Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 26. 30. Dezember.

Apparate.

Fritz Friedrichs, *Filtriertrichter.* Beschreibung von zwei doppelwandigen, zum Ersatz der Heißwassertrichter bestimmten Glastrichtern. Der eine hat Zu- u. Abflußröhre zur Einführung von w. W. oder h. Dämpfen, der andere ist innen versilbert u. evakuiert u. besitzt einen ebenfalls versilberten u. evakuierten Deckel. Zu beziehen von GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i. Thür. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2319. 6/11. [17/10.].) HÖHN.

Gustav Müller, *Neue Bürettenklemme für absolut senkrechte Aufhängung von Büretten und ihre Anwendung für Wandarmstative.* Die die Büretten haltenden Bügel lassen sich sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Ebene bewegen und drehen, so daß die Büretten bei beliebiger Stellung des Stabs senkrecht einstellbar sind. Mittels eines Loches in der Stativplatte läßt sich die Apparatur zwecks Platzersparnis an der Wand befestigen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2318—19. 6/11. [15/10.] Ilmenau.) HÖHN.

Wassermann, *Sicherheitspipette.* Die *Pipette* soll zum *Hochsaugen bakterieller oder steriler Fll.* (auch Sera) dienen. Sie hat oben eine Glashülse, welche durch ein Schlauchstück dicht, aber gleitend auf der Pipette befestigt ist und außerdem eine seitliche Capillaröffnung trägt. Zum Ansaugen verschließt man die Capillaröffnung mit dem Finger und schiebt die Glashülse so weit nach oben, bis der Flüssigkeitsspiegel die gewünschte Höhe hat. Durch Freigabe der Capillaröffnung kommt die Fl. zum Ausfließen. Um den letzten Tropfen auszublasen, wird die Capillaröffnung verschlossen und die Hülse nach abwärts geschoben. Bei der Capillaröffnung kann ein Wattefilter angeordnet werden, um die Fl. in der Pipette nur mit steriler Luft in Berührung zu bringen. — Gesetzlich geschützt. — Zu beziehen von F. u. M. LAUTENSCHLÄGER, Frankfurt a. M., München, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 534. 15/11.) BLOCH.

Hurmuzescu, *Elektrometer und Elektroskop mit Kompensation.* Die Apparate, deren Konstruktion im Original einzusehen ist, beruhen darauf, daß nicht der Ausschlagswinkel direkt abgelesen wird, sondern daß dessen Wert durch eine symmetrische und lineare Änderung der Kapazität des Instrumentes mit Hilfe einer mit Ablesung versehenen Mikrometerschraube auf den Anfangswert zurückgebracht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 788—91. [2/11.]; Le Radium **5**. 331—32. 31/10. Jassy. Lab. de physique de l'Univ.) LÖB.

F. Piola, *Der Wehneltunterbrecher mit Wechselstrom.* Der Vf. resümiert, wenn man vom rein Physikalischen absieht: Der Wehneltunterbrecher funktioniert auch mit Wechselstrom gut und in beiden Perioden gleich, wenn man die geeignete Versuchsanordnung benutzt. Dabei entsteht, wie bei der Benutzung von Gleich-

strom, eine Erhöhung des Potentials an den Enden des App. Bei beiden Arten von Strom wird der Strom im App. niemals vollständig unterbrochen, so daß der Name nicht ganz zu Recht besteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 316—24. 4/10.*) W. A. ROTH-Greifswald.

George M. Minchin, *Selen-Aluminium-Brücken.* Zwecks Messung der Stärke der Strahlung in verschiedenen Teilen des Spektrums eines Sternes wurde eine außerordentlich dünne Selen-Aluminium-Brücke konstruiert u. die Einw. von Licht verschiedener Farbe und verschiedener Intensität auf die Leitfähigkeit des *Selens* untersucht. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 9—21. 30/7. Oxford. Elektr. Lab.) HENLE.

L. H. Walter, *Ein Tantaldetektor und seine Anwendung bei drahtloser Telegraphie und Telephonie.* Es werden zwei Formen eines Detektors beschrieben, welcher so eingerichtet ist, daß eine Tantalspitze eben die Oberfläche einer Hg-Schicht berührt. Die eine der beschriebenen Formen ist transportabel, indem das Ganze in einer Glasglocke hermetisch eingeschlossen ist; die andere Form eignet sich für solche Fälle, in denen der Detektor mechanischen Erschütterungen während des Empfanges der Botschaft ausgesetzt ist. Der Detektor ist durch große Haltbarkeit sowie dadurch ausgezeichnet, daß er spontan in den empfindlichen Zustand zurückkehrt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 1—8. 30/7.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gilbert Newton Lewis, *Eine Revision der Grundgesetze der Materie und Energie.* Die neueren Erfahrungen über Elektronen und Strahlungen sind mit den Grundgleichungen der NEWTONschen Mechanik nicht vereinbar. Der Vf. stellt das Axiom auf, daß die Energie und die Trägheit eines Strahlenbündels einer mit Lichtgeschwindigkeit sich bewegenden M. zuzuschreiben ist. Daraus folgt, daß die M. irgend eines Körpers von seinem Energiegehalt, also auch von seiner Geschwindigkeit abhängt. Mit Hilfe des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, der M. und der Bewegungsgröße werden die Grundgleichungen eines neuen Systems der Mechanik angeleitet. Diese stehen mit den Beobachtungen KAUFMANNS über die scheinbare Veränderung der M. des Elektrons bei zunehmender Geschwindigkeit im Einklang. (Philos. Magazine [6] **16**. 705—17. November. [14/5.] Research Lab. Physical Chem., Mass. Inst. of Technology.) SACKUR.

