B. mit $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ zu einer mehr oder weniger beständigen Verb. umsetzen; auch in diesem Falle wird also eine Herabsetzung der Esterifikationsgrenze zu erwarten sein. Die Verss. wurden in *CS*₂, *Chlf.*, *Bzl.*, *CCl*₄, *Nitrobenzol*, *Methyläthylketon*, *Aceton*, *Ä.* und *Anilin* ausgeführt. Die erwähnte Aktivität zeigt die ganze Reihe von O-haltigen Verbh. mit Ausnahme von *Ä.* „Aktiv“ waren Aceton, Methyläthylketon, Nitrobenzol. Das Lösungsmittel verbindet sich mit einem Teil der Trichloressigsäure. Vff. untersuchten nun den Einfluß der Menge des „aktiven“ Lösungsmittels auf die *Esterbildung* aus Amylen und $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$; untersucht wurden folgende Lösungsmittelpaare: *Bzl.* + *Aceton*, *Bzl.* + *Methyläthylketon*, *Bzl.* + *Nitrobenzol*, *Bzl.* + *Aceton*. Die Komponenten wurden in *Bzl.* gel. und mit wechselnden Mengen des „aktiven“ Lösungsmittels behandelt. Zugabe von Aceton ruft bei 25° eine bedeutende Erniedrigung der Esterifikationsgrenze hervor; nach Zusatz von 25–30% Aceton übt weitere Zugabe von Aceton nur einen schwachen Einfluß aus. Analog verläuft die Rk. bei 50°. Temperaturerhöhung hat eine Herabsetzung der Esterifikationsgrenze zur Folge; aber bei größeren Acetonkonzentrationen nimmt die Esterifikationsgrenze bei der höheren Temp. zu. In einem Gemisch von *Chlf.* und *Aceton* wird eine höhere Esterifikationsgrenze erreicht, als in Gemischen von *Bzl.* + *Aceton*. — Bei Zugabe von *Nitrobenzol* zur Benzollsg. des Amylens und der $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ wird die Esterifikationsgrenze anfänglich erhöht. (*Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 47. 838–48. 12/7. 1915. *Techn. Lab. Univ. Charkow.*)

SCHÖNFELD.

Max Samec, *Studien über Pflanzenkolloide VI. Zur Kenntnis der Alkalistärke.* (Forts. von SAMEC und JENCIC, *Kolloidchem. Beih.* 7. 137; C. 1915. II. 945.) Der Wandel einer Reihe physikochemischer Merkmale der Stärkelsgg. scheint im wesentlichen an 2 Veränderungen gebunden zu sein: Schwankungen im Phosphorgehalt und Verschiebungen des Dispersitätsgrades. Außerdem gibt es Vorgänge, die sich bei Konstanz dieser beiden Merkmale abspielen und vor allem von der Rk. der Lsg. beeinflußt werden. Die innere Reibung von Stärkelsgg. verändert sich mit zunehmender Laugenkonzentration (bei 25°) nicht kontinuierlich; die Reibungskurve verändert ihre Richtung. Sie steigt zunächst an bis zu einem Maximum (bei etwa $5 \cdot 10^{-4}$ -n. KOH, resp. NaOH, fällt dann ab, um nach Erreichen eines Minimums abermals zu steigen. In dem Maße, als durch Erhitzen der wss. Lsg. die Phosphat-abgabe steigt, verringert sich auch die *Empfindlichkeit der Stärke gegen Laugen*. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß gewisse Zustandsänderungen der Stärke auf einer Rk. der Lauge mit dem Phosphorsäurekomplex der Stärke beruhen. Mit abnehmendem Phosphatgehalt nimmt auch die elektrische Leitfähigkeit ab. Ebenso ist auch die Leitfähigkeit der mit Lauge versetzten Stärkelsg. kleiner, als sich bei Annahme von additivem Verhalten berechnen würde; nach Erreichen des (ersten) Maximums der inneren Reibung (und eines Maximums der Alkoholfällbarkeit) ist auch die prozentische Leitfähigkeitsabnahme kleiner. Bei der Laugenbindung durch die *Amylophosphorsäure* dürften sich zugleich auch die Ionisationsverhältnisse der letzteren verschieben; dadurch wird die quantitative Verfolgung der Laugenbindung

durch die Stärke erschwert. Der prozentische Hydroxylionenverlust zeigt nach potentiometrischen Messungen einen analogen Verlauf wie der prozentische Verlust der elektrischen Leitfähigkeit. Eine ähnliche Abhängigkeit von der Laugenkonzentration wie die innere Reibung zeigt auch der osmotische Druck. — Während zwischen der Wrkg. von NaOH und KOH kein Unterschied wahrzunehmen ist, tritt bei Ba(OH)₂ die Viscositätsdepression schon bei geringer Laugenkonzentration und viel deutlicher auf. Bei Ammoniak konnte eine Depression nicht beobachtet werden. Vf. vermutet, daß in der Amylophosphorsäure zwei neutralisierbare saure H-Atome vorhanden sind (resp. sich abspalten können), und daß im ersten Maximum der inneren Reibung das erste, im Gebiete der darauf folgenden Depression das zweite H-Atom neutralisiert wird. — Ebenso wie die native Stärke verhält sich auch eine (behufs Reinigung von Kationen) mit SS. (HCl) gewaschene und durch Dialyse 'gereinigte' Stärke, obwohl bei dieser Vorbehandlung weitergehende irreversible Veränderungen der Stärkesubstanz nicht zu umgehen sind.

Mit der B. der amylophosphorsauren Salze ist die Rk. zwischen der Stärke und der Lauge nicht beendet. In Konzentration oberhalb 10⁻³-n. KOH, resp. NaOH, setzt mit größerer Intensität ein Vorgang ein, der die physikochemischen Eigenschaften der Stärke viel stärker verändert, als bei der Umsetzung mit verd. Laugen, indem eine enorme *Hydratation der Stärke* stattfindet, die sich in einem rapiden Anstieg der inneren Reibung, dem Nachlassen der Alkoholfällbarkeit und der Retrogradation verrät. Außerdem nimmt das optische Drehungsvermögen deutlich ab. Bei NaOH flaut die Wrkg. auf die innere Reibung oberhalb 5·10³-n. wieder ab. Bei Ba(OH)₂ ist der Anstieg der inneren Reibung weit geringer; gegen 5·10³-n. tritt ein zweites Maximum auf, nach welchem die Viscosität (unter Trübung der Lsg. und allmählicher B. eines Nd.) langsam abfällt. Bei NH₃ konnte keine wesentliche Veränderung der Hydratation beobachtet werden. Die Wrkg. der konz. Laugen könnte von Alkoholatbildung, Racemisierung oder Aufspaltung von Lactonbindungen unter Basenanlagerung begleitet sein. — Steigert man den KOH-, resp. NaOH-Gehalt der Stärkelsg. noch weiter, so nimmt die innere Reibung schließlich wieder ab. Bei 10⁻²-n. Lauge und darüber wird auch das Stärkekorn von der Lauge irreversibel angegriffen; es quillt zunächst auf und geht oberhalb 5·10⁻²-n. partiell in Lsg. Wird die Lauge neutralisiert, so fällt ein großer Teil der Stärke wieder aus. Ein durch Verquellen mit Lauge bereiteter Stärkekleister verflüssigt sich beim Stehen allmählich und wird schließlich wasserklar. Entfernt man innerhalb der ersten 24 Stdn. die freie Lauge durch Dialyse, so fällt die Stärke aus der Lsg. aus; das Koagulum bildet bei 60° einen außerordentlich steifen, klaren Kleister. Die Einw. der Lauge in der Kälte ist mit einer scheinbaren Verringerung des Mol.-Gew. (auf etwa 1/4 des ursprünglichen) verbunden, während der P₂O₅-Gehalt der Stärkesubstanz annähernd konstant bleibt. Nimmt man in einem Stärkemol. ein Atom Phosphor an (Mol.-Gew. 38000), so müßten phosphorhaltige und phosphorfreie Bruchstücke gebildet werden; Vf. konnte aus 100 g Stärke nach Einw. von 1,2·10⁻¹-n. Lauge 49 g phosphorhaltige und 38 g phosphorfreie Substanz isolieren.

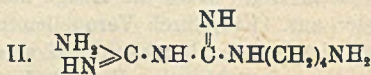
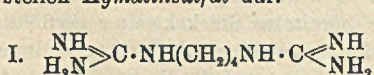
Nach einstündigem Erhitzen der Stärkelsg. mit Laugen (auf 120°) zeigen die Viscositätswerte ebenfalls ein deutliches Maximum und ein Minimum. Jede Mischung verliert mit zunehmender Kochdauer allmählich ihre hohe innere Reibung, und zwar um so schneller, je höher die anfängliche Reibung der Lsg. ist. Der osmotische Druck steigt an, und der Drehungswinkel nimmt zunächst zu, dann ab. Gleichzeitig verändert die Lsg. ihr Aussehen; bis 2,5·10⁻³-n. werden die Lsgg. trüber, darüber hinaus nimmt die Trübung ab, und es treten gelb bis braun gefärbte Zersetzungsprodd. auf. Ähnlichen Charakter zeigt die zeitliche Veränderung der physikochemischen Merkmale bei längerem Erhitzen auf 120° und Laugenkonzentrationen bis 5·10⁻³-n. (Abnahme der inneren Reibung, des osmo-

tischen Druckes und des Drehungswinkels, sowie Zunahme der Trübung). In $2,5 \cdot 10^{-1}$ -n. Lauge läßt die Trübung nach, während sich die Verfärbung der Lsg. vertieft. In noch höherer Laugenkonzentration steigt der osmotische Druck zeitlich an; es bilden sich Moll., die Kolloidummenbrane passieren können, und schließlich auch (bei 10^{-1} -n. Lauge) reduzierende Substanzen. Diese zeitlichen Veränderungen waren von einer P_2O_5 -Abgabe begleitet. (Kolloidchem. Beih. 8. 33—62. 25/2. 1916. [13/12. 1915.] Wien. Lab. für physik.-chem. Biologie der Univ.) GROSCHUFF.

Ettore Cardoso, *Experimentelle Bestimmung der kritischen Konstanten von Stickstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Methan.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1056—57. — C. 1915. II. 180; 1916. I. 413.) BYK.

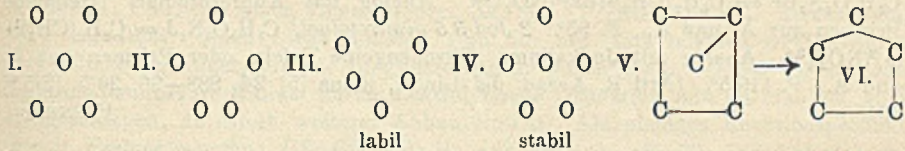
Ettore Cardoso, *Die Dichtigkeit der koexistierenden Phasen beim Methan und beim Kohlenoxyd.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1133—34. — C. 1915. II. 180.) BYK.

Alexander Kisel, *Synthese von Tetramethylendiguandidin.* (Vgl. KOSSEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 170; C. 1910. II. 1041, und RIPKE, Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 484; C. 1911. II. 750.) Vf. hat die Methode von KOSSEL zur Darst. von *Agmatin* modifiziert und dabei die Beobachtung gemacht, daß neben *Agmatin* auch *Tetramethylendiguandidin* (I. oder II.) gebildet wird. 9,59 g Tetramethylendiaminchlorhydrat, 18 g Baryt und 3 g Cyanamid wurden in 80 g W. gel. Nach 6 Tagen wurde 1,5 g Cyanamid zugesetzt und 5 Tage stehen gelassen. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 und Entfernen der HCl mit Ag_2SO_4 wurden die Basen durch Sättigen mit Baryt gefällt. Die Ag-Salze wurden in die Carbonate übergeführt und in H_2SO_4 gel. Bei einem zweiten Vers. wurden die nach 3 Monate langem Stehen (27,75 g Tetramethylendiaminchlorhydrat, 54,25 g Baryt und 15 g Cyanamid in 200 g W.; das Cyanamid wurde in 3 Portionen zugesetzt) erhaltenen Basen mit Phosphorwolframsäure gefällt, in die Carbonate übergeführt und in verd. H_2SO_4 gel. Aus der Lsg. wurden schwerer l. und leichter l. Krystalle abgeschieden. Die schwerer l. Krystalle waren mit *Tetramethylendiguandidinsulfat* identisch; die leichter l. stellen *Agmatinsulfat* dar.



Agmatinsulfat; F. 226° (unkorr.). — *Tetramethylendiguandidinsulfat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot H_2SO_4$; Nadeln aus W.; l. in $156,5$ Tln. W. von 21° ; leichter l. in h. W.; F. 291° unter Zers. — *Tetramethylendiguandidincarbonat*; B. ausgehend vom Sulfat; zwl. in W.; unl. in Ä., Aceton, Bzl.; Krystalle aus W. — *Chlorhydrat*; ll. in W.; hygroskopische Plättchen (aus der konz. wss. Lsg. über H_2SO_4) oder Prismen (aus W. mit A. und Ä.). — *Pikrat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$; aus dem Carbonat in W. mit Pikrinsäure; swl. in W.; hellgelbe Prismen; l. in 1666 Tln. W.; F. 253 — 254° (unkorr.) unter Zers. — *Pikronolat des Tetramethylendiguandidins*; gelbes, amorphes Pulver; swl. in W. und A.; F. 278 — 279° (unkorr.) unter Zers. — *Chloraurat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$; aus dem Hydrochlorid in W. mit $AuCl_3$; gelbe Nadeln; zwl. in W.; F. $172,5^\circ$ (unkorr.) ohne Zers. — *Chlorplatinat*; orangefarbene, rhombische Krystalle; zwl. in W.; F. 224° unter Zers. — Tetramethylidiguandidin kann als Ag-Verbindung quantitativ gefällt werden nach der von KOSSEL und KUTSCHER für Arginin ausgearbeiteten Methode (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 184). Durch Phosphorwolframsäure wird Tetramethylendiguandidin vollständiger gefällt als Arginin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 898—908. 12/7. 1915. Pflanzenphysiol. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

N. Kishner, *Die Versuche von A. Mayer und Isomerisationserscheinungen von ringförmigen Verbindungen*. Die von MAYER (Philos. Magazine 1879. 18) beschriebenen Vers. über die Verteilung von beweglichen Magneten im Magnetfeld zeigen eine überraschende Ähnlichkeit mit den Isomerisationserscheinungen organischer ringförmiger Verbb. Zwecks Best. der Gleichgewichtsfiguren der unter dem Einfluß eines Magnetpols befindlichen beweglichen Magneten ließ MAYER magnetisierte Nadeln, die in Korkscheibchen befestigt waren, auf W. schwimmen; über dem Gefäß mit den schwimmenden Nadeln wurde ein unbeweglicher Magnet befestigt. Bei Ggw. von 5 Nadeln erhält man folgende 2 Konfigurationen (I. und II.).



Die Konfiguration I. stellt die labile isomere Form dar; bei der geringsten Erschütterung erhält man die stabile Modifikation II. Aus 6 Magneten bilden sich die Konfigurationen III. und IV. usw. Setzt man an Stelle der Magnete C-Atome, so erhält man die bekannten Formeln für die Isomerisation der cyclischen Verbb., z. B. für den Übergang der *Cyclobutanderivate* in *Cyclopentanderivate* (V. und VI.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 831—35. 12/7. 1915.) SCHÖNFELD

G. Körner und A. Contardi, *Das fünfte Trinitrotoluol und die entsprechenden Dinitrohalogensubstitutionsprodukte*. In Fortsetzung ihrer früheren Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 464; C. 1915. I. 731) haben die Vff. folgende neue Verbb. dargestellt. *Acetyl-o-toluidin* liefert mit einem Gemisch von HNO_3 und Eg. nebeneinander folgende beiden Verbb., die sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. trennen lassen. *5-Nitroacet-o-toluidid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3)^2(\text{NO}_2)^5$. Weiße Nadeln. F. 201,6°, l. in 15 Teilen h. A. *3-Nitroacet-o-toluidid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3)^2(\text{NO}_2)^3$. Prismatische Tafeln. F. 158°, ll. in h. A. *3,5-Dinitroacet-o-toluidid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)^1(\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3)^2(\text{NO}_2)^{3,5}$. Aus beiden vorstehenden Verbb. oder ihrem Gemisch mit Salpetersäure (D. 1,52) bei 0°. Weiße Nadelchen aus A. F. 205,2°. Liefert mit konz. H_2SO_4 bei 105° *3,5-Dinitro-o-toluidin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{NH}_2)^4(\text{NO}_2)^{3,5}$. F. 213°. *3,5-Dinitro-o-kresoläthyläther*. Aus o-Kresoläthyläther und Salpetersäure (D. 1,5). Weiße Nadelchen aus A. F. 58,4°. Bräunt sich am Licht. *3,5-Dinitro-o-kresolmethyläther*. Analog aus o-Kresolmethyläther. Weiße Nadelchen. F. 66,5°. Beide vorstehenden Verbb. liefern mit alkoh. NH_3 bei 100° das schon erwähnte *3,5-Dinitro-o-toluidin*. Hellgelbe flache Nadeln aus A. F. 213°, wl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. *2,3,5-Trinitrotoluol (ε-Trinitrotoluol)*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{NO}_2)^{2,3,5}$. Aus 3,5-Dinitro-o-toluidin in Salpetersäure (D. 1,40) bei 0° bei Behandlung mit nitrosen Gasen und Stehenlassen des so erhaltenen Diazokörpers mit Natriumnitritlg. und Erwärmen des abgeschiedenen Körpers mit Salpetersäure. Fast weiße Krystalle aus A. F. 97,2°. Rhombische pyramidale Prismen aus A. + Ä. a : b : c = 0,6363 : 1 : 0,3725. (Das früher [l. c.] beschriebene *3,4,5-Trinitrotoluol [d-Trinitrotoluol]* bildet monokline Prismen, a : b : c = 1,4275 : 1 : 0,9176.) ε-Trinitrotoluol gibt in Aceton mit einigen Tropfen Ammoniak erst rosafarbige bis rote, dann braune bis schwarze Färbung. Liefert mit alkoh. Ammoniak *3,5-Dinitro-o-toluidin* zurück. *2,3,5-Trinitrobenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})^1(\text{NO}_2)^{2,3,5}$. Aus 2,3,5-Trinitrotoluol in Schwefelsäure (D. 1,8) mit Chromsäure bei 50°. Blättchen mit 2 H_2O aus W., die an der Luft unter Verlust von Krystallwasser verwittern. F. 82°, F. wasserfrei 171°. Liefert beim Kochen mit

W. die schon bekannte *3,5-Dinitrosalicylsäure*, $C_6H_3(COOH)(OH)(NO_2)_2^{3,5}$ (F. 166°), mit Methylalkohol bei 125° *2-Methoxy-3,5-dinitrobenzoesäure*, $C_6H_3(COOH)(OCH_3)_2(NO_2)_2^{3,5}$. Tafelförmige Krystalle. F. 132°. *3,5-Dinitro-o-aminobenzoessäure*, $C_6H_3(COOH)(NH_2)(NO_2)_2^{3,5}$. Aus 2,3,5-Trinitrobenzoesäure mit alkoh. Ammoniak. F. 256°. NH_4 -Salz. Orangefarbige Nadeln aus A. Hellere Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus W. *2-Chlor-3,5-Dinitrotoluol*, $C_7H_5O_4N_2Cl = C_6H_3(CH_3)(Cl)(NO_2)_2^{3,5}$. Aus 3,5-Dinitro-o-toluidin in Salpetersäure (D. 1,40) bei 0° mit nitrosen Gasen und durch Behandlung des entstehenden Diazokörpers mit wss. Kupferchlorür und Eis. Hellgelbe Nadeln aus A. Prismen aus A. + Ä. F. 65°. — *2-Brom-3,5-dinitrotoluol*, $C_7H_5O_4N_2Br = C_6H_3(CH_3)(Br)(NO_2)_2^{3,5}$. Analog mit Kupferbromür. Hellgelbe Prismen aus Ä. und A. F. 95°. *2-Jod-3,5-dinitrotoluol*, $C_7H_5O_4N_2J = C_6H_3(CH_3)(J)(NO_2)_2^{3,5}$. Analog mit Jodkalium. Citronengelbe Tafeln oder Prismen aus A. und Ä. F. 119,5°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 888—96. 26/5. [2/5.*] 1915.)

POSNER.

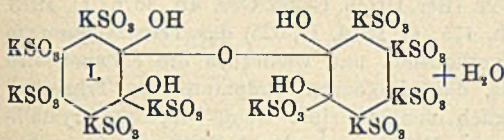
K. Brand und Th. Eisenmenger, *Über die Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol in 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol. Bemerkungen zu der Arbeit von Anschütz und Zimmermann über die gleiche Reaktion.* Die Mitteilung von ANSCHÜTZ und ZIMMERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 152; C. 1915. I. 429) über die Umwandlung des 2,4-Dinitro-4-hydroxylaminotoluols in 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol veranlaßt die Vff., darauf hinzuweisen, daß sie die Rk. bereits früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 487; C. 1913. II. 249) beschrieben und richtig gedeutet haben; a. a. O. sind auch schon die Angaben von COHEN und seinen Mitarbeitern berichtet. — Die von ANSCHÜTZ und ZIMMERMANN als *2,4-Dinitro-6-aminotoluol* angesprochene Verb. vom F. 150° ist, wie die Vff. früher gezeigt haben, ein Gemisch von 2,6-Dinitro-4-aminotoluol (F. 171°) und 2,4-Dinitro-6-aminotoluol (F. 135°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 673—74. 8/4. [14/2].)

SCHMIDT.

C. Loring Jackson und Sydney A. Beggs, *Einige Derivate des Tetrabrom-o-chinons.* Die Einw. von Kaliumsulfid und Dimethylamin auf *Tetrabrom-o-chinon* ist eingehend untersucht. *Dibrompyrocatechindisulfosaures Kalium*, $C_6Br_2(OH)_2(KSO_3)_2$. Das verwendete K_2SO_3 erhält man durch Lösen von 112 g KOH in 100 cem W. und Einleiten von SO_2 , erhalten durch Einw. von verd. H_2SO_4 auf 120 g $NaHSO_3$. Durch Verdünnen auf 316 cem erhält man eine Lsg., die 1 g K_2SO_3 in 2 cem enthält. 65 g dieser Lsg. werden auf 100 cem verdünnt und im 250 cem-Kolben bei 10° mit 10 g Tetrabrom-o-chinon in 60 cem Bzl. versetzt. Das durch Schütteln in Rk. gebrachte Gemisch wird filtriert. Die Rotfärbung der Bzl.-Lsg. geht in die Lsg. über, nach einigem Stehen verschwindet unter B. von Krystallen die Rotfärbung völlig. Die weißen Nadeln werden aus h. W. umkrystallisiert. Büschel weißer Nadeln, die in h. W. ll., in k. W. wl. sind. Unl. in A. und Ä. Mit Pb-Acetat resultiert ein weißes, in W. wl. Pb-Salz. Durch Erwärmen mit KOH für 2 Stdn. resultiert Kaliumeuthiochromat, nachgewiesen durch die Farbrrkk. — Das über das gereinigte Pb-Salz erhaltene Ba-Salz, das *dibrompyrocatechindisulfosaure Barium*, $C_6Br_2(OH)_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$, stellt aus h. W. ein weißes, krystallinisches Salz dar. In h. W. leichter l. als in k. W., unl. in A. — In analoger Weise resultiert das *dibrompyrocatechindisulfosaure Calcium*, $C_6Br_2(OH)_2(SO_3)_2Ca \cdot 4H_2O$, in Form einer in W. ll., weißen Krystallmasse, die in A. unl. ist. Die Herst. der freien S. gelang infolge der Unstabilität derselben nicht. — Durch Einw. von konz. HNO_3 auf dibrompyrocatechinsaures Kalium wird ein rotes Produkt erhalten, welches wahrscheinlich *dibrom-o-chinondisulfosaures Kalium*, $C_6Br_2O_2(KSO_3)_2$, darstellt, verunreinigt durch geringe Mengen von KNO_3 , die sich nicht entfernen lassen, da mit W. Zers. in *Trikaliumeuthiochronat* eintritt, welches durch Über-

führung mit KOH in das geiße *Tetrakaliumsalz*, $C_6O_4(KO)_2(KSO_3)_2 \cdot H_2O$, identifiziert ist. Gemäß anderen beobachteten Fällen hat sich das Dioxy-o-chinon in das stabile p-Chinon (Euthiochronsäure) umgewandelt. Die Gründe, daß das Zwischenprod. eine o-Chinongruppe enthält, sind folgende: Die rote Farbe, die Leichtigkeit, mit der W. die Verb. in Euthiochronsäure umwandelt, und die hohe Aktivität der Bromatome, die mit W. bei Zimmertemp. durch OH-Gruppen ersetzt werden, während die Bromatome des Ausgangsmaterials erst durch kochendes KOH gegen (OH) ausgetauscht werden. Verss. α -Additionsverb. aus dibrom-o-chinondisulfosaurem Kalium mit Methylalkohol, A. u. Benzylalkohol analog Tetrabrom-o-chinon (JACKSON, PORTER, Amer. Chem. Journ. 31. 89; C. 1904. I. 801) herzustellen, sind angestellt. Nach sechs Monaten sind nur mit Methylalkohol wenige weiße Kryställchen gebildet, die zur Identifizierung zu gering sind. Verss., das dibrom-o-chinondisulfosaure Kalium durch elektrolytische Oxydation rein zu erhalten, sind fehlgeschlagen, da sofort weiterer Abbau eintritt. Als einziges Reaktionsprodukt wurde *Pentabromaceton*, $CBBr_5CO \cdot CBr_2H$, aus verd. A., F. 73–74° (unkorr.) erhalten. Der niedrige F. (BEILSTEIN gibt 76° an) ist auf teilweise Zers. durch A. in Bromoform zurückzuführen.

Durch Einw. von warmer (50°) K_2SO_3 -Lsg. (28 g K_2SO_3 in 100 ccm W.) auf Tetrabrom-o-chinon (10 g in 60 ccm Bzl.) resultiert, das α -Wasseradditionsprodukt des *Kalium-o-euthiochrons* der Zus. $[C_6(KSO_3)_5(OH)_2]_2O \cdot H_2O = I$, aus h. W. weiße

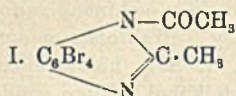


Platten, wl. in k. W., unl. in Ä. Konz. HNO_3 übt keine Einw. aus. $BaCl_2$ gibt einen weißen, in HCl l. Nd. Mit $AgNO_3$ und Pb-Acetat resultieren ebenfalls weiße Ndd. $FeCl_3$ gibt eine Gelbfärbung, die

Herst. des Sulfochlorids gelang nicht. HCl wirkt erst bei 150° im geschlossenen Rohr zersetzend ein. Konz. NaOH-Lsgg. wirken selbst in der Hitze auf die Verb. nicht ein. Das 1 Mol. Krystallwasser wird bei 130° nicht abgespalten. Aus nicht aufgeklärten Gründen gelang die Darst. dieser Verb. auf dem angegebenen Wege nicht immer, sondern es trat auch bei 50° zuweilen nur B. des dibrompyrocatechindisulfosauren Kaliums ein. — *Dimethylamin* gibt mit *Tetrabrom-o-chinon* in Ä., A. oder Chlf. in der Kälte ein schwarzes aus Bzl. oder Chlf. umkrystallisierbares Prod. der Zus. $C_6Br_4O_2[NH(CH_3)_2]_2$, das sich zwischen 115 und 125° zersetzt. Die Verb. wandelt sich leicht in einen Teer um. L. in A., Aceton, Chlf., Bzl. und Toluol, wl. in Ä., unl. in W. oder Naphtha. Mit Tetrachlor-o-chinon resultiert ebenfalls ein unstabiles, schwarzes Prod., weniger l. als das Bromderivat. Mit Methylanilin resultiert unreiner Teer. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 676–85. März. [6/L.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) STEINHORST.

C. Loring Jackson und Sydney A. Beggs, *Bemerkung über Tetrabrom-o-phenylendiacetamid*. Von JACKSON und RUSSE (Amer. Chem. Journ. 35. 148; C. 1906. I. 1008) angestellte Verss. Tetrabrom-o-phenylendiamin durch Bromieren der freien Base zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Durch Einführung von Acetylgruppen gelingt die Darst. des *Tetrabrom-o-phenylendiacetamids*, durch Behandeln mit H_2SO_4 oder Alkali werden nicht die Acetylgruppen, sondern 1 Mol. H_2O unter B. von *2-Methyltetrabrombenzacetimidazol* dem Acetylderivat der von BACZYNSKI und NIEMENTOWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1902. 421; C. 1902. II. 940) beschriebene Verbinduog. — *4,6-Dibrom-2-nitroanilin* ist nach JACKSON und RUSSE (l. c.) hergestellt. Zur Isolierung des durch Reduktion mit $Zn + HCl$ gewonnenen Dibrom-o-phenylendiamins wird nach Zusatz von überschüssigem KOH mit Ä. extrahiert. Ausbeute ca. 78%. — *2-Amino-4,6-dibrom-*

acetanilid, $C_8H_7Br_2NH_2NHC_2H_3O$. B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid in der Kälte auf Dibrom-o-phenylendiamin. Aus verd. A. weiße Nadeln vom F. 189° (unkorr.). L. in A., Ä., Chlf., CCl_4 , CS_2 , Bzl. und Toluol, unl. in Naphtha. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid nach JACKSON u. RUSSE (l. c.) in der Wärme auf Dibrom-o-phenylendiamin resultiert: Dibrom-o-phenylendiacetamid. Durch Erwärmen mit Brom in Eg. im Sonnenlicht resultiert *Tetrabrom-o-phenylendiacetamid*, $C_6Br_4(NHC_2H_3O)_2$. Aus verd. A. weiße Prismen, die bis 280° nicht schmelzen.



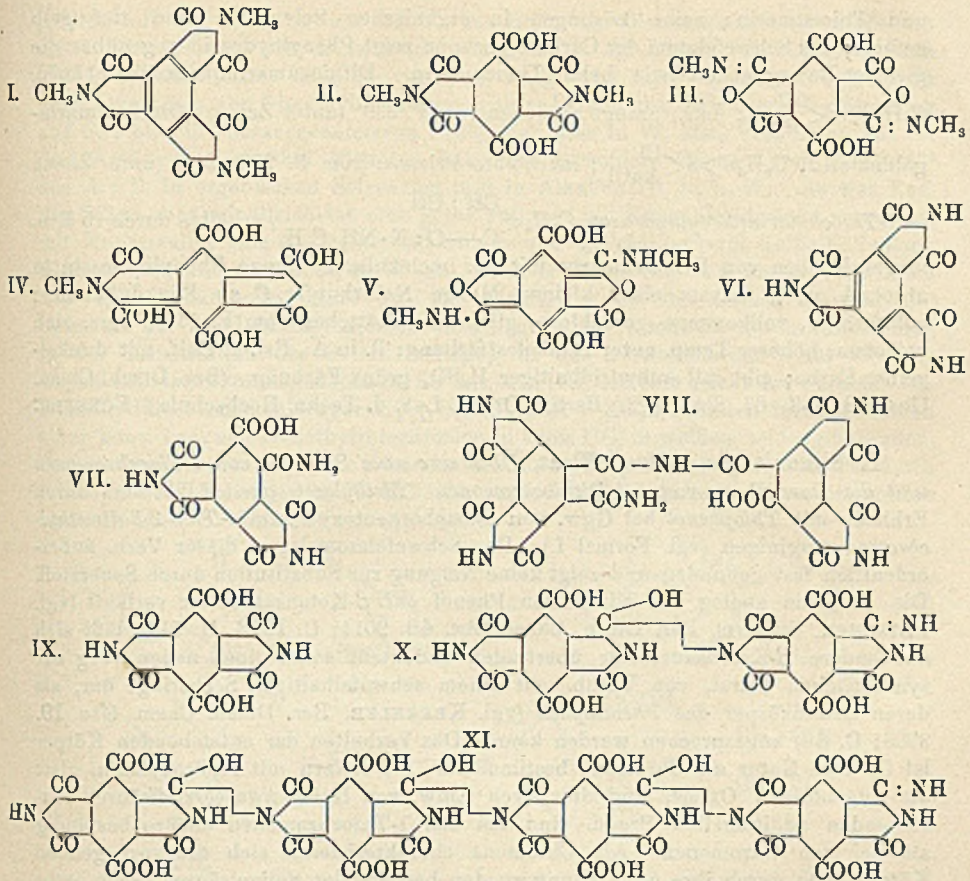
L. in A., wl. in Ä., unl. in Wasser, Chlf., Aceton, Eg., Naphtha u. Bzl. — Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (1:1) für 4 Stdn. oder mit $Na(OH)$ für 2 Stdn. oder mit NH_3 im geschlossenen Rohr resultiert *2-Methyltetrabrombenzacetimidazol*, $C_{10}H_8ON_2Br_4 = I$. Weiße Krystalle vom F. $265-266^\circ$ (unkorr.). In W. unl., in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 685-87. März. [6/1.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Univ.)

STEINHORST.

Otto Mumm, *Über die Mellithsäure und ihre stickstoffhaltigen Derivate*. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3149; C. 1912. II. 2104) eine neue Synthese des *Trimethylparamids* (I.) aus Acetyloxymaleinsäuremethylimid beschrieben, ohne dessen Konstitution als *Trimethylmellithsäuretriimid* sicherstellen zu können. Inzwischen haben H. MEYER und STEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3676; C. 1913. I. 530 und Monatshefte f. Chemie 35. 475; C. 1914. II. 625) das *Trimethylparamid* aus Mellithsäure und Methylamin synthetisiert und wieder in die Komponenten zerlegt. Vf. bringt jetzt den Beweis, daß die beiden Präparate von Trimethylparamid verschiedener Herkunft wirklich identisch sind. Beide Präparate krystallisieren aus Benzoesäureester, Chlorbenzol, Nitrobenzol oder Acetophenon in weißen Nadelchen, haben keinen F. und verhalten sich gegen Natronlauge gleich, indem sie bei der Destillation mit verd. Natronlauge nur 2 Mol. Methylamin abspalten und erst bei energischerer Behandlung mit Alkali in Mellithsäure übergehen.

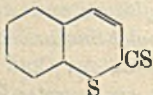
Dimethyleuchronsäure, $C_{14}H_8O_8N_2 (+ 2H_2O)$ (II. bzw. III.) entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Trimethylparamids aus Mellithsäure und Methylamin, l. in W., A. und Aceton, unl. in Bzl., Lg., Ä. Rhombische Tafeln mit 2 Mol. H_2O aus W. oder A. Das W. entweicht bei 180° und ist wahrscheinlich chemisch gebunden (vielleicht je ein H_2O an zwei CO-Gruppen der Formel II. oder an die beiden C:NCH₃-Gruppen der Formel III.). Taucht man ein Stückchen Zink in die wss. Lsg. der Dimethyleuchronsäure, so überzieht es sich mit einem violetten Nd., der in Natronlauge rotviolett l. ist. Die Lsg. entfärbt sich an der Luft schnell. Der violette Körper ist wahrscheinlich ein Reduktionsprod. von chinoider Konstitution. (IV. oder V.)