H. Landolt, *Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.* Dritte Mitteilung. (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 581—614. — C. **1908**. I. 1442.) BLOCH.

G. D. Hinrichs, *Über die Bestimmung des Atomgewichts der einfachen Schweresubstanz, des Pantogens.* Aus der Zahlenbeziehung, daß das At.-Gew. des H (auf O = 16 bezogen) ist:

$$H = \frac{16}{16 - {}^1/_8} = \frac{128}{128 - 1} = 1{,}00787 \text{ oder } H = \frac{128 + 1}{128} = 1{,}00781$$

und aus anderen zwischen den At.-Geww. der Elemente bestehenden ähnlichen Zahlenverhältnissen schließt Vf., daß das Atomgewicht des Pantogens gleich $\frac{1}{128} = 0{,}007813$ ist. Danach ist das wahre At.-Gew. von H bezogen auf O = 16

genau 1. Setzt man das At.-Gew. des Pantogens 1, so ist also H = 128 + 1 u. weiter O = 16 × 128 = 2048 = 2^{11}; C = 12 × 128 = 1536 = 3 × 2^9; A. = 4 × 128 = 512 = 2^9. Weitere Beziehungen und Berechnungen sind im Original einzusehen. (C. r. d. l'Acad. des seiences **147**. 797—800. [2/11.*].) LÖB.

J. J. **Van Laar**, *Über Reaktionsgeschwindigkeiten.* Vf. setzt an die Stelle der bisherigen Theorie, welche die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit als das Mittel aus zwei Geschwindigkeiten entgegengesetzter Rkk. betrachtet, eine thermodynamische Theorie, die nur eine totale Reaktionsgeschwindigkeit kennt. Genau so wie es bei der Diffusion nur darauf ankommt, zu wissen, um welchen Betrag das molekulare Potential μ pro Längeneinheit abnimmt, wenn man die Intensität μ der Diffusionsgeschwindigkeit erfahren will, so kommt es bei der Rk. nur darauf an, zu wissen, um welchen Betrag das totale Potential abnimmt, wenn 1 g-Äquivalent des ersten Systems in 1 g-Äquivalent des zweiten Systems übergeht. Für die Reaktionsgeschwindigkeit kann folgende Gleichung geschrieben werden:

$$s = \frac{dx}{dt} = h(\mu_1 - \mu_2) \cdot c_1.$$

Darin ist die Konstante h eine Temperaturfunktion und von der inneren Reibung des Mediums abhängig, der Unterschied $\mu_1 - \mu_2$ der molekularen thermodynamischen Potentiale des ersten und des zweiten Systems ist außer von der Temp. auch noch von den Konzentrationen beider Systeme abhängig. c_1 ist die Menge des z. B. in 1 l anwesenden sich umsetzenden Systems.

Die Theorie wird abgeleitet u. eingehend begründet, für die unendlich große Anfangsgeschwindigkeit wird eine kinetische Erklärung gegeben, der Temperatureinfluß wird eingehend behandelt, es wird darauf hingewiesen, daß die entwickelte Theorie Analoga auch in der Theorie der Wärmeleitung, der elektrischen Stromleitung, der Strömungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten etc. hat, der Einfluß des Mediums, die Bedeutung der Gegenwart freier Atome, der Einfluß der Wände findet seine Besprechung, die von TRAUTZ und VOLKMANN (S. 1554) gemachte Beobachtung eines bei der Verseifung der Ester durch wss. Alkalien bisweilen auftretenden Maximums im Temperaturkoeffizient $(K_t + 10) : K_t$ und die von ihnen gefundene ungewöhnlich große Anfangsgeschwindigkeit beim Methylacetat wird thermodynamisch erklärt, zum Schluß aber werden noch die Differentialgleichungen für den Anfangszustand integriert. (Chemisch Weekblad **5**. 698—705. 12/9. [24/8.] 747—64. 3/10. [17/9.] Hilversum.) LEIMBACH.