Das Ammoniumsalz der *Mellithsäure* liefert beim Erhitzen *Paramid* und je nach den Bedingungen drei verschieden zusammengesetzte *Euchronsäuren*, die vorläufig als a, b und c unterschieden werden. *Paramid*, $C_{14}H_8O_8N_2$ (VI.), spaltet bei der Destillation mit Natronlauge 2 Mol. NH_3 leicht, das dritte schwer ab. Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak bei 0° und sofortigem Ansäuern zuweilen *Paramidsäure*, $C_{12}H_8O_7N_2$ (VII.) (SCHWARZ. LIEBIGS Ann. 66. 46), meist aber *dimolekulare Paramidsäure*, $C_{24}H_8O_{13}N_6$ (VIII.?). Die drei Euchronsäuren entstehen je nach den Herstellungsbedingungen, zum Teil nebeneinander. *Euchronsäure a*, $C_{12}H_8O_8N_2$ (IX.) (WÖHLER. LIEBIGS Ann. 66. 54), erhält man mit Sicherheit, wenn man Euchronsäure b mit der zur Lsg. gerade erforderlichen Menge 2-n. HCl kocht. Weiße Tafeln mit 2 Mol. H_2O . Das W. entweicht bei 180° völlig. *Euchronsäure b*, $C_{24}H_8O_{16}N_6$ (X.) (MEYER, STEINER. Monatshefte f. Chemie. 35. 491; C. 1914. II. 623) entsteht gewöhnlich als Nebenprod. bei der Darst. der Euchronsäure c



und findet sich in den methylalkoh. Mutterlaugen. Weiße Tafeln mit 4 Mol. H_2O . Das W. entweicht bei 180° völlig. *Euchronsäure c*, $\text{C}_{48}\text{H}_{17}\text{O}_{31}\text{N}_9$ (XI), entsteht aus mellithsaurem Ammonium beim Erhitzen im Vakuum. Weiße Tafeln mit 8 Mol. H_2O aus Methylalkohol. (2 Mol. H_2O sind zuweilen durch Methylalkoholmoleküle ersetzt.) Das W. entweicht bei 180° . (LIEBIGS Ann. 411. 244--72. 13/4. 1916. [21/10. 1915.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Simonis und Alfred Elias, *Über Dithiocumarin*. Mittels Phosphorpentasulfid läßt sich in den schwefelhaltigen Thiobenzopyronen in der noch intakten Carbonylgruppe der Sauerstoff durch Schwefel ersetzen. Dieser Ersatz gelang sowohl beim 1-Thiocumarin als beim Dimethylthiochromon. 1-Thiocumarin, das aus der Mercaptozimtsäure auch durch Schmelzen mit der anderthalbfachen Menge P_2O_5 im Vakuum gewonnen werden kann, gibt, feingepulvert mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentasulfid in einem hohen Porzellantiegel in einem Paraffinbade von 120° bis zum Eintreten einer homogenen Schmelze erhitzt, 1,2-Dithiocumarin (s. nebensteh. Formel), das aus der Schmelze durch Auskochen mit Bzl. gewonnen wird; weinrote, zugespitzte Prismen und verästelte Nadeln vom F. 104° aus verd. A., gleicht im Geruch dem 2-Thiocumarin; zeigt additionsfähigen Salzen gegenüber die gleiche Kombinationsfähigkeit wie Cumarin



und Thiocumarin; seine Lösungen in organischen Solvenzien sind tief gelb gefärbt; das Schwefelatom der Carbothiogruppe zeigt Phenylhydrazin gegenüber die gleiche Beweglichkeit wie beim Thiocumarin. Dithiocumarinquecksilberchlorid, $C_9H_6S > S < \begin{matrix} Cl \\ HgCl \end{matrix}$; mkr., orange Stäbchen vom F. 239° (unter Zers.). Dithiocumarin-goldchlorid, $C_9H_6S > S < \begin{matrix} Cl \\ AuCl_2 \end{matrix}$; mkr., rote Prismen vom F. 208—210° (unter Zers.).

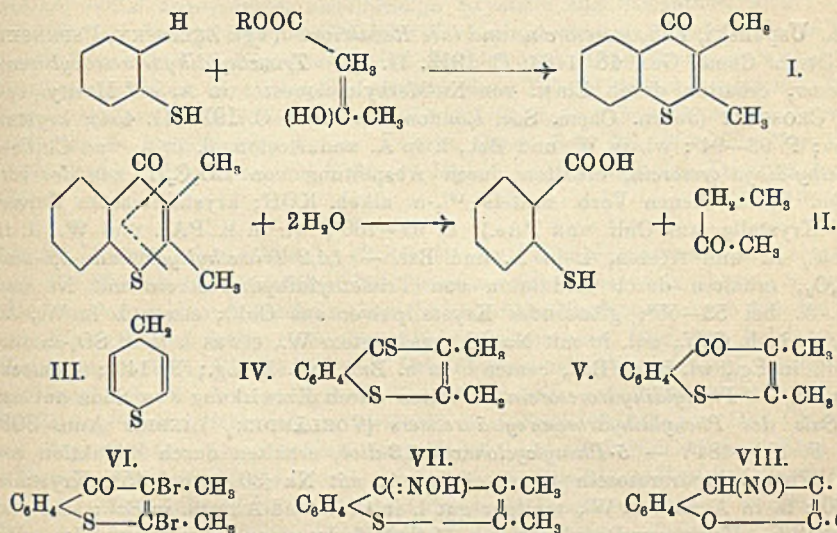
— 1-Thiocumarinphenylhydrazon, $C_9H_6 < \begin{matrix} CH : CH \\ C - C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, erhalten durch 15 Min.

langes Kochen von Dithiocumarin mit der molekularen Menge Phenylhydrazin in absol. A. unter Zusatz einer kleinen Menge Naturkupfer *C* am Rückflußkühler; goldfarbige, vollkommen geruchlose, glänzende Blättchen vom F. 140°; zers. sich bei etwas höherer Temp. unter Dunkelrotfärbung; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf. mit dunkelgelber Farbe; gibt mit anhydridhaltiger H_2SO_4 grüne Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 763—67. 8/4. [26/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

H. Simonis und Alfred Elias, *Über eine neue Synthese von 1-Thiochromonen und die Darstellung von 1,4-Dithiochromonen.* *Methylacetessigester* läßt sich durch Erhitzen mit *Thiophenol* bei Ggw. von Phosphorpentoxyd zum 1-Thio-2,3-dimethylchromon vereinigen (vgl. Formel I.). Das Schwefelatom ist in dieser Verb. außerordentlich fest gebunden und zeigt keine Neigung zur Substitution durch Sauerstoff. Die Rk., die analog der Einw. von Phenol auf β -Ketonsäureester verläuft (vgl. PETSCHKE, SIMONIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2014; C. 1913. II. 514), läßt sich auf andere β -Ketonsäureester übertragen und stellt somit einen neuen Weg zur synthetischen Darst. von Verb. mit einem schwefelhaltigen Sechsringer dar, als deren Grundkörper das *Phentiophen* (vgl. KREKELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3266; C. 86) angesprochen werden kann. Das Verhalten der entstehenden Körper ist für ihre Natur als Chromone bestimmend. Sie liefern mit Hydroxylamin glatt die zugehörigen Oxime, und die durch Einw. von Halogenwasserstoffsäuren entstehenden additionellen Prodd. sind bei den 1-Thiochromonen ebenso beständig als bei den Chromonen. Als Chromone charakterisieren sich die vorliegenden Körper auch durch ihre Aufspaltung zu den betreffenden Salicylsäuren schon unter dem Einfluß von sd. verd. Natronlauge; 1-Thiodimethylchromon liefert mit NaOH *Thiosalicylsäure* und *Äthylmethylketon* nach Gleichung II. Diese Spaltung verläuft wesentlich langsamer als bei den ungeschwefelten Chromonen. — In dem Dimethyl-1-thiochromon konnte durch Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid das Carbonylsauerstoffatom ohne Schwierigkeit durch Schwefelatom substituiert werden unter B. von *Dimethyldithiochromon* (IV.), das in Farbe und Geruch dem 4-Monothio-dimethylchromon gleichkommt; bei Paarung mit Phenylhydrazin bildet es das *Monothiodimethylchromonphenylhydrazon*.

2,3-Dimethyl-1-thiochromon (V.), erhalten durch Zutropfen einer innigen Mischung von *Thiophenol* und *Methylacetessigsäuremethylester* zu trockenem *Phosphorpentoxyd* unter beständigem Umrühren und Eiskühlung, 1—2stdg. Erhitzen der Reaktionsmasse auf 100°, Lösen in W., Abstumpfen der Phosphorsäure mit NaOH, Ausäthern und Auswaschen des Ä. mit KOH und darauf mit W.; farblose, glänzende Säulen vom F. 110° aus h. absol. A.; völlig geruchlos; sublimiert und destilliert unzers.; etwas l. in h. W.; ll. in organischen Lösungsmitteln; etwas l. in H_2SO_4 ; ll. in rauchender HCl; entfärbt in h. wss. Lsg. Permanganat; wird bei mehrstündigem Kochen mit verd. NaOH teilweise in die farblose α -*Thiosalicylsäure* und *Äthylmethylketon* gespalten; gibt mit Brom in PAe.-Lsg. 2,3-Dimethyl-1-thiochromondibromid (VI.), eigelber Nd. vom Zersetzungspunkt 132°; l. in absol. A., Chlf. und Bzl., schwerer in Ä. mit intensiv gelber Farbe; leicht zersetzlich an feuchter Luft;

spaltet mit k., schneller mit h. W. das Brom als solches quantitativ wieder ab unter Rückbildung von Dimethylthiochromon. — 2,3-Dimethyl-1-thiochromonoxim (VII.), erhalten durch Zugabe von wss. Lsgg. von Hydroxylamin und KOH zu einer alkoh. Lsg. von Dimethylthiochromon unter Eiskühlung, Erwärmen der Mischung auf 60°, bis eine herausgenommene Probe sich klar in W. löst, Verdünnen mit W. und Ansäuern des alkal. Filtrats; farb- und geruchlose Prismen vom F. 62–63° aus A.; ll. in organischen Solvenzien und in Alkalien; ll. in h. W.; die wss. Lsg. des Oxims gibt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung, mit Eisenchlorid eine braungelbe, mit Kupfersulfat eine blaßgelbe, mit Silber- und Quecksilberlsgg. weiße Fällungen. Bleisalz. Gelbes, amorphes, in W. unl. Salz; erweicht von 100° ab und bildet bei 195° eine dunkelgelbe, klare Fl. Der niedrige F. 62° des Oxims, der fast 100° tiefer als der des Dimethylchromonoxims liegt, wird vermutlich durch Unterschied in der Konstitution des Oxims bedingt; für das schwefelhaltige Oxim wird die normale Konstitution angenommen, für das schwefelfreie eine solche der Formel VIII. Dimethylthiochromonchlorhydrat, $[C_{11}H_{10}OS]_2 \cdot HCl + 2H_2O$, erhalten durch Abkühlen einer konz. Lsg. von Dimethylthiochromon in konz. HCl in weißen, seidenglänzenden, flachen Nadeln vom F. 98°; haltbar in salzsaurer Suspension; spaltet an der Luft, schneller beim Eintragen in W. HCl ab; das Mol HCl ist in loser Form, vermutlich unter B. eines Sulfoniumsalzes angelagert.



Quecksilberchloriddoppelsalz des Dimethylthiochromons, $C_{11}H_{10}OS, HgCl_2$, erhalten aus je 1 Mol $HgCl_2$ und Dimethylthiochromon in Ä.; mkr. flache, glashelle Blättchen vom F. 206° nach teilweiser Zers. von 198° ab; stimmt in seiner Formel mit derjenigen des isomeren 4-Thiodimethylchromonmercurichlorids überein und entspricht derjenigen des analogen schwefelfreien Salzes; dasselbe gilt vom Platinchlorid- u. Uranylchloriddoppelsalz. Platinchloriddoppelsalz, $(C_{11}H_{10}OS)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhalten aus der Lsg. der Komponenten in konz. HCl; orange Prismen vom Zersetzungspunkt 192°; wird von k. W. spontan in die Komponenten gespalten. Uranylchloriddoppelsalz, $(C_{11}H_{10}OS)_2, UO_2Cl_2$, erhalten aus der Lsg. der Komponenten in rauchender HCl; elfenbeinfarbige Nadeln, die an der Luft gelb werden. Goldchloriddoppelsalz, $(C_{11}H_{10}OS)_2, HAuCl_4$, erhalten aus der Lsg. der Komponenten in äth. Lsg.; gelbliches Krystallpulver, das sich beim Erhitzen oberhalb 150° allmählich zersetzt.

2,3-Dimethyl-1,4-dithiochromon (IV.), erhalten durch wenige Minuten dauerndes Erhitzen eines fein zerriebenen Gemenges gleicher Gewichtsmengen von *Dimethylthiochromon* u. *Phosphorpentasulfid*, Ausziehen der erkalteten Schmelze mit absol. A. und Ausfällen mit W.; rotbraune, derbe, irisierende Nadeln vom F. 106° aus verd. A.; wl. in h. W., k. A., Bzl. und Ä. mit intensiv gelber Farbe; sil. in rauchender HCl (die konz. salzsaure Lsg. trübt sich auf Wasserzusatz); wird beim Kochen mit verd. NaOH allmählich hydrolysiert; die gebildete gelbliche Lsg. scheidet beim Ansäuern eine gelbe S. von fäkalartigem Geruch aus unter Entw. von H₂S; vermutlich besteht der Nd. aus der noch unbekannt *Dithiosalicylsäure*, C₆H₄(SH)·CSOH. Goldchloriddoppelsalz des Dimethyldithiochromons, C₁₁H₁₀S₂, AuCl₃, aus absol.-äth. Lsg.; braunes Pulver ohne F. Quecksilberchloriddoppelsalz, C₁₁H₁₀S₂, HgCl₂; weiße Fällung aus absol.-äth. Lsg. der beiden Komponenten. Bei Einw. von Brom auf Dimethyldithiochromon in Bzl. werden neben Bromschwefel gelbe, bromhaltige Nadeln erhalten. Bei längerem Erhitzen molekularer Mengen von Dimethyldithiochromon und Phenylhydrazin in absol. A. unter Zusatz einiger Tropfen KOH wurde eine amorphe, braune M. vom F. 60—65° erhalten, die wahrscheinlich das Dimethyldithiochromonphenylhydrazon in nicht ganz reiner Form vorstellt; sie löst sich in organischen Solvenzien mit intensiv gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 768—80. 8/4. [16/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

A. Uspenski, *Dihydroresorcine und ihre Reduktion*. (Vgl. ZELINSKY, USPENSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1466; C. 1913. II. 40.) *Trimethyldihydroresorcylsäureäthylester*, erhalten durch Einw. von Na-Methylmalonester in A. auf Mesityloxyd nach CROSSLEY (Journ. Chem. Soc. London 99. 1101; C. 1911. II. 454); krystallinisch; F. 93—94°; wl. in W. und Bzl., l. in Ä. und Aceton, ll. in A. und Chlf. — *Trimethyldihydroresorcin*, erhalten durch Abspaltung von CO₂C₂H₅ aus der vorstehend beschriebenen Verb. mittels ¹⁰/₁-n. alkob. KOH; krystallinisches Pulver, bezw. Krystalle (aus Chlf. und PAe.); F. 99—100°; wl. in k. PAe. und W., ll. in k. Chlf., A. und Aceton, l. in Ä. und Bzl. — *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3,5-diol*, C₉H₁₈O₂, erhalten durch Reduktion von Trimethyldihydroresorcin mit Na und absol. A. bei 53—55°; glänzendes Krystallpulver aus Chlf.; etwas l. in W., Ä., Chlf., ll. in h. Chlf., unl. in mit Na₂SO₄ gesättigtem W., etwas l. in H₂SO₄-saurem W., ll. in Eg., wl. in k. Bzl., besser l. in h. Bzl., swl. in Lg.; F. 149°; schmeckt bittersüß. — *Phenyldihydroresorcin*, erhalten durch Einwirkung von Soda auf das Na-Salz des Phenyldihydroresorcylsäureesters (VOBLÄNDER, LIEBIGS Ann. 309. 348); F. 183—184°. — *5-Phenylcyclohexan-1,3-diol*, erhalten durch Reduktion von (10 g) Phenyldihydroresorcin in absolutem A. mit Na (30 g) bei 45°; Krystalle, F. 160°; ll. in A. und h. W., weniger gut l. in Chlf. und Ä., unl. in Bzl.; schmeckt bittersüß. — Vers. zur Reduktion von *Methyldihydroresorcin* waren erfolglos. Die Darstellungsmethode von KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 289. 170) liefert schlechte Ausbeuten. Mit besserer Ausbeute erhält man Methyldihydroresorcin, wenn man den Methyldihydroresorcylsäureester mit Soda oder NaOC₂H₅ behandelt. — *Cyclohexandiol-1,3*, erhalten (nach einer Privatmitteilung von ZELINSKY) durch Reduktion von *Dihydroresorcin* in absol. A. mit Na; Fl.; Kp.₁₁ 138—141°. *Acetylverb.*, Kp.₁₁ 127—128°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 738—51. 20/5. 1915. Chem. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