K. **Jabłczyński**, *Beziehung zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Zwischen der Lösungsgeschwindigkeit fester Stoffe k und der Rührgeschwindigkeit n wurde folgende empirische Beziehung: $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^x$ festgestellt, in welcher x eine Konstante bedeutet. SACKUR, E. BRUNNER, L. BRUNNER und TOLLOCZKO hatten für x Werte zwischen 0,425 u. 0,91 gefunden. Aus diesem letzten Werte 0,91 schlossen BRUNNER u. TOLLOCZKO auf eine direkte Proportionalität zwischen Auflösungs- und Rührgeschwindigkeit. Zur Prüfung der Gültigkeit dieses Schlusses hatte Vf. die *Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors in Salzsäure*, die *Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Salzsäure* u. die *Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds am Platinblech* von neuem bestimmt, wobei der Gleichartigkeit der Versuchsbedingungen die größte Sorgfalt zugewandt wurde. Unter diesen Umständen hatte Vf. für die drei genannten Rkk. folgende Durchschnittswerte von x gefunden: 0,93, 0,55 und 0,28. Hieraus schließt er, daß nur beim Auflösen glatter, fester Stoffe, wie Marmor in Salzsäure, die

Reaktionskonstante der Tourenzahl einfach proportional ist. Für nicht glatte Flächen wie platiniertes Platinblech oder angeätzte Zinkplatten, nimmt die Reaktionskonstante langsamer als die Tourenzahl zu, und zwar um so langsamer, je rauher die Oberfläche ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 620—31. 15/11. [Juli.*] Fribourg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Hermann Schottky, *Studien zur Thermodynamik der krystallwasserhaltigen Salze.* Es konnte aus der Literatur nachgewiesen werden, daß die Differenz $Q - A$ zwischen den Änderungen der gesamten und der freien Energie bei der Bindung des Krystallwassers in Gestalt von Eis in der Mehrzahl der Fälle noch bei Zimmertemp. klein ist, ganz im Sinne des NERNSTschen Wärmetheorems. Eine größere Differenz $Q - A$ konnte in zwei herausgegriffenen Fällen ($CuSO_4 \cdot 0-1$ aq und $BaCl_2 \cdot 1-2$ aq) durch Berichtigung der vorliegenden Daten auf eine nach dem Theorem wahrscheinlichere Größe zurückgeführt werden.

Eine sich aus dem NERNSTschen Theorem ergebende sehr einfache Beziehung zwischen freier und gesamter Energie, erhalten unter der Voraussetzung, daß die Molekularwärmen sich linear mit der Temp. ändern, erwies sich durch die vorliegenden Daten annähernd bestätigt. Sie wurde ferner auf Grund eigener Messungen von Molekularwärmen, Hydratationswärmen und Dampfspannungen an vier neuen Beispielen geprüft und erwies sich qualitativ richtig in allen vier Fällen, insofern als das Vorzeichen von $Q - A$ mit dem Vorzeichen der Differenz $C - C'$, gebildet aus den Molekularwärmen des Eises und des Krystallwassers, stets übereinstimmte. In quantitativer Beziehung erwies sie sich zweimal, für $CuSO_4 \cdot 0-1$ aq und $BaCl_2 \cdot 0-1$ aq, innerhalb der Beobachtungsfehler exakt bestätigt, nachdem für das erste Beispiel der Wert von A, für das zweite sowohl der Wert von A, als der von Q gegenüber früheren Angaben berichtigt worden war. Bei den anderen beiden Beispielen, $K_4FeCy_6 \cdot 0-3$ aq und $BaCl_2 \cdot 1-2$ aq, zeigte sich eine nur annähernde Gültigkeit der Formeln: $Q = Q_0 + \beta T^2$ und $A = Q_0 - \beta T^2$. Der Wert von Q erfuhr in beiden Fällen eine Berichtigung, wodurch wenigstens im letztgenannten Falle das Ergebnis ein für die Theorie wesentlich günstigeres wurde. Beim Ferrocyankalium konnte eine abnorm hohe Wärmekapazität des Krystallwassers festgestellt werden. Es wird durch Messung der Molekularwärmen bei tieferen Tempp. zu entscheiden sein, ob, wie vermutet, die nur angenäherte Gültigkeit der eben mitgeteilten Formeln in den letztgenannten beiden Fällen auf einen ungewöhnlichen Verlauf der Molekularwärmen zurückzuführen ist.

Die Messung der Dissoziationsspannungen fester Hydrate erwies sich als recht subtil. Die mehr oder weniger langsame Einstellung der Maximalspannung hängt von der Beschaffenheit der Verwitterungsoberfläche ab.

In einem Nachtrag beschäftigt sich Vf. mit einer Arbeit von JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 330), in der aus den Dampfdrucken von Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien und alkal. Erden auf 2 Wegen eine Tabelle der Dissoziationswärmen berechnet wird, einmal mit Hilfe der Formel: $Q = 4{,}57 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}$, die, mit den calorimetrischen verglichen, gut stimmende Werte, und das andere Mal mit der Näherungsformel von NERNST: $Q = 4{,}57\, T\,(1{,}75 \log T + 3{,}7 - \log p)$ die schlecht stimmenden Werte liefert. Vf. beanstandet die Arbeit JOHNSTONS nach ihrer theoretischen und experimentellen Seite. (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 415—48. 23/10. [25/7.].) LEIMBACH.

A. Bogojawlenski und **N. Winogradow**, *Über das Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven flüssiger Krystalle und ihrer Mischungen.* Zweite Mitteilung. (Fortsetzung von Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 433; C. **1908**. I. 86.) In ihrer ersten

Mitteilung hatten Vff. die Voraussetzung gemacht, daß die krystallinisch-fl. Modifikationen sowohl über als auch unter dem Schmelzpunkte existieren können, und daß für viele Substanzen die Existenz einer krystallinisch-fl Modifikation in latentem Zustande (monotrop-kr.-fl) kann angenommen werden. Zur weiteren Begründung dieser Voraussetzung hatten Vff. neue Verss. über die Erstarrungs- u. Klärungskurven binärer Gemische verschiedener Derivate des *p-Azophenols* und *p-Azoxyphenols* angestellt, aus denen sich folgende Klärungpunkte (Klr.) ergeben haben:

Derivate des p-Azophenols.	F.	Klr.
Azoanisol	164,0°	(108,0°)
Azophenetol	160,2°	156,1°
n-Dipropylazophenol . .	146,1°	112,0°
n-Propyläthylazophenol .	144,2°	139,6°
Methyläthylazophenol . .	134,5°	132,2°
n-Propylmethylazophenol	113,1°	110,0°

Derivate des p-Azoxyphenols.	F.	Klr.
Azoxyphenetol	136,9°	167,5°
Azoxyanisol	117,4°	134,4°
n-Dipropylazoxyphenol .	116,0°	122,0°
Azoxyanisolphenetol . .	93,5°	149,6°.

Demnach zeigen alle untersuchten Azoverbb. Klärungspunkte, welche unterhalb ihrer FF. liegen, d. h. sie gehören zu monotrop-krystallinisch-fl. Substanzen. Dagegen weisen alle bekannten Azoxyverbb. Klärungspunkte auf, die oberhalb ihrer FF. liegen, d. h. sie stellen enantiotrop-krystallinisch-fl. Substanzen dar. — Im ganzen hatten Vff. für neun binäre Systeme deren Klärungskurven und teilweise auch deren Erstarungskurven bestimmt, nämlich:

I. *p-Azophenetol* + *p-Azoanisolphenetol* (Fig. 62). Die FF. der Gemische dieser Substanzen liegen auf der kontinuierlichen Kurve *A B C*, woraus folgt, daß beide

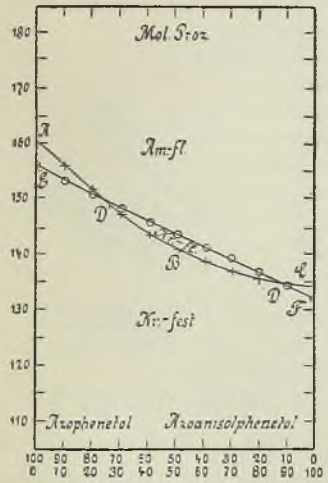


Fig. 62.

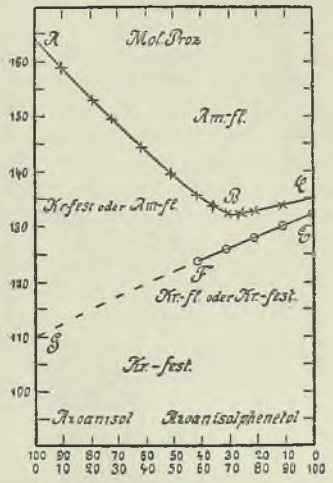


Fig. 63.

Substanzen eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden. Die Klärungspunkte liegen auf der Geraden *E F*, die in ihrer ganzen Ausdehnung durch Unterkühlung des Schmelzflusses realisiert wurde. Beide Kurven schneiden sich in zwei Punkten *D* und *D'*, so daß der unmittelbare Übergang: krystallinisch-fest ⇌ krystallinisch-fl. ⇌ amorph-fl. nur für Gemische mit 25—90% Azoanisolphenetol möglich ist. Die gegenseitige Lage der beiden Kurven zeigt die Möglichkeit

der B. krystallinisch-fl. Mischungen aus Substanzen, die für sich allein keine stabilen, krystallinisch-fl. Phasen aufweisen, d. h. einfach zu amorphen Fll. schmelzen.

II. *p-Äthylpropylazophenol* + *p-Methylpropylazophenol* zeigen ähnliche Verhältnisse wie das vorherige System. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ebenfalls auf das Zustandekommen einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen. Die Klärungskurve verläuft geradlinig und schneidet die Erstarrungskurve ebenfalls in zwei Punkten. Auch in diesem Falle bilden zwei monotrope Substanzen Gemische, die in einem beschränkten Konzentrationsintervall enantiotrop sind.