So Uchida, *Ätherisches Öl der Sugi- (Cryptomeria japonica) Blätter*. Der Stamm, die Blätter, sowie die Wurzeln des *Sugibaumes* (*Cryptomeria japonica*, Don.) enthalten ein äth. Öl. Der Stamm dient als Nutzholz. Die grünen Blätter ergaben bei der Dest. mit Wasserdampf 0,70% eines beweglichen, braungelben Öles von frisch aromatischem Geruch. D.^{15,5}_{15,5} 0,9217, [α]_D¹⁵ in 10%ig. Chlf.-Lsg. 19,29°,

$n_D^{20} = 1,4895$, SZ. 1,0, EZ. 6,56, AZ. 14,35. Das Öl enthält 34% *d*- α -Pinen und wenig *Dipenten*, einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Kp. 212–214°, D.¹⁸ 0,9414, $n_D^{22,6} = 1,4832$) in einer Menge von ca. 4,5% zum Teil als Caprylester, der A. läßt sich mit Essigsäure nicht quantitativ verestern. Dieser A. bedingt in der Hauptsache den Geruch des Öles. Ferner sind ca. 30% *Sesquiterpene* nachgewiesen, wovon der geringere Teil aus *Cadinen* besteht, der Hauptanteil besteht aus einem *Sesquiterpen* mit zwei Doppelbindungen der Zus. $C_{15}H_{24}$, Kp. 266–268°, D.¹⁵ 0,9335, $n_D^{22,6} = 1,5041$, $[\alpha]_D^{15} = +15,19^\circ$ (in 6,08%ig. Chlf.-Lsg.). Es konnten keine festen Derivate erhalten werden. Das fl. *Hydrochlorid* hat die Zus. $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$. In 12%ig. Ausbeute wurde ein *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{28}O$, isoliert. Die Fraktion besitzt tiefblaue Färbung, was wohl durch die Anwesenheit geringer Spuren von blauem Öl „Azulen“ bedingt ist. Kp. 284–286°, D.^{15,5}_{15,5} 0,9623, $n_D^{22,6} = 1,5048$, $[\alpha]_D^{15} = +16,76^\circ$ (in 5%ig. Chlf.-Lsg.). Der A. besitzt einen schwachen charakteristischen Geruch. Aus den hochsd. Anteilen wurden 18% eines neuen *Diterpens* isoliert, welchem Vf. den Namen *α -Cryptomerin*, $C_{30}H_{52}$, gibt. Kp.₇₆₀ 345°, Kp.₁₅ 198°, $[\alpha]_D = -34,22^\circ$ (in 4,69%ig. Chlf.-Lsg.); ll. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe., l. in h. Essigäther, wl. in k. Essigäther und h. A., unl. in Eg. und k. A. Aus Essigäther weiße, glänzende, farblose, sternförmige Nadeln vom F. 61°. Durch Einleiten von HCl in eine gut gekühlte äth. Lsg. des *α -Cryptomerens* erhält man weiße, weiche, radial angeordnete, nadelförmige Krystalle aus Essigäther, F. 211–212°. Beim F. tritt heftige Sublimation unter Zers. ein, wobei eine Isomere der α -Verb., die *β -Cryptomerin*, $C_{30}H_{52}$, genannt ist, gebildet wird. Beide Isomere sind gesättigt. Die Eigenschaften der Diterpene sind in einer Tabelle zusammengestellt. In geringen Mengen sind vorhanden ein *Lacton*, $C_{30}H_{52}O_2$, *Caprylsäure* als Ester und freie höhere Fettsäuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 687–99. März 1916. [8/12. 1915.] Tokyo. Imperial Univ. of Japan. Engineering Col. Dept. of Applied Chem.)

STEINHORST.

So Uchida, *Das ätherische Öl des Formosa Hinoki- (Chamaecyparis obtusa, S. und Z.) Holzes*. Das Holz des *Hinokistammes* (*Chamaecyparis obtusa, S. und Z.*) eines in Formosa, aber auch in Japan heimischen Nutzholzes ergab bei der Dest. mit Wasserdampf 2,4% eines beweglichen, rotbraunen Öles von holzigem und empyreumatischem Geruch. Durch Rektifikation mit Wasserdampf resultiert ein citronengelbes Öl. Die pyrogenen SS. werden mit verd. Sodalsg. entfernt. D.^{15,5} 0,8821, $n_D^{18,6} = 1,4990$, $[\alpha]_D = +50,37^\circ$ (in 10%ig. Chlf.-Lsg.). Das Öl enthält ca. 70% Terpene, als *d*- α -Pinen identifiziert, und ca. 24% *Cadinen*. Eine Identifikation der in geringer Menge vorhandenen O-haltigen Bestandteile ist nicht erfolgt. *Pinenhydrochlorid* kann leicht durch Sublimation gereinigt werden, der F. liegt dann scharf bei 132,5–133,5° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 699 bis 702. März 1916. [8/12. 1915.] Tokyo. Imperial Univ. of Japan. Engineering Col. Dept. of Applied Chem.)

STEINHORST.

I. Ostromyslenski, *Synthese von symm. Erythrenkautschukbromid, von Kautschuk in freiem Zustande und von Kaupren* (vgl. S. 973). *Vinylbromid* wird bei Einw. der ultravioletten Strahlen einer Hg-Lampe fast augenblicklich polymerisiert. Benzin-KW-stoffe bringen die Polymerisation von Vinylbromid zum Stillstand, bzw. erniedrigen sie die Polymerisationsgeschwindigkeit. In einigen Lösungsmitteln, z. B. in Äthylenbromid, verläuft die Polymerisation mit unverminderter Geschwindigkeit. Die vom Vf. beschriebenen α -, β - und γ -*Kauprenbromide* sind den entsprechenden Modifikationen des Bromids des natürlichen Kautschuks völlig analog. — Zweck der vorliegenden Unters. war die Feststellung der Beziehung zwischen der Struktur des *Kauprenbromids* und der des *Kautschukbromids*. — Bei Einw. von

Experimentelles. Darst. von Kaupren. Eine Emulsion von 5 g α -Kauprenbromid in 150 g Bzl. wird mit 15–20 ccm A. und 6 g Zinkstaub 8–12 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht; farblose, mehr oder weniger elastische, zähfl. M.; ll. in Bzl., CS_2 , Terpentin und anderen Kautschuklösungsmitteln; unl. in W., Aceton, A. Wird in Chlf.-Lsg. ozonisiert; die Spaltungsprodd. des Ozonids enthielten weder Bernsteinsäure, noch Bernsteinsäurealdehyd. Bei der trockenen Dest. zerfällt Kaupren fast quantitativ in C und H. — *Kauprentetrabromid*, erhalten durch Bromieren von Kaupren in Chlf. bei 0°; farblose, brüchige und leicht zerreibbare, bezw. plastische, klebrige M.; in beiden Fällen amorph; l. in Chlf., Bzl., CS_2 ; unl. in A., Ä., Aceton; passiv gegen KMnO_4 und CrO_3 ; addiert kein Br. Kauprenbromid stellt also ein polycyclisches, gesättigtes Bromid dar. — *Kauprenhydrochlorid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\cdot 2\text{HCl}$, erhalten durch Sättigen der Kauprenlsg. in Chlf. mit HCl -Gas; amorphe, zähe, schwachbraun gefärbte M.; ll. in Brombenzol, CS_2 , Bzl., Anilin, Nitrobenzol usw.; verhält sich passiv gegen KMnO_4 usw.; wird durch Tetranitromethan nicht gefärbt. — Bei Einw. von Zinkstaub auf die asymm. Bromide des natürlichen oder synthetischen Kautschuks bildet sich freier *Kautschuk*; die Bromide erhält man bei Einw. von Hlg. auf die entsprechende Kautschuklsg. Folglich ist das Hlg. im Kautschukhalogenid paarweise an die benachbarten C-Atome gebunden (s. V.). Die Rk. stellt eine Teilsynthese des Kautschuks dar, ebenso wie die Regeneration von Kautschuk aus den Hydrobromiden und Hydrochloriden nach HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 733; C. 1913. I. 1422). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1915–27. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

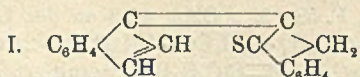
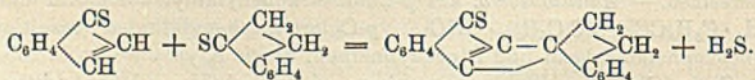
James F. Norris, *Organische Molekularverbindungen*. NORRIS, THOMAS, BROWN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2940; C. 1910. II. 1916) haben gezeigt, daß *Tetraphenyläthylendichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, mit Chlf. und CCl_4 gut charakterisierte Additionsprodd. ergibt. Es sind weitere Verss. angestellt, um die für die B. nötigen Bedingungen festzustellen. Weitere Verss. sind im Gange, die die Feststellung der Ursachen bezwecken, die auf die wechselseitige Affinität zwischen Atomen in organischen Molekülen und die Beziehungen zwischen diesen Affinitäten und der Erscheinung der B. molekularer Verb. einwirken. Die aus den theoretischen Betrachtungen gezogenen Schlüsse führten noch zu keiner einwandfreien Hypothese über die Additionsverb., es ist in bezug auf die Einzelbeiten auf die Ausführungen des Originals zu verweisen.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Katharine E. Rooney, Janet S. Murphy und Carolyn F. Dodge.) *Tetraphenyläthylendichlorid* (NORRIS l. c.) stellte große, durchsichtige Krystalle vom F. 160–162° (unter Zers.) dar. Additionsverb. mit Bromoform: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{CHBr}_3$. — mit Tetrabromkohlenstoff: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{CBr}_4$. F. 144–147°. — mit Dichlorbrommethan: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{CHBrCl}_2$. — mit Sulfurylchlorid: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{SO}_2\text{Cl}_2$. Durchsichtige Krystalle, die leicht verwittern und sich in feuchter Luft leicht zersetzen. — *Additionsverb.* aus p-Chlortetraphenyläthylendichlorid und Chlf.: $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CHCl}_3$. p-Chlortetraphenyläthylen resultiert aus p-Chlorbenzophenonchlorid und Diphenylmethan, kleine Krystalle vom F. 165–167°, die mit Cl in Chlf. das Dichlorid ergeben. F. 135–137°. — Das Additionsprod. mit Chlf. bildet glänzende, kubische Krystalle, F. 58–59°, Chlf. wird an der Luft abgespalten. — *Additionsverb.* mit CCl_4 : $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}\cdot\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{CCl}_4$, F. 91–93°. — *Tetrabromtetraphenyläthylen*, $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$, resultiert aus Tetraphenyläthylen und Brom; aus Aceton, mit welchem eine Additionsverb. gebildet wird, durch Erhitzen, F. 251–252°. — *Tetrabromtetraphenyläthylendichlorid*, $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}\text{—ClC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$. B. durch Chlorieren der vorstehenden Verb., F. 190 bis 192°; es sind keine Additionsverb. erhalten. — *Additionsverb.* des *Tetrabrom-*

tetraphenyläthylens mit Aceton: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Glänzende Nadeln, die beim Stehen an der Luft opak werden. — mit Methyläthylketon: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. — mit Diäthylketon: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Lange, glänzende Nadeln. — mit Tetrachlorkohlenstoff: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot \text{CCl}_4$. Kleine, schnell verwitternde Krystalle. — mit Essigäther: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Verhältnismäßig stabil. — mit Benzol: $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Große, glänzende Nadeln. — *Triphenylcarbinol* gibt mit CCl_4 die Additionsverb. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}]_4[\text{CCl}_4]_3$ und mit Aceton $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, große, durchsichtige Prismen, die leicht verwittern. — *Triphenylchlor-methan* ergibt mit CCl_4 die Additionsverb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} \cdot \text{CCl}_4$, kleine, glänzende Krystalle, und mit Aceton $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Verhältnismäßig stabile Krystalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 702—11. März 1916. [23/12. 1915.] Nashville, Tennessee. Chem. Dept. of VANDERBILT Univ.)

STEINHORST.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Inden, Hydrinden und Cyclopentadien. II.* (Vgl. S. 209.) Inden absorbiert Luftsauerstoff und polymerisiert sich beim Stehen. Für die Darst. der früher beschriebenen Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ ist daher die Verwendung von frisch destilliertem Inden erforderlich, ihre Ausbeute beträgt dann 11%. Im Zusammenhang mit der Polymerisationsfähigkeit des Indens steht auch die Beobachtung, daß als Hauptprod. bei der Einw. von Schwefel auf den KW-stoff ein asphaltartiger Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{S}$ entsteht, der keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, sondern bei etwa 140° sintert. Unter abgeänderten Versuchsbedingungen werden zwei weitere asphaltähnliche Prodd. von der Zus. $\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{S}$ und $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{S}_2$ erhalten. Wie bei der B. des Naturasphalts scheint die kondensierende Wrkg. des Schwefel auch bei der B. des Steinkohlenteers eine bedeutende Rolle zu spielen. Am leichtesten scheint der Schwefel auf ungesättigte Verb., wie Styrol, Inden, Cumaron einzuwirken. Der aufbauende Einfluß des Schwefels ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung der aus Inden, C_6H_6 , gewonnenen Prodd.: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}$ (F. 292°), $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{S}$ (F. 324°), $\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{S}$, $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{S}$, $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Diesen Verb. reihen sich zwei weitere auf pyrogenem Wege erhaltene Körper von der Zus. $\text{C}_{46}\text{H}_{24}\text{S}$ und $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{S}$ an, in welchen fünf Indenmoleküle mit einem Atom Schwefel zusammengetreten sein dürften. Bzgl. der Konstitution der aus Inden erhaltenen Schwefelverb. kommt zunächst in Frage, ob in ihnen Sulfide oder Thiophene vorliegen. Die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ kann nach ihrer Beständigkeit gegen sd. alkoh. KOH und nach ihrem indifferenten Verhalten gegen $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ keinen sulfidartigen Charakter besitzen. Dagegen lagert sich Dimethylsulfat in der Wärme an die den Schwefel tragende Molekülhälfte der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ unter B. einer Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$ an. Die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ addiert ferner zwei Atome Br. Ihre Entstehung dürfte sie der Kondensation eines geschwefelten Indens mit einem geschwefelten Hydrindon, Verb., die als solche nicht existenzfähig zu sein scheinen, entsprechend der Gleichung verdanken:



Möglich ist auch noch die Formel I. Die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ reagiert mit Quecksilbersalzen, jedoch haben sich bisher keine analysenreinen Prodd. fassen lassen. Die B.

dieser Hg-Verb. ist kein Beweis dafür, daß in der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ ein Thiophen-derivat vorliegt.

Verb. $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{S}$. Aus 100 g Inden und 28 g S bei 180° . Gelbes Pulver aus

Bzl. + PAe., sintert bei ungefähr 140° ; sl. in Bzl., Chlf., Aceton, CS_2 . — *Verb.* $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{S}_8$. Aus 1 Mol. Inden und 8 Atomen S. bei $180\text{--}185^{\circ}$. Schwarzes Pulver aus Chlf. + A., sintert, ohne einen bestimmten F. zu zeigen; ll. in Chlf. — *Verb.* $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{S}$. Aus 1 Mol. Inden und 2 Atomen S bei $200\text{--}210^{\circ}$. Braunes Pulver aus Toluol; sintert, ohne einen bestimmten F. zu zeigen. — Die *Verb.* $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{S}$ entsteht neben der *Verb.* $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{S}$, wenn man Inden (1 Mol.) mit S (1 Mol.) auf 250° erhitzt u. das asphaltartige Reaktionsprod. mit Eisenpulver destilliert. Grüne Tafeln aus Bzl., F. 238° . — *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{S}$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. oberhalb 350° . — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}(\text{NO}_2)_2$. Aus der *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ mittels stark gekühlter konz. HNO_3 . Rotviolette Krystalle aus Nitrobenzol, beginnt bei 180° zu sintern und zers. sich bald darauf. — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{SBr}_2$. Aus der *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ und Br in Chlf. Lachsrote Nadeln aus Bzl., F. $260\text{--}262^{\circ}$. — *Verb.* $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Beim Erwärmen der *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ mit Dimethylsulfat. Dunkelgrüne Krystalle; schm. unter Zers.; unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 683—91. 8/4. [10/1.]) SCHMIDT.

Albert Mary und Alexandre Mary, *Physiko-chemische Studien über die Synthese eines chlorophyllartigen Pigments*. Die Vff. betrachten das Chlorophyll als Ergebnis der Polymerisation und Oxydation eines dem Anilin nahestehenden Körpers oder äquivalenter, komplementärer chemischer Faktoren. Wenn man zu einer sehr starken alkoh. Lsg. von Anilin tropfenweise rauchende Salpetersäure zufügt, entsteht ein weißlicher, an den Gefäßwandungen haftender Nd., der blaß oder lebhaft rosa wird. Dann beginnt unter ziemlich lebhafter Wärmeentw. ein energisches Aufbrausen, und zugleich wird die M. schön grün. Die Vff. nehmen für die Rk. folgende Gleichung an: $6\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + 15\text{O} = \text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{NO}$. Nach Beendigung der Umsetzung ist ein reichlicher, dunkel braunroter Nd. entstanden. Schüttelt man nun mit Bzn. aus, so erhält man eine grünliche, fluoreszierende Lsg., die am Licht und an der Luft unter B. einer bräunlichen harzigen Abscheidung rot wird und die PRINGSHEIMSchen Rkk. liefert. Verdunstet man die Lsg. unter Ausschluß des Lichtes, so erhält man kleine, etwas weiche Krystalle, die unter dem Mk. als flache, dichroitische Nadeln erscheinen, und die die Vff. als „synthetisches kristallisiertes Chlorophyll“ ansehen. Dasselbe soll, ebenso wie das natürliche Chlorophyll, mit Salzsäure in blaugrüne Phylloxyansäure und braunes Phylloxanthin zerfallen, und auch im spektroskopischen Verhalten dem natürlichen Chlorophyll gleichen. Der alkoh. Auszug der weißlichen oder gelblichen Blätter von im Dunkeln gezüchtetem Cichorium endivia, sowie eine mit Eisen reduzierte essigsäure Lsg. von natürlichem Chlorophyll geben mit rauchender Salpetersäure ähnliche Farbrrk. wie eine alkoh. Anilinslg.