III. *p-Azoanisol* + *p-Azoanisolphenetol* (F. 63). Die Erstarrungskurve dieses Systems besteht aus zwei sich schneidenden Zweigen *A B* und *B C*. Ihr Schnittpunkt *B* scheint einen eutektischen Punkt zu bilden, da die spezifischen Wärmen der genannten Gemische in der Nähe von 130° ein rasches Anwachsen aufweisen, was durch teilweise Schmelzung der eutektischen Mischung bedingt wäre. Die Klärungskurve *E F G* (nur im Teil *E F* realisiert) liegt in ihrer ganzen Ausdehnung unterhalb der Errstarrungskurve.

IV. *p-Azophenetol* + *p-Dipropylazophenol* weisen analoge Verhältnisse auf wie das vorherige System. Ihre Erstarrungskurve besteht aus zwei sich gegenseitig schneidenden Teilen, deren Schnittpunkt entweder einem Eutektikum oder einem Minimum der isomorphen Erstarrungskurve entspricht. Die Klärungskure liegt ebenfalls in ihrer ganzen Ausdehnung unterhalb der Erstarrungskurve, also im Unterkühlungsgebiete des amorph-fl. Schmelzflusses.

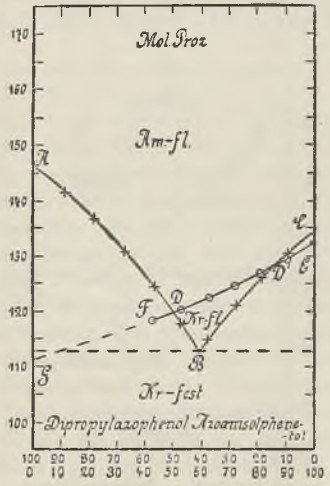


Fig. 64.

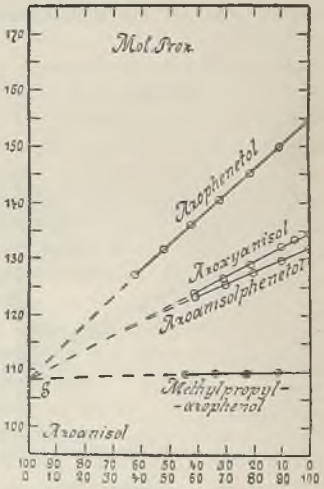


Fig. 65.

V. *p-Azoanisolphenetol* + *p-Dipropylazophenol* (Fig. 64). Die Erstarrungskurve besteht aus zwei Ästen *A B* und *B C*, die sich in dem Eutektikum *B* schneiden. Die Klärungskurve *E F G* verläuft geradlinig und schneidet die Erstarrungskurve in den Punkten *D* und *D'*, so daß in dem Gebiete *D B D'* die enantiotrope krystallinisch-fl. Phase auftritt.

VI. *p-Azoanisolphenetol* + *Azoxyanisol* zeigen analoge Verhältnisse wie das vorherige System. Das Erstarrungsdiagramm besteht ebenfalls aus zwei Kurven die sich im Eutektikum schneiden. Die Klärungskurve weicht etwas von einer Geraden ab und schneidet die Erstarrungskurve nur in einem einzigen Punkte.

VII. *p-Azoxyphenetol + p-Azoanisolphenetol.* Beide Kurven dieser Gemische verlaufen ähnlich wie diejenigen des Systems VI. Nur die Klärungskurve ist genau geradlinig. Im allgemeinen nähern sich die Klärungskurven binärer Gemische um so mehr einer Geraden, je mehr die Klärungspunkte der beiden Komponenten voneinander entfernt sind. Hieraus folgt, daß krystallinisch-fl. Phasen verschiedener Substanzen miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind.

VIII. *p-Methylpropylazophenol + p-Azoanisol* u. IX. *p-Methylpropylazophenol + p-Dipropylazophenol.* Für diese beiden Systeme hatten Vff. nur die Klärungskurven ermittelt, die einen geradlinigen Verlauf zeigten.

Die von den Vff. festgestellte Tatsache, daß die Klärungkurven binärer Gemische einen geradlinigen Verlauf aufweisen, wobei deren Richtung ausschließlich durch die Lage der Klärungspunkte der beiden Komponenten bedingt wird, gibt die Möglichkeit, mittels einer beliebigen Substanz mit genau bekanntem Klärungspunkt das Aufsuchen u. die Best. unbekannter latenter krystallinisch fl. Modifikationen anderer Substanzen auszuführen. Eine Illustration hiervon stellt Fig. 65 dar, in welcher vier Klärungskurven in dem latenten Klärungspunkte *G* (108°) des Azoanisols zusammentreffen. (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 229—42. 1/10. [Juni.] Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

A. Bogojawlenski und **N. Winogradow**, *Über die spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen.* BATTELLI und MARTINETTI (Atti d. R. Acc. di Torino **20**. 21) haben gefunden, daß das REGNAULT-NEUMANNsche Gesetz auch für spezifische Wärmen von Mischungen aus nichtmetallischen Substanzen seine Gültigkeit behält. Die Schmelzwärmen solcher Gemische fanden sie aber stets kleiner, als nach der Mischungsregel berechnete, wobei die Abweichungen über ein Maximum gingen. Da aber diese Abweichungen nur für Substanzen konstatiert wurden, welche eutektische Mischungen bilden, und isomorphe Gemische in dieser Richtung gar nicht studiert waren, so versuchten Vff., obige Lücke auszufüllen. Als Versuchsmaterial wählten sie die Mischungen von *m-Chlornitrobenzol + m-Bromnitrobenzol*, *α-Monochlorzimtaldehyd + α-Monobromzimtaldehyd*, ferner von *Azobenzol + Dibenzyl*, deren Erstarrungskurven kontinuierlich verlaufen, was auf B. einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen hindeutet. Mittels des Quecksilbercalorimeters bestimmte spezifische Wärmen der festen und fl. Mischungen dieser Substanzen folgten ziemlich genau dem REGNAULT-NEUMANNschen Gesetz. Auch die Schmelzwärmen der Gemische ließen sich nach der Mischungsregel um so genauer berechnen, je mehr die Erstarrungskurven sich einer Geraden näherten. Die größten Abweichungen von der Mischungsregel wurden für das letzte System: Azobenzol + Dibenzyl beobachtet, deren Erstarrungskurve ein Minimum aufweist. Die von Vff. bestimmten spezifischen Wärmen (*C*) und Schmelzwärmen (ϱ) der genannten reinen Substanzen bringt folgende Tabelle:

m-Chlornitrobenzol:	F. 44,4°;	$C_{0-32}°$ (fest) 0,224;	$C_{20-85}°$ (fl.) 0,335;	ϱ 32,36
m-Bromnitrobenzol:	F. 53,9°;	$C_{0-21}°$ (fest) 0,183;	$C_{20-80}°$ (fl.) 0,265;	ϱ 26,37
α-Chlorzimtaldehyd:	F. 32,1°;	$C_{0-16}°$ (fest) 0,295;	$C_{20-50}°$ (fl.) 0,395;	ϱ 23 00
α-Bromzimtaldehyd:	F. 70,5°;	$C_{0-17}°$ (fest) 0,225;	$C_{19-59}°$ (fl.) 0,312;	ϱ 26,42
Azobenzol:	F. 68,0°;	$C_{13-40}°$ (fest) 0,335;	$C_{68-99}°$ (fl.) 0,412;	δ 26 55
Dibenzyl:	F. 51,8°;	$C_{15-40}°$ (fest) 0,365;	$C_{52-98}°$ (fl.) 0,442;	ϱ 30,36.

(Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 251—54. 1/10. [Juni.] Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

H. L. Callendar, *Über Dampfdruck und osmotischen Druck konzentrierter Lösungen.* Man kann sich ein Bild von der Änderung des Dampfdruckes mit dem

hydrostatischen Druck machen, wenn man sich die Fl. in einem Siebrohr enthalten denkt, durch dessen Löcher nur der Dampf hindurch kann. Ist das Rohr rings von Dampf umgeben, so resultiert leicht die bekannte Gleichung: $v\,dp = V\,dP$, wo V und v die spezifischen Volumina von Fl. u. Dampf bei den Drucken P, bezw. p sind. Das Gleiche gilt, wenn man die Fl. durch eine Lsg. ersetzt. Alsdann stellt die übliche halbdurchlässige Wand ein nur für den Dampf durchdringbares Sieb vor. So werden die Erscheinungen der Osmose physikalisch einfacher. Mit Hilfe eines solchen Dampfsiebkolbens wird gezeigt, daß der Dampfdruck von Lsg. und Lösungsmittel, wenn sie durch eine halbdurchlässige Membran im Gleichgewicht stehen, unter beliebigen hydrostatischen Drucken die gleichen sind. Die vom Vf. benutzten Kreisprozesse mit ihren Formeln lassen sich nicht kurz wiedergeben. Die Konzentration in einer senkrechten Säule einer Lsg. kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen gleichförmig sein, wenn sich die Lsg. in allen Höhen mit dem Dampf im Gleichgewicht befindet. Nur wenn die Geschwindigkeit der Volumenverminderung der Lsg. bei einem Druck P pro Masseneinheit weggegangenen Lösungsmittels gleich dem spezifischen Volumen des Dampfes beim Druck P ist, ist die Konzentration der Lsg. eine gleichförmige. Die Formeln anderer Autoren werden diskutiert und die Änderung der Konzentration in einer senkrechten Säule von Rohrzuckerlsg. bei 0° berechnet. — Die Vorgänge in einer osmotischen Cellularsäule werden betrachtet.

Die Methode des osmotischen Kreisstroms (durch die im Dampfsieb befindliche Fl. und den außen befindlichen Dampf hindurch) hat vor den üblichen isothermen Kreisprozessen große Vorteile. Doch entziehen sich die an Modellen veranschaulichten Prozesse einer kurzen Wiedergabe. Der Einfluß des Druckes auf die latente Verdampfungswärme wird berechnet. Die verschiedenen Theorien des osmotischen Druckes werden zusammengestellt. Die Dampfdrucktheorie, nach der der osmotische Druck einfach derjenige Druck ist, der nötig ist, um das Dampfdruckgleichgewicht zwischen Lösungsmittel u. Lsg. herzustellen, ist die praktischste. Es bleibt zu erforschen, ob sich der Dampfdruck einer Lsg. theoretisch auf einfache Weise zu ihrer molekularen Konstitution in Beziehung setzen läßt. Für den Fall, daß sich jedes Molekül des gel. Stoffes mit a Molekülen des Lösungsmittels vereinigt, werden die Formeln für die relative Dampfdruckerniedrigung und Gefrierpunktserniedrigung abgeleitet.