Die Vff. haben schon früher mitgeteilt, daß gewisse chromogene Bakterien Farbstoffe erzeugen, welche den Übergang zwischen den Chlorophyllfarben und den Anilinfarben vermitteln. Manche Arten (*Bacillus vires*, *Bacterium chlorinum*, *Bacterium viride*) erzeugen in geeigneten Mitteln wirkliches Chlorophyll, indem sie wie Katalysatoren wirken. Ähnliche Farbrrk., wie mit chromogenen Bakterien, kann man auch in alkoh. Anilinslg. mit Wasserstoffsperoxyd und Eisen als Katalysator erzeugen. Auch die Rk. von Fremy, welche gleichzeitig Phylloxyanin und Phylloxanthin zur Wahrnehmung bringt, haben die Vff. mit dem „synthetischen Chlorophyll“ erhalten. Sie gehen dann noch näher auf das spektroskopische Verhalten von Chlorophyllsg. ein. Nach ihren Beobachtungen gibt das „synthetische Chlorophyll“ in salzsaurer Lsg. das gleiche Spektrum, wie das Chlorophyll von *Polypodium vulgare*, *Pinus silvestris* oder *Viola tricolor*, in alkoh. Lsg. auch wie das Chlorophyll von *Asparagus officinalis*.

Die Verff. wenden sich schließlich gegen die Annahme von WILLSTÄTTER und anderen Chemikern, daß das Chlorophyll eine komplexe Organo-Magnesiumverb. ist.

0,4—0,6%; $\text{SiO}_2 = 1\%$; D_{15} von Roheiweiß = 1,0459—1,0515; α ($l = 0,5$ dm) = $-2,6$ bis $-2,9^\circ$; $[\alpha]_D$ des Albumins = $-36,4$ bis $-37,1^\circ$. Positive Adsorption. Vf. untersuchte, ob man Albumin aus der Eiweißlg. mit Al_2O_3 entziehen kann. Die von Al_2O_3 abgeessene Eiweißlösung wurde nach der l. c. beschriebenen Methode nochmals mit 10% Al_2O_3 behandelt.

	Vor der I. Adsorption	Nach der I. Adsorption	Nach der II. Adsorption
D_{15}	1,0172	1,0151	—
α	$-2,6^\circ$	$-1,8^\circ$	$-1,8^\circ$

Bei nochmaliger Behandlung wirkt also Al_2O_3 auf eine Eiweißlg. nicht ein; bei der I. Adsorption erfolgt eine Spaltung des Eialbumins in 2 Albumine; das eine bleibt in Lsg. ($80,78\%$; $[\alpha]_D = -32,6^\circ$), das andere wird vom Al_2O_3 zurückgehalten ($19,22\%$; $[\alpha]_D = -56,0^\circ$). Die Behandlung einer 50% ig. Eiweißlg. mit Al_2O_3 stellt einen Fall der *Adsorption als Spaltungsmethode* dar; ähnlich verhält sich gegenüber Al_2O_3 Pepsin usw. — Negative Adsorption. Gelatine wirkt auf eine 50% ig. Eiweißlg. auch bei gewöhnlicher Temp. ein, wenn auch schwächer, als in der Wärme:

	Vor der Adsorption	Nach der Adsorption
D_{15}	1,0169	1,0193
α	$-2,6^\circ$	$-3,8^\circ$

Weder Roheiweiß, noch eine 50% ig. Eiereiweißlg. scheidet beim Zentrifugieren einen Nd. ab. Sowohl das ungespaltene Albumin, wie das Albumin I. und wahrscheinlich auch das vom Al_2O_3 zurückgehaltene Albumin sind amorph. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1050—54. 24/7. 1915. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

M. Rakusin und E. Braudo, *Zur Adsorption von wässerigen Pepsinlösungen mittels Tonerde*. Die Adsorption von Pepsin wurde quantitativ untersucht (vgl. vorsteh. Ref.). Nach einmaliger Behandlung von Pepsin mit Al_2O_3 ist die Adsorption erschöpft. Eine Spaltung findet bei der Adsorption nicht statt (im Gegensatz zu Hühnerweiß). Der nach der Adsorption verbleibende Al_2O_3 -Rückstand gibt an W. keine Spur Pepsin ab; die Adsorption des Pepsins in einer wss. Lsg. durch Al_2O_3 stellt also einen nicht umkehrbaren Prozeß dar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1055—56. 24/7. 1915. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

M. Rakusin und E. Braudo, *Über das Drehungsvermögen von wässerigen Albumin-Peptonlösungen und deren Adsorption durch Tonerde*. (Vgl. vorsteh. Ref.) $[\alpha]_D$ von Albuminpepton (Präparat der „Pharmakon“-Gesellschaft, Petersburg) = $-95,24^\circ$ (H_2O ; $\alpha = -2,0^\circ$; $l = 1$; $c = 2,1$). Albuminpepton wurde 2-mal mit Al_2O_3 behandelt, die erste Adsorption erwies sich als erschöpfend; das Pepton wird dabei, ebenso wie das Albumin, in Pepton I (in Lsg.) und Pepton II (in Al_2O_3) gespalten, $[\alpha]_D$ von Pepton I = $-75,0^\circ$; $[\alpha]_D$ von Pepton II (ber.) = $-156,68^\circ$. Auch diese Adsorption gehört zu den *nicht umkehrbaren Adsorptionen*: der Al_2O_3 -Nd. gibt an W. nichts ab. $[\alpha]_D$ der adsorbierten Komponente ist also größer, als $[\alpha]_D$ der nicht adsorbierten (I.) Komponente. $[\alpha]_D$ von Albuminpepton ist größer als $[\alpha]_D$ der entsprechenden Albumine. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1057 bis 1059. 24/7. 1915. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

M. Rakusin und R. Logunowa, *Über das Drehungsvermögen der Caseinate der Alkalimetalle*. Vf. bestimmten die optische Aktivität der *Alkalicaseinate* in wss. Lsg. — NH_4 -Caseinat, erhalten durch Erhitzen von 1 g Casein mit 8 cem

$\frac{1}{10}$ -n. NH_3 im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade während 1 Stde. unter Druck; klebrige Fl., neutral gegen Phenolphthalein. — *Li*-, *Na*- und *K*-Caseinat wurden dargestellt durch Erhitzen von 1 g Casein mit je 8 ccm der entsprechenden $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilsgg. im offenen Gefäß auf dem Wasserbade; undurchsichtige, klebrige Fl., neutral gegen Phenolphthalein. Die Caseinate wurden durch Filtration über Tonfilter gereinigt. Die auf diesem Wege erhaltenen farblosen Caseinat-lsgg. wurden auf ihr Drehungsvermögen hin geprüft:

		C	α	$[\alpha]_D$	Lösungsmittel
Li-Caseinat	$l(d.c.)$	0,35	$-0,4^\circ$	$-114,28^\circ$	H_2O
NH_4 -Caseinat	„	0,77	-1°	$-129,85^\circ$	H_2O
Na-Caseinat	„	0,41	$-0,6^\circ$	$-145,36^\circ$	H_2O
K-Caseinat	„	0,83	$-1,3^\circ$	$-156,62^\circ$	H_2O

Die optische Aktivität der Alkalicaseinate nimmt also mit dem Atomgewicht des Metalles zu. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1059—61. 24/7. 1915. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

Edward G. Griffin und J. M. Nelson, *Der Einfluß gewisser Substanzen auf die Aktivität der Invertase*. Aus den Verss. folgt, daß bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration Glaskugeln weder bei 20° , noch bei 37° auf *Invertase* einwirken, das gleiche gilt für Serum und Eialbumin, sowie für Tierkohle und AlCl_3 , vorausgesetzt, daß von letzteren genügend kleine Mengen verwendet werden, um eine Absorption des Zuckers zu vermeiden. In bezug auf die Einzelheiten der Versuchsanordnungen, sowie der Kritik einer Reihe von Arbeiten über dies Thema sind im Original einzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 722—30. März 1916. [20/12. 1915.] New York. Columbia Univ. Organic Lab. and the HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

Roland Victor Norris, *Die Hydrolyse von Glykogen durch diastatische Fermente*. Teil III. *Die den Endpunkt der Hydrolyse beeinflussenden Faktoren*. (Vgl. The Biochemical Journ. 7. 622; C. 1914. I. 1355.) Es sollten die Gründe festgestellt werden, warum die *Hydrolyse des Glykogens* durch die Pankreasglykogenase nach einiger Zeit zum Stehen kommt. Die Verss. wurden mit aus Austern nach PFLÜGER hergestelltem Glykogen und mit Schweinepankreasglykogenase angestellt. Aus den Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Eine Glykogenlsg. wird nur dann völlig zu Maltose hydrolysiert, wenn sehr hohe Fermentkonzentrationen angewandt werden. Es verschwindet allerdings auch bei niedrigen Fermentkonzentrationen das Glykogen, aber das primär gebildete Dextrin bleibt dann weiter unangegriffen. Das totale Maß der Hydrolyse steigt nicht genau proportional der Menge des Enzyms. Bei dialysierten Fermentlsgg. (vgl. l. c.) wird das gleiche Resultat erzielt durch Steigerung der Salzkonzentration bis zu einem Konzentrationsoptimum. Es scheint, als ob der Widerstand des Dextrins gegen die weitere Hydrolyse nicht der Hauptfaktor beim Stillstand der Rk. ist, sondern daß während des Experiments eine beträchtliche Zerstörung des Ferments eintritt. Die entstehenden gemischten Prodd. (Maltose und andere Spaltprodd.) haben einen merkwürdigen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. und sind wahrscheinlich die entscheidenden Faktoren beim Stillstand der Hydrolyse. Allerdings ist der Effekt der Maltose allein gering. (Biochem. Journ. 8. 421—33. Aug. [14/7.] 1914. LISTER Institute. London.) FRANCK.

J. S. Mc Hargue, *Die chemischen Änderungen während des Reifens der wilden Gänsepflaume*. Aus den Unterss. folgt, daß während des Reifens die Acidität der Früchte der wilden Gänsepflaume (*Hortulana*) sich allmählich verringert, gleichzeitig wächst der Gehalt an reduzierenden Zuckern. Die größte Erhöhung des Gesamtzuckergehaltes ist zwischen dem unreifen und reifen Zustande bemerkt. Der Rohrzucker spielt beim Reifen der Frucht eine wichtige Rolle. Vf. ist der Meinung, daß eine Frucht gerade dann reif ist, wenn dieselbe den höchsten Gehalt an Rohrzucker enthält. Die untersuchten Früchte enthalten *Invertase*, dieselbe ist am stärksten aktiv beim Übergang des reifen in den überreifen Zustand. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 718—22. März. [17/1.*] Lexington. Lab. of the Kentucky Agricult. Expt. Station.)

STEINHORST.

Harriette Chick, *Die scheinbare Bildung von Euglobulin aus Pseudoglobulin und ein Hinweis auf die Beziehung zwischen diesen beiden Proteinen im Serum*. Aus verd. Serum durch Ausfällung mit Ammoniumsulfat hergestelltes *Pseudoglobulin* enthält immer nach langer Dialyse größere Mengen eines wasserl. Proteins, das Euglobulin ähnelt. Dabei wurde vorher das Euglobulin soweit wie möglich durch Verdünnung u. dadurch, daß man die Lsg. auf den isoelektrischen Punkt brachte, entfernt. Es scheint aus den Verss. hervorzugehen, daß das unl. Protein nicht ursprünglich im Originalserum vorhandenes Euglobulin ist und durch die Dialyse ausgefällt wird, sondern es geht offenbar aus dem *Pseudoglobulin* durch den schrittweisen Prozeß einer „Denaturierung“ hervor. Die schrittweise Ausfällung des unl. Proteins ist begleitet vom Verschwinden des geringen Phosphorgehaltes, der ursprünglich in der *Pseudoglobulin*lsg. vorhanden ist, worauf dann keine weitere Abscheidung von wasserunl. Protein erfolgt. Durch Zufügung einer wss. Emulsion von Lecithin zu dem durchdialysierten *Pseudoglobulin*, aus dem wasserunl. Protein und Phosphor entfernt ist, wird der Denaturierungsprozeß wieder eingeleitet. Die Ggw. kleiner Mengen S. oder Alkali oder geringer Salzkonzentrationen (1% NaCl) verhindert die Ausfällung von *Pseudoglobulin* durch die Lecithinemulsion, aber bei der Dialyse wird ein unl. Protein, das Phosphor enthält u. die Eigenschaften des Euglobulins zeigt, abgeschieden. Dieses künstliche Euglobulin scheint eine mechanische Komplexverb. zu sein, die aus der Einw. und gegenseitigen Fällung der beiden kolloiden Systeme hervorgeht: 1. der Lsg. des *Pseudoglobulins* und 2. der Lipoidemulsion. Es liegt daher nahe, für das Euglobulin im Serum einen Protein-Lipoidkomplex ähnlichen Ursprungs anzunehmen. Dafür sprechen 1. der schwankende Phosphorgehalt, 2. die Leichtigkeit, mit der der Phosphor aus dem Euglobulin durch Extraktion mit Aceton oder Ä. entfernt werden kann, während welcher Bearbeitung die Salzlöslichkeit verloren geht. Diese kann in manchen Fällen durch Zugabe der extrahierten Fettsubstanz oder von Lecithin zu dem extrahierten Euglobulin wiederhergestellt werden, 3. die genaue Übereinstimmung des isoelektrischen Punktes des Euglobulins mit dem Punkt der optimalen Ausflockung (vgl. WALPOLE, Biochem. Journ. 8. 170; C. 1914. II. 1018), 4. die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung zwischen *Pseudoglobulin* und Euglobulin, wie sie HARTLEY nachgewiesen hat. (Biochem. Journ. 8. 404—20. August [15/7.] 1914. LISTER Institute.)

FRANCK.

Ed. Justin-Mueller, *Über einen anormalen gelben Harnfarbstoff*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 57—59. 16/7. 1915. — C. 1916. I. 893.)

DÜSTERBEHN.

M. Rubner, *Über Nährwert einiger wichtiger Gemüsearten und deren Preiswert*. Kritische Betrachtungen über den Wert der Gemüse als Nahrungsmittel und Mitteilung eigener Untersuchungsergebnisse. Untersucht wurden: Äpfel, Blaukohl.

Blattspinat, Grünkohl, Haselnüsse, Kohlrüben, Meerrettig, Mohrrüben, Rosenkohl, Roterüben, Schwarzwurzel, Spinat, Steinpilze, Teltower Rüben, Wirsing. Um für die Aufstellung von Kostsätzen und ähnliche Zwecke brauchbare Ergebnisse zu erhalten, wurden nicht die ganzen Pflanzen untersucht, sondern die genießbaren Teile von den ungenießbaren getrennt und nur erstere analysiert. Bestimmt wurden die Trockensubstanz, Asche, der N-Gehalt der frischen Substanz, der Fettgehalt und die Menge der Calorien der Trockensubstanz. Die direkte Best. der Verbrennungswärme erfolgte, um die unsichere Berechnung der N-freien Extraktstoffe zu vermeiden. Protein- und Nichtproteinstickstoffe wurden durch Fällung des ersteren mittels essigsäurem Eisen direkt bestimmt. Es ergab sich, daß in bezug auf den nutzbaren Calorienwert die Nußarten wegen ihres hohen Fettgehaltes am gehaltvollsten sind; am minderwertigsten ist in dieser Hinsicht Spinat, welcher jedoch mit 36,44% den höchsten Proteingehalt besitzt. Der Protein-N der Gemüse bildet nur einen verhältnismäßig kleinen Anteil des Gesamt-N. Bei der Proteinverdauung der Gemüse ist überdies mit ca. $\frac{1}{3}$ als Verlust zu rechnen. Eine Ausnahme bilden die Nüsse, deren Eiweiß bei guter Zerkleinerung dem Fleischeiweiß wenig an Verdaulichkeit nachsteht. Ungünstig werden die Pilze beurteilt. Weitere Ausführungen beziehen sich auf die Verluste durch die Zubereitung und auf den Preiswert der Gemüse und Gemüsekonserven. (Berl. klin. Wchschr. 53. 385—90. 10/4.)

BORINSKI.

Harald Ackroyd, *Über den Purinstoffwechsel der Ratten*. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Purinstoffwechsel des Menschen und dem anderer Säugetiere, ausgenommen vielleicht der Schimpanse, ist nicht der Betrag der im Verhältnis zum Körpergewicht ausgeschiedenen Harnsäure und des Prozentgehalt des Blutes an dieser, sondern liegt in der Tatsache, daß beim Menschen die Purinkörper nicht weiter in Allantoin als Endprod. umgewandelt werden, wie das bei den anderen Säugetieren der Fall ist. Die Verss. des Vf. ergaben, daß der relativ hohe Betrag an ausgeschiedener Harnsäure bei den Ratten ein Zeichen eines sehr starken Purinstoffwechsels ist, dessen Hauptendprod. Allantoin ist, wobei letzteres 15 mal mehr des N ausmacht, als die gesamten Purinbasen und Harnsäure zusammen. Selbst wenn man Ratten per os Hypoxanthin gibt, so werden 60% von dessen N-Gehalt als Allantoin ausgeschieden und nur 3% als Purin + Harnsäure-N. Der Purinstoffwechsel der Ratten gleicht daher dem der niederen Säugetiere und nicht dem des Menschen. (Biochem. Journ. 8. 434—37. August 1914. [15/7.] Department of Agriculture, Cambridge.)