Arbeitet man für die konz. Lsgg. mit logarithmischen Formeln, statt mit den Näherungsformeln, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment bei Rohrzuckerlösungen befriedigend: Die B. von Molekularkomplexen mit mehreren Molekülen des Lösungsmittels erklärt also die Abweichungen von den einfachen Gesetzen. Für *Traubenzucker* wird $a = 2$, für *Rohrzucker* $a = 5$, für *Glycerin* $a = 2$ gesetzt. Die Annahme einer einfachen Molekularbeziehung für den Dampfdruck scheint also eine bessere Übereinstimmung mit dem Vers. zu geben als die Annahme einer ähnlichen Beziehung für den Gasdruck. Berechnet man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für konz. Lsgg. wie üblich, so setzt man voraus, daß das Verhältnis der Differenz der Dampfdrucke von Eis und W. zum Dampfdrucke von W. proportional t ist, was nicht der Fall ist. Ferner ist die latente Schmelzwärme nicht konstant. Es werden verschiedene Formeln für das Verhältnis der Dampfdrucke aufgestellt und miteinander verglichen. In Diagrammen werden die für verschiedene Nichtelektrolyte beobachteten Depressionen mit den für verschieden starke, aber konstante Arten von Molekularverbb. berechneten Werte zusammengestellt. Die Anwendung auf Elektrolyte ist schwierig. Die Änderungen werden betrachtet, die eintreten, wenn die Verdünnungswärme nicht gleich Null oder sogar inkonstant wird. Die Frage nach der Beziehung zwischen der Verdünnungswärme und den Ionisations- und Hydratationswärmen ist noch nicht spruchreif.

Die *Hydrattheorie* ist vielfach in einer Widerspruch herausfordernden Weise aufgestellt: Der Vf. ist mit JONES nicht einverstanden. Die Daten von JONES und seinen Mitarbeitern stimmen mit der vom Vf. gegebenen Dampfdrucktheorie meist befriedigend überein (Ausnahmen: Glycerin und $CaCl_2$). Die Autoren haben aber einen konstanten Wert für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eingesetzt u. hohe u. inkonstante Hydratationen erhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 641—82. 21/8.; Proc. Royal Soc. London Serie A. **80**. 466—500. 10/6. [10/3.].) W. A. ROTH-Greifsw.

J. J. Van Laar, *Einige Bemerkungen über den osmotischen Druck.* Die von LEWIS kürzlich angegebene Formel für den osmotischen Druck einer idealen Lsg. (S. 132) ist vom Verfasser schon früher abgeleitet worden (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 464), ihre Bestätigung an den Versuchen von MORSE und FRAZER ist ebenfalls erbracht worden (Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, 9. Mai 1906). Auch die für nicht ideale Lsgg. gültige Gleichung des osmotischen Druckes ist schon vom Vf. vor LEWIS aufgestellt worden. Dem genannten Forscher hätten diese Tatsachen nicht unbekannt sein dürfen. (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 629—32. 10/11. [28/8.] Hilversum.) SACKUR.

E. T. Whittaker, *Über die Theorie der Capillarität.* Aus der Gleichung: $\gamma = \lambda + T\frac{d\gamma}{dT}$ (γ Oberflächenspannung, λ Oberflächenenergie, T absol. Temp.) wurde mit Hilfe der von RAMSAY u. SHIELDS ermittelten Werte für die Oberflächenspannung verschiedener Fll. die Größe der Oberflächenenergie λ für *Äthyläther*, *Methylformiat*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Benzol* und *Chlorbenzol* berechnet. Wenn man aus dem Verhalten dieser 5 Fll. innerhalb eines verhältnismäßig engen Temperaturintervalles allgemeine Schlüsse ziehen darf, so ist, wie die ermittelten Werte zeigen, die *Oberflächenenergie* einer mit ihrem eigenen Dampf in Berührung befindlichen Fl. bei beliebiger Temp. proportional dem Prod. aus ihrer inneren latenten Wärme und der absol. Temp. (Proc. Royal Soc. London Serie **A. 81**. 21 bis 25. 30/7.) HENLE.