FRANCK.

Mineralogische und geologische Chemie.

Olaf Andersen, *Das System Anorthit-Forsterit-Kieselsäure*. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 40. 701—58. — C. 1915. II. 41.)

ETZOLD.

Frank Wigglesworth Clarke, *Die Konstitution der natürlichen Silicate*. Vf. hofft durch das Studium der inneren Konstitution, unter Berücksichtigung der Homogenität, der Krystallform, der D. und der Entstehung, der Begleiter und der Verwitterung, sowie auch der synthetischen B. der natürlichen Silicate, die Erklärung der Bildungs- u. Verwitterungsprozesse der verschiedenen Silicatgesteine etwas zu erleichtern. In jedem Falle sucht er aus der empirischen Formel durch Verb. mit den soeben angegebenen Daten eine Strukturformel abzuleiten u. zieht, wo verschiedene möglich sind, die mit der größten Symmetrie vor, da Symmetrie gewöhnlich größere Stabilität andeutet, u. die Silicate größtenteils stabil sind. Als

in der Natur vorkommende Kieselsäuren werden, ausgehend von der Orthosäure, $\text{Si}(\text{OH})_4$, folgende für die Konstitution der Silicate wichtige hergeleitet: Orthokieselsäure H_4SiO_4 , Metakieselsäure H_2SiO_3 , Orthobikieselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Bimetakieselsäure, $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$, Metabikieselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Orthotrikieselsäure, $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}$, Trimetakieselsäure, $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$ (2 Isomere), Trikieselsäure, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ (2 Isomere). Als basische Salze werden solche betrachtet, bei denen das Verhältnis der Atome von O zu denen von Si größer ist als 4:1. Ein Überblick über die natürlichen Silicate zeigt, daß obgleich viele als Orthosilicate doch die meisten als Alumosalze betrachtet werden, d. h. als gewöhnliche Silicate, bei denen das gesamte Al basisch funktioniert, oder als komplizierte SS. mit Al als Teil des negativen Radikals anzusehen sind. Letztere oft ausgesprochene Ansicht betrachtet Vf. als rein theoretisch. Daß Al sich mit Kieselsäureradikalen verbindet und komplizierte Ionen bilden kann, wird hervorgehoben, aber als bis jetzt noch nicht festgestellt betrachtet, fest steht nur, daß Tonerde sich mit Kieselsäure verbindet. Die Möglichkeit, daß man diese Alumosalze als Doppelsalze zu betrachten haben kann, wird auch angedeutet. Betreffs der Hexitpentittheorie von W. u. D. ASCH glaubt Vf., daß dieselbe viel zu weit ausgedehnt worden ist, und zweifelt, ob viele der angeführten komplizierten Silicate sogar in Magmen von niedriger Temp. existieren können. Die Alumosilicate werden in 7 Gruppen besprochen: Nephelintypus, Granattypus, Feldspate und Skapolithe, Zeolithe, Glimmer u. Chlorite, Alumborosilicate, irreguläre u. zweifelhafte Spezies (Staurolith, Lawsonit, Karpholith, Cordierit, Barylit, Beryll, Petalit). Weiter werden die Silicate der zweiwertigen Metalle als Orthosilicate (Olivin, Serpentin), Metasilicate (Wollastonit, Pektolith, Spodumen, Pyroxen, Amphibol usw.) u. als seltenere Bi- u. Trisilikate besprochen u. schließlich die Silicate der vierwertigen Metalle, Titanosilicate u. Niobosilicate, behandelt. Titanit wird als Orthosilicat, $\text{Ca} = \text{SiO}_4 = \text{TiO}$, u. Benitoit als Trisilicat, $\text{Ba} = \text{Si}_3\text{O}_8 = \text{TiO}$, aufgefaßt. Wegen der Strukturformeln und sonstigen Ableitungen muß auf das Original verwiesen werden. (U. St. Geol. Surv. Bull. 588. 128 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 148—52. 1/4. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

A. F. Hallimond, *Optisch einachsiger Augit von Mull*. Kleine, rundliche Krystalle in einem dunklen, magnetisenführenden, glasigen, Intrusionen in der tertiären Lava bildenden Gesteine. Keine Spur von Zonarstruktur. Doppelbrechung gemessen = 0,028. Fast einachsiges Interferenzbild. $\omega = 1,714$, $\varepsilon = 1,744$ (Na-Licht u. Zimmertemp.). Merklicher Pleochroismus: ω rauchbraun, ε blaßgelb. Spaltbarkeit undeutlich, Spaltungswinkel nicht meßbar, nahe 90° . Die wahrscheinlichste Auslöschungsschiefe auf den Spaltungsflächen = $30,5^\circ$. Doppelbrechung +. Die eine optische Achse nimmt wahrscheinlich die Stelle der 1. Mittellinie bei den anderen Augiten ein. D.¹⁷ 3,44. Nach RADLEYS unten stehender Analyse diopsidähnlich mit wenig Kalk, fast reines Metasilicat, ähnlich den kleinachsigen Pyroxenen WAHLS (das Gestein aber ist erheblich saurer als Diabas). Der Augit unterscheidet sich auch namentlich in der D. von dem Pigeonit WINCHELLS.

SiO_3	TiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O^1
49,72	0,85	0,90	1,72	27,77	0,98	3,80	12,69	0,12	0,23	Sp.	1,35

¹) Davon 1,27 über 105° .

(Min. Mag. 17. 97—99; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 156. 1/4. Ref. BAUER) ETZOLD.

Alexander Scott, *Augit von Bail Hill, Dumfriesshire*. Schwarze, fast opake Krystalle aus einem Andesit. Deutliche prismatische Spaltbarkeit. 1,0932 : 1 : 0,5844, $\beta = 74^\circ 12'$. Deutlicher Dichroismus (a u. c gelbgrün, b tief rotbraun).

Sanduhrstruktur, deren Ursache und Entstehung besprochen wird, führt zu Sektorenbildung und erinnert an die periodischen Krystallisationen LIESEGANGS. Die optischen Eigenschaften (Abweichungen in den verschiedenen Sektoren) siehe im Original. Aus der untenstehenden Bauschanalyse lassen sich berechnen: 11,8% Ägirin, $[\text{Na}(\text{Fe}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6]$, 73,0% Diopsid-Hedenbergit, $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2\text{O}_6] + 15,2\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{SiO}_5$, dem TSCHERMAKSschen hypothetischen Silicat. D. 3,293. Vf. findet, daß sich der vorliegende Pyroxen am besten der DOELTERSchen Regel einreicht, nach der die Auslöschungsschiefe wächst mit der Summe von $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, am regelmäßigsten, wenn die entsprechenden Metasilicate statt der Oxyde genommen werden:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	
45,66	2,16	3,53	8,78	4,16	0,19	9,34	
CaO	Na_2O	K_2O	H_2O über 110°	H_2O unter 110°		P_2O_5	Summe
22,17	1,50	0,26	1,37	0,61		Sp.	99,73

(Min. Mag. 17. 100—10; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 156—59. 1/4. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

E. Quercigh, *Der Dioptas von Cordoba (Argentinien)*. Fundort: Chiviquin. Radial angeordnete, ziemlich große, mit etwas Limonit und Malachit auf farblosen bis gelblichen Quarzkrystallen in Drusenräumen eines Quarzits sitzende Krystalle. D. 3,307. Schwache Anomalie der Dispersion im Grün. Bei der Analyse wurden Al, Ca und Mg nicht gefunden, das W. ging aus feinstem Pulver weit unter Rötglut weg. Das Material ist sehr rein.

SiO_2	Fe_2O_3	CuO	H_2O	Summe
38,15	0,09	50,26	11,31	99,81

(Rendic. R. Accad. Sc. Fis. e Mat. Napoli 1914. Nov./Dez. 12 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 159—61. 1/4. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

B. Heimann, *Über das Verhältnis von Radium zu Uran in Uranpecherzen*. Zu dem an anderer Stelle Veröffentlichten (HEIMANN und MARCKWALD, Physikal. Ztschr. 14. 303; C. 1913. I. 1659) werden Unterss. über Broeggerit aus Norwegen und Uranpecherze von verschiedenen Fundorten gefügt. Nach gewichtsanalytischer Best. des U als U_3O_8 wurde der Radiumgehalt nach der von MARCKWALD und RUSSEL modifizierten STRUTTSchen Emanationsbestimmungsmethode und durch direkte vergleichende Messung der γ -Strahlen des Radiums C ermittelt. Beide Methoden ergaben vorzügliche Übereinstimmung der Werte des Verhältnisses U : Ra (Tabelle im Original). Als Durchschnitt aus den Beobachtungen folgt 1 mg Uran entspricht einem Abfall von 124,4 Volt/Stunde. (Inaug.-Diss. Berlin 1913. 39 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 187—88. 1/4. Ref. NACKEN.)
ETZOLD.

G. Meyer, *Über den Radiumgehalt einiger Gesteine des Kaiserstuhles und des Schwarzwaldes*. Die Best. des Radiumgehaltes geschah durch Emanationsmessung nach der Methode von STRUTT. Hierzu wurden die Gesteinsproben mit $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 1 Stde. lang geschmolzen, die erstarrte Schmelze mit sd. W. extrahiert u. der unl. Rückstand in HCl gelöst, so daß das zu untersuchende Material in 2 Lsgg. gebracht war. Dysanalyt und Koppit wurden 5—6 Stdn. lang in einer Platinschale mit H_2SO_4 geschmolzen. Die gepulverte Schmelze wurde mit W. ausgezogen, der Rückstand mit $(\text{K}, \text{Na})_2\text{CO}_3$ geschmolzen und mit sd. W. extrahiert. Der Rest, in HCl gelöst, gab die 3. Lsg., die alle einzeln untersucht wurden. Nach der zusammengestellten Tabelle scheinen ältere Eruptivgesteine einen geringeren Radium-

gehalt zu haben als jüngere. Die Mineralien *Dysanalyt* und *Koppit* wurden in größerer Menge gewonnen durch Auflösen von ca. 1000 kg Kalk vom Badloch und Schelingen. Magnoferrit wurde magnetisch aus dem Rückstand gesondert. Im *Dysanalyt* wurden spektroskopisch gefunden Nb, Ti, Ce, La, Ca, Fe, Mn. Der *Koppit* enthielt Ce, La, Zr, Nb, Ti, Ca, Ba, Al, Mg und Fe. Das Spektrum vom Schlamm der Badlochquelle zeigte die Linien von Ca, Mg, Al, Fe u. Ti. (Ber. d. naturf. Ges. zu Freiburg i Br. 20. 1—6; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 184—86. 1/4. Ref. NACKEN.) ETZOLD.

W. A. Caspari, *Zusammensetzung und Charakter des ozeanischen Roten Tones*. Vf. diskutiert die bisherigen Analysen des Roten Tones, unter denen besonders die im Challenger Report mit Mängeln behaftet sind. Weiter werden neue Analysen geboten, auf die nicht näher eingegangen werden kann. Erwähnt sei die durch chemische und Färbemethoden gemachte Feststellung der Kolloidnatur der „Tonsubstanz“ des Roten Tones und die hierdurch nahe gelegte Möglichkeit der Adsorption von Ca, Mg und Alkalien, auf welche übrigens 1 Jahr vor CASPARI'S Arbeit schon GEBBING bei Gelegenheit der chemischen Unters. der GAUSZSchen Proben die Aufmerksamkeit gelenkt hatte. Daraus ergibt sich die Unrichtigkeit von BRAZIER'S Berechnung des Mg als $MgCO_3$, worauf manche Autoren (z. B. HÖGBOM) sich bei Dolomitbildungshypothesen gestützt haben. (Proc. R. Soc. Edinburgh 30. 183—201; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 190—91. 1/4. Ref. ANDRÉE.) ETZOLD.

George P. Merrill, *Über das monticellitähnliche Mineral in Meteoriten und über Oldhamit als Bestandteil derselben*. Das monticellitähnliche Mineral ist zwar mehrfach erwähnt, in keinem Falle aber sicher bestimmt worden. Vf. konstatierte mit WRIGHT schwache Doppelbrechung mit der maximalen Interferenzfarbe des Graulichweiß 1. Ordnung, $\alpha = 1,623$, $\gamma = 1,627$, ferner ist das Mineral sicher zweiachsig und zweifelhaft positiv. Dies stimmt am besten mit dem (allerdings negativen) *Frankolit*, auch ließ sich leichte Löslichkeit in k. HNO_3 und mikrochemisch CaO u. P_2O_5 nachweisen. Das Mineral bildet spärliche, unregelmäßige Körnchen zwischen den anderen Gemengteilen, von denen es sich schwer trennen läßt. — *Oldhamit* ist durch die Ggw. von CaO nicht mit voller Sicherheit erwiesen, wohl aber dann, wenn sich bei der Lsg. in der Siedehitze H_2S entwickelt. Er ist weit verbreitet, aber stets nur spärlich vorhanden. (Proc. Nat. Acad. of Sciences I. 302—8; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 164—65. 1/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

George P. Merrill, *Untersuchungen über die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Meteoriten*. Vf. ging darauf aus, die Ggw. seltenerer Metalle in den Meteoriten, bzw. in deren verschiedenen Gemengteilen nachzuweisen. Mehr als 20 wurden zu diesem Zweck analysiert (vgl. S. 635). In keinem Meteorstein oder Meteorisen wurden Spuren von Sb, As, Au, Pb, Sn, Wo, U oder Zn gefunden, dagegen wurden solche von Pt, Pd, Ir, Ru und Va nachgewiesen. Besonders gesucht wurde, namentlich im Feldspat, nach Ba, Sr u. Zr, bis jetzt aber ohne Erfolg. Tabelle 1 ist aus 59 teils älteren, teils neu ausgeführten Analysen steiniger Meteoriten berechnet worden als deren mittlere Zus., 2 gibt die mittlere Zus. der Lithosphäre nach CLARKE:

	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe	Ni	Co
1.	33,68	0,18	—	2,88	—	0,47	Sp.	11,98	1,15	0,07
2.	59,85	0,73	0,03	14,87	2,63	0,05	0,02	—	—	—
	FeO	NiO	CoO	CaO	BaO	MgO	MnO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	14,58	0,48	0,06	2,42	—	22,67	0,29	—	0,87	0,21
2.	3,35	0,03	—	4,81	0,10	3,77	0,09	0,04	3,29	3,02

	Li ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cu	C	Cl	F	CO ₂	SO ₂
1.	Sp.	0,75	0,26	1,80	0,014	0,15	0,08	?	?	—
2.	0,01	2,05	0,25	0,10	—	0,03	0,06	0,10	0,70	0,02.

Proc. Nat. Acad. of Sciences 1. 429—31; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 166—67.
1/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Friedrich Berwerth, *Über die Herkunft der Meteoriten*. In dem Vortrag werden die verschiedenen Ansichten über die Herkunft der Meteoriten besprochen. Vf. sieht in denselben Sprengstücke eines durch vulkanische Vorgänge zerstörten Weltkörpers unseres Sonnenreiches. (Monatsbl. d. Wissensch. Klubs in Wien 1914. Nr. 11 u. 12; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 174—75. 1/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

E. O. Hovey, *Der Meteorit von Guffey, Colorado*. Das 30 kg schwere Eisen rührt möglicherweise von einem 1906 beobachteten Meteorfall her. Die angeätzte Oberfläche zeigt keine WIDMANSTÄTTENSCHEN Figuren, sondern eine äußerst feinkörnige, kristalline Struktur. Die Analyse ergab 88,687 Fe, 10,547 Ni, 0,546 Co, 0,018 Cr, 0,025 C, 0,016 S, 0,020 P; Mn u. Si fehlten. D. 7,939. (The Am. Mus. 9. 237—43; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 178. 1/4. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. H. Long, *Eine mögliche Fehlerquelle der Colorimeterbeobachtungen*. Steht das DUBOSQSCHE Colorimeter zu nahe an einer Wärmequelle, so treten leicht Verschiebungen der mit Wachs befestigten Prismen ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 716—18. März 1916. [27/12. 1915]. Chicago, Ill. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

H. Strache und E. Glaser, *Über eine einfache und genaue Art der Heizwertbestimmung mit dem Junkersschen Calorimeter*. Es wird ein vereinfachtes Verf. des JUNKERSCHEN Calorimeters empfohlen, bei welchem die Messung des Gases durch einen Gasmesser und somit auch die Gasmesserkorrektur wegfällt. Dasselbe besteht darin, daß das vom Calorimeter abfließende W. zur Verdrängung des Gases aus einer Flasche benutzt wird, so daß für jeden Liter des das Calorimeter durchströmenden W. genau 1 l Gas verdrängt wird. Aus der Temperaturerhöhung des W. ergibt sich dann ohne weiteres der Heizwert des Gases bei jenen Temperatur- und Druckverhältnissen, wie sie in der Flasche vorhanden sind. Die genauen Bedingungen der Best., sowie die Beschreibung der dazu verwandten Vorrichtung sind im Original einzusehen. Das Verf. eignet sich für technische Heizwertbestimmungen von Steinkohlengas und Mischgas von 4500—5500 Calorien. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 85—88. 20/2. 97—101. 27/2. 742—744. 11/12. 1915. Mitteilung aus dem Lab. der Versuchsanstalt für Gasbeleuchtung, Brennstoffe und Feuerungsanlagen an der K. K. Techn. Hochschule in Wien.) PFLÜCKE.

Robert C. Frederick, *Die Bestimmung der Kohlensäure in Luft mit Haldanes Apparat*. Es wird an Hand mehrerer Abbildungen des App. das Arbeiten damit eingehend beschrieben. Der App. liefert bei Best. kleiner Mengen CO₂ in Luft in geschickter Hand genügend genaue Ergebnisse. Ein vom Vf. erdachter Hilfsapp., der das Auf- und Abbewegen des mit Hg gefüllten Behälters erleichtert, wird an Hand einer Abbildung beschrieben; er ist zu beziehen von BAIRD u. TATLOCK in London. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 96—99. 31/1. [3/1.*].) RÜHLE.

F. Henrich, *Studien über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen.* (Mit K. KUHN.) Der Vf. wiederholt seine frühere Mitteilung (S. 77) in breiterer Form und ergänzt sie durch die analytischen Belege. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 149—53. 11/4. [28/1.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

I. Drogin und M. A. Rosanoff, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen.* Die von BACON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 49; C. 1909. I. 943) angegebene Methode der Halogenbest. in organischen Verb. ist abgeändert. W. betrage das Gewicht (zwischen 0,2 und 0,3 g) der verwendeten Substanz; es ist dann bei Chlor $156 \times W.$ die Zahl der verwendeten ccm A. und $21,5 \times W.$ die Menge des zu verwendeten Na in Grammen, für Brom sind die Zahlen $68 \times W.$ und $9,4 \times W.$ und für Jod $44 \times W.$ u. $6,1 \times W.$ Die zu analysierende Substanz wird in einen 300 ccm-Kjeldahlkolben gegeben und nach Zugabe der nötigen Menge absol. A. mit einem LIEBIGSchen Rückflußkühler verbunden. Durch Erwärmen wird die Substanz in Lsg. gebracht u. mit der Zugabe des Na begonnen. Die Zugabe des Na erfolgt langsam in sehr kleinen Stücken innerhalb einer halben Stunde. Die erkaltete Lsg. wird sodann mit W. auf ca. $\frac{1}{4}$ l gebracht und k. mit HNO_3 (1 : 3) angesäuert. Im Becherglas wird die Lsg. mit einer bestimmten Menge $\frac{1}{15}$ -n. Silbernitratlg. im Überschuß versetzt. Der Nd. wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 ccm einer gesättigten Lsg. von Ferriammoniumalaun, die so viel HNO_3 konz. enthält, daß die ursprüngliche Rotfärbung in Strohgelb umgewandelt ist, versetzt, sodann wird mit $\frac{1}{15}$ -n. Ammoniumthiocyanat das überschüssige AgNO_3 zurücktitriert. 64 Analysen von 11 halogenhaltigen organischen Verb. erweisen die Genauigkeit des Bestimmungsverf. Zum *qualitativen Halogenachweis* löst man wenige mg der Substanz in 1 ccm absol. A., gibt einige kleine Stückchen Na hinzu versetzt nach Beendigung der Rk. mit 1 ccm HNO_3 (3 Tle. aqua, 1 Tl. S.), falls nötig, wird filtriert. Das event. vorhandene Halogen wird durch Zusatz von 10 Tropfen $\frac{1}{15}$ -n. AgNO_3 nachgewiesen. Dieser Nachweis ist so genau, daß bei der Unters. eines Tropfens einer Lsg. von 1 Tropfen CCl_4 in 30 ccm Bzl. ein guter Nd. erhalten wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 711 bis 716. März. [13/1.] Univ. of Pittsburgh. MELLON Inst. Dept. of Research in Pure Chem.) STEINHORST.

Robert M. Chapin, *Die Zersetzung der Tetrathionate in alkalischer Lösung als Fehlerquelle bei bestimmten Jodtitrationen.* Tetrathionate sind gegen (OH) -Ionen auch in großer Verdünnung sehr empfindlich, Bicarbonate, besonders in Ggw. von CO_2 , wirken kaum ein. Es ist daher bei sauren Lsgg., die Tetrathionate enthalten, zur Neutralisation NaHCO_3 zu verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 625—26. März. [17/1.] Washington, U. S. Dept. of Agricult. Biochem. Division. Bureau of Animal Ind.) STEINHORST.

Alfred Tingle, *Der Nachweis von Nitraten in Gegenwart organischer Substanz.* Die von TORRI (Boll. Chim. Farm. 53. 400; C. 1915. I. 169) angegebene Rk., die dem Vf. bei Angabe seiner eigenen Rk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 393; C. 1915. II. 202) unbekannt war, ließ die Vermutung entstehen, daß eine Zusammenfassung beider Rkk. einen Nachweis organischer Nitrate oder von Gemischen von Nitraten und organischer Substanz gestatten konnte. Die Annahme konnte durch Vers. bestätigt werden. Vf. benutzt jetzt eine Lsg. von 3 g Salicylsäure in 100 ccm konz. H_2SO_4 . Zu 2 ccm einer mit Rohrzucker gesättigten 0,1%ig. Lsg. von KNO_3 wurden 2 ccm des Reagenses gefügt, mäßig erwärmt, bis Dämpfe von SO_2 entwichen. Die verkohlte M. wurde mit 10 ccm W. gekocht und nach dem Abkühlen mit dem gleichen Raumteile Ä. ausgezogen. Die äth. Lsg. gab mit wss. NH_3 eine orange-

rote, mit 1%ig. wss. FeCl_3 -Lsg. eine rote Färbung. In einem anderen Falle wurden photographisches Papier (8×100 mm) in kleinen Stücken mit 5 ccm des Reagens erwärmt, bis heftige Rk. eintrat. Dann wurde mit 25 ccm W. verd. und mit Ä. und etwas A. zur Vermeidung einer Emulsion ausgezogen. Es traten dieselben beiden Rkk. ein, als Beweis, daß das Papier Cellulosenitrat enthielt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 77—78. 31/1. 1916. [10/12.* 1915.]) RÜHLE.

F. H. Newington, *Ein Verfahren zur Bestimmung freien kaustischen Alkalis in Seife*. Das übliche Verf. des Auflörens der Seife in absol. A. ist, besonders bei Toiletteseifen, umständlich und erfordert viel A. Vf. empfiehlt deshalb, die Seife in W. zu lösen und mit Na_2SO_4 auszuwaschen. Im Filtrate befindet sich das freie Alkali, das mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 titriert wird (AgNO_3 zum Tüpfeln). (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 95—96. 31/1. [3/1.*]) RÜHLE.

Le Roy Mc Cay und N. Howell Furman, *Die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure bei der Trennung einiger Schwermetalle von Zinn, Antimon, Wolfram und Molybdän mittels des elektrischen Stromes*. Die früher beschriebenen Verss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 373; 32. 1241; 36. 2375; C. 1909. I. 1354; 1910. II. 1632; 1915. I. 855) sind fortgesetzt. Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für die Trennung von Cu u. Pb, von Sn u. Sb beschrieben sind, können Ag u. Hg von Sn und Sb getrennt werden. Da sich salpetersäure-fluorwasserstoffsäure Lsgg. von Wolfram- und Molybdänsäure gegen den elektrischen Strom gleich Zinn- und Antimonsäure verhalten, können Cu, Pb, Ag u. Hg von Wolfram- u. Molybdänsäure, sowie von Gemischen von Zinn-, Antimon-, Wolfram- u. Molybdänsäure getrennt werden. Die für Ag, Cu u. Hg erhaltenen Resultate sind sehr genau. Das erhaltene Bleisuper-oxid muß von der Best. gereinigt werden. In bezug auf die Einzelheiten ist auf die Ausführungen des Originals zu verweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 640—52. März. [22/1.] Princeton, N. J. Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Umberto Pazienti, *Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol*. 5 ccm des zu untersuchenden Alkohols werden mit W. auf 50 ccm verd. und in einen 250 ccm Kolben gegeben, welcher eine Lsg. von 3 g Na-Persulfat in 10 ccm 20%iger H_2SO_4 enthält. Abdestillieren in Portionen von ca. je 2 ccm. Von der fünften Fraktion an versetzt man mit SCHRYVER'schem Reagens (auf je 10 ccm Fl. 2 ccm einer frischen filtrierten 1%igen Lsg. von Phenylhydrazinchlorhydrat, 1 ccm 5%iger frischer Kaliumferricyanidlsg. und 5 ccm konz. HCl). Ggw. von Formaldehyd, entstanden durch Oxydation von Methylalkohol, bewirkt eine Rotfärbung. Auf diese Weise lassen sich noch 4% Methylalkohol nachweisen. Ist der Gehalt an letzteren so groß, daß das Destillat nach Formaldehyd riecht, muß die Dest. in stärkerer Verd. ausgeführt werden. (Boll. Chim. Farm. 54. 738—39. [November 1914.] 30/12. 1915. Padua. Chem.-pharm. und toxikol. Inst. der Univ.) GRIMME.

J. Golse, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und des Benzaldehyds im Kirschwasser*. Das durch die Verordnung vom 18. Jan. 1907 eingeführte offizielle Verf. zur Best. der HCN und des Benzaldehyds im Kirschwasser liefert, wie Vf. eingehend darlegt, höchst ungenaue Resultate. Es wird zweckmäßig durch folgende Arbeitsweise ersetzt. In einen 500 ccm-Rundkolben bringt man 200 ccm Kirschwasser und 1 ccm Natronlauge und verschließt ersteren mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der einen bis auf den Boden des Kolbens herabreichenden Tropftrichter und eine Ableitungsröhre trägt, welche mit einem mindestens 1 m langen Kühler in Verb. steht. Man destilliert sehr langsam über freier Flamme 175 ccm ab und stellt dieses Destillat A) einstweilen beiseite. Hierauf

läßt man erkalten, legt einen 55 ccm-Kolben vor, welcher 5 ccm NH_3 enthält, läßt durch den Tropftrichter allmählich 50 ccm 10%ig. H_2SO_4 zulaufen und destilliert von neuem sehr langsam — Kühler taucht in das vorgelegte NH_3 ein — 50 ccm ab. (Destillat B.) Die 175 ccm Destillat A versetzt man mit 5 ccm des Phenylhydrazinreagens (s. u.), füllt mit W. auf 200 ccm auf, bringt die Fl. in einen 500 ccm-Rundkolben, destilliert langsam 75 ccm ab und vereinigt das Destillat, welches die der Bindung durch die Natronlauge entgangene HCN enthält, mit den 50 ccm Destillat B. Sodann fängt man weitere 50 ccm, bei Kirschwasser über 50% A. 60—75 ccm Destillat auf, ersetzt die freie Flamme durch ein Wasserbad, schließt die Destillationsröhre zur Vermeidung des Luftzutrittes durch ein Stück Gummischlauch mit Klemmschraube ab und erhitzt 1—2 Stdn., bis der Hydrason-Nd. sich zusammengeballt hat. Man läßt nunmehr erkalten, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit W. aus, löst ihn auf dem Filter durch 10 ccm absol. A. und 20 ccm Ä., dunstet die Filtrate in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet den Rückstand im Vakuum. Durch Multiplikation des Gewichtes mit 2,7 erhält man in mg die in 1 l Kirschwasser enthaltene Menge Benzaldehyd. Das die HCN enthaltende Destillat (s. o.) versetzt man schließlich mit 1 ccm 10%ig. KJ-Lsg. und titriert mit $\frac{1}{20}$ -n. AgNO_3 -Lsg. Die hierbei verbrauchten ccm der letzteren geben, mit 13,5 multipliziert, die in 1 l Kirschwasser enthaltene HCN-Menge in mg an.

Nach obiger Methode untersucht, lieferten 3 echte Proben Kirschwasser von 48,8, 50 und 50% Alkoholgehalt 23,6, 35,8, 17,6 mg HCN und 30,2, 37,3, 29,7 mg Benzaldehyd pro l, während 3 andere Proben mit 24,3, 8,1, 18,9 mg HCN und 108,0, 73,4, 52,9 mg Benzaldehyd pro l mehr oder weniger Kunstprodd. gewesen sein dürften. Als Grundlage zur Beurteilung eines Kirschwassers kann also nicht mehr die Ggw. oder Abwesenheit von Benzaldehyd, sondern nur der Gehalt an letzterem im Verhältnis zur vorhandenen HCN-Menge dienen. — Das oben genannte Phenylhydrazinreagens besteht aus einem Gemisch von 3 ccm Eg. mit 20 ccm einer Lsg. von 10 g Na-Acetat und 5 ccm Eg. in 100 ccm W., dem je 1 ccm Phenylhydrazin und Natriumdisulfit zugesetzt worden sind. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 44—56. 16/7. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Grazia Norzi, *Über eine Methode zum Nachweis des beginnenden Verderbens von Mehl*. Die Methode stützt sich auf die Beobachtung, daß das Verderben eine Zers. der Eiweißstoffe bedingt, und führt den Nachweis auf Grund der gebildeten Aminosäuren. Zur Ausführung werden 0,5 g Mehl 10—12 Stdn. in sterilem W. dialysiert. 5 ccm Dialysat werden in einem Reagenzglas mit 5 Tropfen einer 1%igen Ninhydrinlsg. gemischt und 2—3 Minuten gekocht. Je nach dem Grade der beginnenden Zers. entsteht eine mehr oder minder starke Violettfärbung. Kontrollvers. mit frischem, gesundem Mehl. Betreffs des reichhaltigen Kontrollmaterials sei auf das Original verwiesen. (Giorn. Farm. Chim. 64. 533—38. Dezember 1915.)

GRIMME.

Arthur Duncan Gardner und Hugh Maclean, *Eine Methode zur Blutzuckerbestimmung mit Bemerkungen über einige neuere Methoden*. Vff. geben eine Blutzuckerbestimmungsmethode an, die erlaubt, in 15—20 Minuten den Zuckergehalt von 2 ccm Blut zu bestimmen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Tatsache, daß, wenn man Blut mit wenig W. behandelt, und Hämolyse eintritt, es eine dicke Paste auf Zusatz von dialysiertem Eisen und Na_2SO_4 bildet. Der größere Teil der Fl. wird aus dieser Paste durch Eindrücken zwischen einem Filter und einem Baumwollstückchen in einen Trichter ausgepreßt, und in einem aliquoten Teil der Fl. wird dann der Zucker bestimmt. Nähere Einzelheiten siehe Original, ebenso

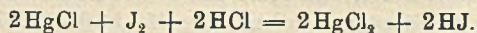
einige kritische Bemerkungen über andere Methoden. (Biochem. Journ. 8. 391—403. August 1914. [14/7.] ST. THOMAS' Hospital.)
FRANCK.

Isidoro Galeazzi, *Beitrag zur Kenntnis der Verfahren zum Nachweis der Wässerung von Wein*. Eingehende Unterss. von 431 italienischen Weinen berechtigten den Vf. zu folgenden Schlüssen: Die GAUTIERsche Summe ist ein ausgezeichnetes Reinheitskriterium, die HALPHENSche Regel trifft auf alle wirklichen Naturweine zu. Die Verhältnisse Asche : Extrakt und Glycerin : Alkohol erlauben keinen Schluß auf eine Wässerung. Der Wassergehalt naturreiner Weine schwankt zwischen 88 und 93%. Der Nachweis einer Wässerung durch die Nitratrk. nach LEONE ist nicht einwandfrei. (Giorn. Farm. Chim. 64. 481—88. November 1915.)
GRIMME.

S. Dezani, *Mikrosublimation bei der Drogenuntersuchung*. Literaturbericht über neuere Arbeiten über Mikrosublimation und ihre Anwendung auf die Drogenuntersuchung. Es handelt sich vor allem um die Arbeiten von BEHRENS, EMICH, ROSENTHALER, MITLACHER und TUNMANN. (Giorn. Farm. Chim. 64. 394—98. September 1915.)
GRIMME.

Ferdinand Blumenthal, *Bemerkungen zu einer Farbenreaktion in Harnproben bei Mucencarcinom*. Die von WELWART (Vgl. S. 773) mitgeteilte Rk. ist seit langem bekannt. E. SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 8. 417; C. 84. 742.) hat sie zuerst gefunden und als Indolreaktion beschrieben. Sie galt bisher als Hinweis auf das Vorhandensein von Melaninfarbstoffen. Bei der Nachprüfung in mehr als 60 verschiedenen Krebsfällen fiel die Rk. stets negativ aus. (Münch. med. Wchschr. 63. 530. 11/4. Berlin. Institut. f. Krebsforschung an der Univ.)
BORINSKI.

Otto Riesser, *Beiträge zur Frage der Ameisensäurebildung und -ausscheidung. I. Die Bestimmung der Ameisensäure in reinen Lösungen, sowie im Harn, nebst einem neuen Verfahren zur Titration des Kalomels*. Bei dem üblichen Verf. zur quantitativen Best. der Ameisensäure nach SCALA durch Reduktion von HgCl_2 wird die Menge des gebildeten HgCl in der Regel durch Wägung festgestellt. Eine Abkürzung des Verf., die besonders bei Serienbestimmungen sehr erwünscht ist, kann dadurch erreicht werden, daß man das Kalomel mittels Jod in saurer Lsg. bei Ggw. von überschüssigem KJ titriert nach der Gleichung:



Die Rk. verläuft in wenigen Sekunden bei gewöhnlicher Temp.

Da die Ggw. von überschüssigem HgCl_2 , sowie von Na-Acetat und NaCl, wie sie zur Bereitung der HgCl_2 -Mischung nach FRANZEN und GREVE (Journ. f. prakt. Ch. 80. 368; C. 1909. II. 1945) benötigt wird, die Rk. nicht beeinflußt, braucht man das Kalomel nicht zu filtrieren, sondern kann die Titration direkt in der Reaktionsfl. vornehmen.

Man verfährt daher folgendermaßen: Die Lsg. des ameisensauren Salzes wird in der üblichen Weise mit einer genügenden Menge der HgCl_2 -Mischung 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man, ohne erst zu filtrieren, 10 ccm 25%iger Salzsäure und je 4 g festes KJ auf jede 10 ccm der angewandten HgCl_2 -Mischung hinzu und läßt einen Überschuß $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung hinzuzießen. Man schwenkt den gut verschlossenen Kolben einige Male um, wobei das gesamte Kalomel in Lsg. geht, und titriert sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. zurück. Die Zahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gibt, mit 0,0023 multipliziert, die Menge der vorhandenen Ameisensäure in g.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Anwendung der NaCl-haltigen HgCl_2 -

Mischung von FRANZEN und GREVE notwendig ist, da nur unter diesen Bedingungen bei der Reduktion reines HgCl_2 gebildet wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die früher gebräuchliche Lösung (50 g HgCl_2 und 27,5 g Na-Acetat im Liter), die kein NaCl enthält, regelmäßig zur B. von metallischem Hg neben HgCl_2 führt, und zwar in wechselnder Menge. Diese äußerlich nicht wahrnehmbare Beimengung, die beim gravimetrischen Verf. keine wesentlichen Fehler verursachen kann, gibt naturgemäß bei der Titration grobe Abweichungen.

Die Verss. an reinen Lsgg. von Na-Formiat gaben, selbst bei Anwendung von nur 1,4 mg Ameisensäure, in allen Fällen exakte Resultate.

Die *Best. der Ameisensäure im Harn* muß nach dem von DAKIN, JANNEY und WAKEMAN (Journ. of biol. Chem. 14. 134; C. 1913. II. 179) angegebenen Verf. erfolgen, das eine sekundäre B. von Ameisensäure ausschließt, indem der Harn zuerst bei phosphorsaurer Rk. mit Ä. extrahiert wird, und die aus dem Ä. durch Soda entfernten Säuren der Wasserdampfdestillation unterworfen werden.

Die von DAKIN angewandte 12stündige Ä.-Extraktion vermag indessen aus dem angesäuerten Harn von Kaninchen die Ameisensäure nicht quantitativ zu entfernen. Nach Zusatz von Formiat konnten vom Vf. nur 84—91,6% wiedergefunden werden. Wenn man noch längeres Extrahieren zu vermeiden wünscht, muß man daher in einem mit Dauerrotation arbeitenden Extraktionsapparat arbeiten. Unter Verwendung des von EMBDEN u. LIND (ABDERHALDENS Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 8, S. 339) angegebenen rotierenden Extraktionsapparats konnte Vf. mittels 10stündiger Extraktion in 3 Verss. nach Zusatz von 0,0135, 0,00675 und 0,0137 g Ameisensäure als Na-Formiat 97,2, 95,5 und 100,0% wiederfinden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 355—66. 21/3. [15/2.] Königsberg/Pr. und Frankfurt/M. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Technische Chemie.

Giovanni Fiore, *Katalyse in der modernen chemischen Industrie*. Sammelreferat über neuere katalytische Verff. der chemischen Technik. (Boll. Chim. Farm. 54. 385—87. 15/6. 1915.)

GRIMME.

A. Kronstein, *Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation*. *Bicinusöl* ist nicht vollständig destillierbar. Die Dest. wird plötzlich unterbrochen, indem sich der Rückstand in einen gelatinösen Körper verwandelt, der bei weiterem Erhitzen zers. wird, ohne zu schmelzen. *Holzöl* läßt sich überhaupt nicht destillieren und geht beim Erhitzen in einen gelatinösen, schwer schmelzbaren Körper über. Die Erscheinungen beim Erhitzen von Holzöl gleichen den *mesomorphen Polymerisationsvorgängen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4150; C. 1903. I. 158.) Beim Erhitzen ohne Luftzutritt erleidet Holzöl eine Verdickung und geht dann in den gelatinösen Zustand über. Auch andere *fette Öle* machen beim Erhitzen unter Luftabschluß einen Verdickungsprozeß durch, ohne aber zu gerinnen. Holzöl verhält sich, im Lichte der mesomorphen Polymerisation betrachtet, wie ein reiner, polymerisationsfähiger Körper oder wie eine gerinnbare Mischung, während andere fette Öle sich beim Erhitzen wie nicht gerinnbare Mischungen aus polymerisationsfähigen und nichtpolymerisationsfähigen Substanzen verhalten. Um dem Holzöl keine Sonderstellung einzuräumen, nimmt Vf. an, daß auch andere fette Öle unter Umständen gelatinierbar gemacht werden können. Die fetten Öle werden daher als natürliche Mischungen mesomorph-polymerisationsfähiger Glycerinester und solcher, die nicht polymerisationsfähig sind, zusammengefaßt. Nicht gerinnbare fette Öle können, wenn ihr natürliches Mischungsverhältnis zugunsten des polymerisationsfähigen

Teiles geändert wird, gerinnbar gemacht werden. — *Experimentelles.* Die *Dest. trocknender Öle im Vakuum* beginnt bei 300° (Thermometer im Öl). Das Destillat wird teilweise fest und riecht nach Acrolein. Die *Dest.* ist zunächst ruhig; plötzlich beginnt das Öl zu schäumen, das Öl wird dicker und zähe. Plötzlich wächst die M. im Kolben empor, und wenn das Vakuum nicht sofort abgestellt wird, geht eine gelatineartige M. über. Die *Dest.* hört beim Eintritt dieser Erscheinung auf. Der Rückstand ist eine zähe, unl. M. und verhält sich wie Ricinusölgelatine. Destilliert man bei Wiederholung dieser Verss. etwa 5%, weniger ab, als für die Gelatinierung nötig ist, dann erhält man ein dickes, in Bzl. und Terpentinöl l. Öl. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr gerinnt dieses Öl unter denselben Erscheinungen wie Holzöl. — *Holzöl.* Gerinnung tritt nach 5–6minutenlangem Erhitzen im Vakuum auf 280° ein; das Öl erstarrt nach 2stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200°. Die Erstarrung beruht auf einer Polymerisation. Die Prodd. der mesomorphen Polymerisation lassen sich nicht gänzlich bis zur monomolekularen Form depolymerisieren; sie werden bei der Depolymerisation nur wieder l. Wird Holzöl nach Eintritt der Gelatinierung weiter erhitzt, so erfolgt eine zunehmende Erhärtung. Die Dopolymerisation gelang beim Holzöl auf folgendem Wege: Nach Eintritt der Gelatinierung läßt man das Prod. erkalten; bei darauffolgendem Erhitzen schm. die Gelatine und verwandelt sich in ein Dicköl, das nach Erkalten f. bleibt. Das Öl ist genau so gerinnungsfähig, wie es vor der ersten Erstarrung war. Der Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen. Das gleiche gilt für die Depolymerisation der Gelatinen der übrigen fetten Öle. — *Ricinusöl.* Erhitzt man Ricinusöl unter Luftabschluß, ohne es zu destillieren, auf 200°, so erfolgt keine Gelatinierung. Nach einmaliger *Dest.* von 400 g Ricinusöl im Vakuum, wobei 10, 20, 30 und zuletzt 40 g abdestilliert wurden, erhielt Vf. Dicköle, von denen die ersten 3 Proben auch nach 243stündigem Erhitzen auf 200° unter Luftabschluß f. blieben, während die Probe 4 nach 73 Stdn. erstarrte. Auch hier wurde bewiesen, daß die Gerinnung eine reine Polymerisationserscheinung ist. Andere fette Öle ergaben bei der *Dest.* unter gewöhnlichem Druck Öle, die nicht gerinnbar waren. Die durch Vakuumdest. erhaltenen Öle verhalten sich dagegen genau so, wie Ricinusöl. Die Vakuumdest. verläuft bei allen Ölen gleichmäßig. Die Destillate und Rückstände sind sehr ähnlich; letztere sind halbfeste Öle, die Rückstände sind zäh und gelatinös. Bei jedem Öl muß aber eine andere Menge abdest. werden, bis die *Dest.* durch die Gelatinierung aufhört (Destillationszahl). Die für die Öle charakteristischen Destillationszahlen sind nachstehend in Prozenten angegeben: *Holzöl* = 0%, *Leinöl* = 16,4%, *Perillaöl* = 18,5%, *Hanföl* = 20,5%, *Nußöl* = 24%, *Mohnöl* = 24,5%, *Sonnenblumenöl* = 25%, *Sojabohnenöl* = 25,4%, *Mandelöl* = 33%, *Ricinusöl* (gew. Druck) = 33,5%, *Cottonöl* = 33,6%, *Maisöl* = 35,5%, *Sesamol* = 42,5%, *Rüböl* = 35,6%, *Ricinusöl* (Vakuum) = 48%, *Erdnußöl* = 53%, *Olivenöl* = 54%. Ein Öl trocknet um so besser, je reicher es an polymerisationsfähigem Glycerinester ist. Künstlich gelang es dem Vf., Mischungen (von Holzöl mit anderen Ölen) herzustellen, welche, ohne *Dest.*, durch Erhitzen unter Luftabschluß ähnlich wie das Holzöl erstarren. (Näheres im Original.) Die Gerinnungsfähigkeit des Holzöles wird durch Zugabe von anderen Ölen verzögert. — Aus den Verss. ergibt sich, daß die *Fähigkeit der Öle zu trocknen*, im direkten Zusammenhang mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temp. steht. Es wäre deshalb anzunehmen, daß die Prodd. des Trockenprozesses verschiedener Öle sich durch manche Eigenschaften unterscheiden müßten, je nachdem das Öl mehr oder weniger gerinnungsfähig ist. Am deutlichsten zeigt sich dieser Unterschied im Verh. der Trocknungsprodd. gegenüber Alkalien (vgl. DRP. 170788): In die alkal. Fl. werden 2 Elektroden eingetaucht, von denen die eine mit dem auf Papier hergestellten Anstrich des zu untersuchenden Öles von der Fl. getrennt und so lange

isoliert ist, als der Anstrich die Fl. hindert, das Papier zu durchdringen. Sobald der Anstrich zerstört ist, wird der Stromkreis geschlossen. Gegenüber 1% NaOH ergaben Leinölanstriche eine Widerstandsfähigkeit von 1 Min. und 2 Sek., die des Holzöles haben eine Widerstandsfähigkeit von 15 Stdn. u. 15 Min. Bei Mischungen zwischen Holzöl und Leinöl wächst die Alkalibeständigkeit im Verhältnis zur Zeit, in der die Gerinnung beim Erhitzen unter Luftabschluß erfolgt. Ricinusöl und Holzöl nehmen somit keine Sonderstellung unter den Ölen ein; alle fetten Öle sind natürliche Mischungen polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Glycerinester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 722—32. 8/4. [25/2.]) SCHÖNFELD.

J. F. Briggs, *Einige Ursachen von Schäden, die beim Bleichen von Leinen- und Baumwollwaren entstehen*. Vf. bespricht zusammenfassend die Schäden, die beim Kochen und bei der Einw. der Bleichflüssigkeiten und von SS. entstehen können, die Ursachen, die hierfür in Frage kommen, und die Verff., die zur Erkennung solcher beschädigter Waren und der Art der Schäden dienen können. Zunächst ist festzustellen, ob der Schaden auf rein örtlichen Verhältnissen beruht oder mehr oder weniger allgemein auf die jeweils verwendeten Verff. zurückzuführen ist. Wichtig ist auch, ob die Ware nach dem Bleichen noch eine Wäsche durchgemacht hat, da hierbei dieselben Chemikalien, wie beim Bleichen (Hypochlorite, Peroxyde), verwendet werden. Die Schäden, die beim Bleichen auf chemische Ursachen zurückzuführen sind, können eingeteilt werden in solche, die beim Kochen, beim Behandeln mit den Bleichflüssigkeiten und infolge Einw. von SS. entstehen. Der Nachweis von bei zu starkem Bleichen entstandener Oxycellulose kann qualitativ durch Reduktion von FEHLINGScher Lag., B. eines goldgelben Auszuges beim Kochen mit 5%ig. NaOH und Übergang der Farbe der Fl. in Braungelb, und in der vermehrten Affinität für basische Farbstoffe, z. B. Methylenblau, erfolgen. Indes muß bei der Beurteilung auf Grund dieser Rkk. mit Vorsicht verfahren werden, da sie auch mit den nichtcelluloseartigen Bestandteilen der Fasern nach dem Behandeln mit Bleichflüssigkeit eintreten können. Auf die vorliegende Literatur (Vf. Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 397; C. 1911. I. 1725; HIGGINS, Journ. Chem. Soc. London 99. 858 und Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1296; C. 1911. II. 236 und 1912. I. 692; LESTER, S. 188) wird bestätigend bezug genommen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 78—80. 31/1. 1916. [15/12.* 1915.]) RÜHLE.

Alex. Naumann, *Versuchsergebnisse der trockenen Destillation einer Braunkohle bei verschiedenen Temperaturen*. (Nach Versuchen von Wilhelm Weber.) Eine Tabelle gibt die verschiedenen Ausbeuten an Destillationserzeugnissen bei verschiedenen Temp. Die Destillate, Teer und Heizgas, sowie der rückständige Koks fallen bei verschiedenen Destillationstemp. in ihrer Zus. und ihren Eigenschaften, sowie bezüglich Verbrennungswärme und Heizwert verschieden aus. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 109—12. 1/3. 1916. [18/10. 1915.] Berlin. Hauptversamml. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft; Gießen. Südanlage.) BYK.

H. L. Kropf, *Über Gaswasser von vertikalen Retorten*. Vf. hat das Gaswasser aus Vertikalöfen auf seine Bestandteile untersucht. An Hand der Analysenergebnisse werden die Unterschiede vom Gaswasser aus horizontalen Retorten besprochen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 158. 11/3. Amsterdam.) PFLÜCKE.

M. Bamberger, *Über Explosionen, Schießmittel und Sprengstoffe*. Vortrag, gehalten am 3. Februar 1915 im Verein zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien. (Vorträge des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftl. Kenntnisse in Wien. Jhrg. 55. Heft 14. Sep. vom Vf.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 291847 vom 25/10. 1914. [12/5. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 291348; C. 1916. I. 862.)

Emil Weymar, Mühlhausen i. Th., *Verfahren zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier, in Flaschen*. Zur Abkühlung des Apparatraumes nach beendeter Pasteurisation wird durch den Dampf Außenluft in den Pasteurisiererraum gesaugt.

Kl. 8n. Nr. 291802 vom 3/8. 1915. [9/5. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Neuerung beim Druck von Textilstoffen*. Es werden Lsgg. von *Acidylcellulosen*, welche Borsäure enthalten, als Verdickungs-, bezw. Fixierungsmittel verwendet.

Kl. 12c. Nr. 291780 vom 12/5. 1914. [10/5. 1916].

Carl Postranecky, Dresden, *Verfahren und Vorrichtung zum Aufbereiten geklumpter Pflanzendrogen u. dgl.* Es wird das in einen umspülbar angeordneten perforierten Behälter eingebrachte Gut im Vakuum dem Angriff von feuchtem, ungespanntem Wasserdampf (Wrasen) ausgesetzt, welcher den Verband aufschließt und eine durchgehende Lockerung der Einzelpflanzen, bezw. Blätter herbeiführt.

Kl. 12g. Nr. 291782 vom 13/7. 1913. [9/5. 1916.]

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren, um die bei thermochemischen Reaktionen in geschlossenen Räumen auftretenden brennbaren Gase als Heizmittel für den Prozeß selbst auszunutzen*. Man bringt für die Heizung der zu reduzierenden Verb. die bei den Rkk. auftretenden und eventuell zu deren Beschleunigung zugeführten indifferenten Gase in der den geschlossenen Raum umgebenden Kontaktglühmasse zur flammenlosen Verbrennung. In der Patentschrift ist die Reduktion von *Bariumcarbonat* unter Zufuhr von Wasserstoff, Leuchtgas usw. bei 900° beschrieben.

Kl. 12i. Nr. 291775 vom 27/5. 1914. [9/5. 1916].

Carl Still, Recklinghausen, *Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure aus der Teeröl- oder Erdölretinigung*. Die Abfallsäure wird einem mit gespanntem Wasserdampf betriebenen Strahlgebläse zugeleitet und in diesem mit dem Dampfstrom innig gemischt.

Kl. 12i. Nr. 291792 vom 10/10. 1913. [9/5. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung einer Kontaktsubstanz zur Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid*. Man erreicht mit der *Vanadinsäure* eine Wirksamkeit, die derjenigen des Platins gleich- oder nahekommt, wenn man sie in Ggw. von Trägern, die sich in äußerst feiner Verteilung befinden, anwendet. Ein solcher Träger ist z. B. feingepulverter Bimsstein, dessen Teilchen zweckmäßig einen Durchmesser von höchstens etwa 20 μ besitzen. Die Vanadinsäure kann auf solchen Trägern aus geeigneten Lsgg. oder Verb. für sich oder zusammen mit anderen, eventuell gleichfalls katalytisch wirkenden Stoffen niedergeschlagen oder einfach mit ihnen gemischt sein, worauf gegebenenfalls das Gemisch mit oder ohne Zusatz von Mitteln, welche eine Verkittung befördern, noch besonders geformt wird.