Emil Bose, *Über die Viscositätsanomalien von Emulsionen und von anisotropen Flüssigkeiten.* (*Ein Nachwort.*) Der Vf. hat gezeigt (Physikal. Ztschr. **8**. 347; C. **1901**. II. 120), daß bei binären Flüssigkeitsgemischen mit kritischem Lösungspunkt Anomalien der inneren Reibung auftreten können, wie sie bei anisotropen Fll. beobachtet sind. Das ist in der Zwischenzeit auch experimentell bewiesen (BOSE u. CONRAT, Physikal. Ztschr. **9**. 168; C. **1908**. I. 1243 und ROTHMUND, Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 54; C. **1908**. II. 660). SCHENCK hat denselben Kurvenverlauf gefunden wie BOSE u. CONRAT. Indessen haben diese Vff. damals schon darauf hingewiesen, daß eine emulsionstheoretische Deutung des Viscositätsverlaufes anisotroper Fll. nicht angebracht erschiene. Eine solche ist ausgeschlossen, seit VORLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2033; C. **1908**. II. 564) völlig klare anisotrope Fl. hergestellt hat. Die Theorie der sogenannten krystallinischen Fll. muß ausgestaltet werden (s. *folgendes Ref.*). (Physikal. Ztschr. **9**. 707—8. 25/10. [29/9.].) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Bose, *Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten.* (*S. vorst. Ref.*) Der Vf. hat (Physikal. Ztschr. **8**. 513; C. **1907**. II. 1373) eine kurze Skizze einer rein kinetischen Vorstellung für die in den „krystallinischen Fll." vorliegenden anisotropen Zustände entworfen. Diese Theorie, die auf VORLÄNDERs Befund beruht, daß nur bei Substanzen mit langgestrecktem Molekül solche Eigenschaft auftritt, wird ausgebaut. Betrachtet man die Moleküle als undeformierbare, glatte, verlängerte Rotationsellipsoide, so hat man keine ungeordnete Bewegung mehr. Bei Fll., deren

Moleküle einander sehr nahe sind, wird eine nur molare, aber nicht molekulare Unordnung (nach BOLTZMANN) verhältnismäßig beständig sein können. Man wird es mit Molekülschwärmen zu tun haben, deren einzelne Moleküle frei beweglich, aber mit einer Vorzugsrichtung behaftet sind. Die Schwarmgrenzen würden die Zerstreuung des einfallenden Lichtes bewirken. Die WEISSsche Auffassung vom Aufbau des ferromagnetischen Metalls (Physikal. Ztschr. 9. 358; C. 1908. II. 6) ähnelt der hier entwickelten. Eine Fl. mit langgestreckten Molekülen wird bei genügend hoher Temp. isotrop sein (molekular ungeordnet). Ein Schwarm zufällig geordneter Moleküle würde sofort zerfallen. Bei Abnahme der Temp. und damit der Bewegungsenergie kann ein Punkt kommen, wo die schwarmartigen Systeme einen stabileren Zustand darstellen als die ungeordneten, weil der Raum besser ausgefüllt wird. Unterhalb einer gewissen Grenztemp. wird also eine quasi sprungweise Dichtezunahme und Trübung eintreten (unstetige Änderung von *b* in der VAN DER WAALSschen Gleichung). Ob sich *b* ganz diskontinuierlich oder nur quasisprungweis ändert, ist schwer zu entscheiden; doch scheint nach den Verss. des Vfs. und CONRATs eine vollständige Sprunghaftigkeit nicht vorzuliegen. Der Vf. stellt modifizierte VAN DER WAALSsche Gleichungen für anisotrope Fll. auf. Es handelt sich aber dabei um eine Beschreibung, nicht um eine theoretisch befriedigende Erklärung der Tatsachen. Unterhalb einer bestimmten Temp. sind die Molekülschwärme anisotrope Gebilde (Analogie mit dem bei einer bestimmten Temp. verschwindenden Ferromagnetismus). Zusätze können solche Schwärme isolieren. Beschränkung der Ortsveränderung (Einpressen zwischen Objektivträger und Deckgläschen) kann die Ordnung vergrößern (Pseudoisotropismus); ein Verschieben des Deckglases läßt die Anisotropie wieder hervortreten. Je tiefer die Temperatur ist, um so größer sind die Chancen für die Ausbildung größerer Schwärme mit Vorzugsrichtung. Die kleine innere Reibung innerhalb des trübflüssigen Gebietes erklärt sich ohne Schwierigkeit. In ganz engen Röhren, in denen die Richtungsordnung der Schwärme unmöglich ist, würden die Viscositätsanomalien vielleicht wegfallen. Man müßte in dem „hydraulischen" Gebiete arbeiten, wo der POISEUILLEsche Zustand der sich koachsial verschiebenden Zylinder fortfällt. Kommt die Unstetigkeit im hydraulischen Zustande ganz oder teilweise in Wegfall, so wäre damit der rein mechanische Nachweis für die Existenz von Molekülschwärmen im trübflüssigen Gebiet geliefert. (Physikal. Ztschr. 9. 708—13. 25/10. [29/10.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Manfredi Albanese, *Einfluß der Elektrolyte auf die Viscosität der Kolloide.* Auf Grund seiner Verss. gelangt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Die Verminderung der Viscosität bei Zusatz von Salzen, wie sie bei einigen organischen Kolloiden beobachtet worden ist, hängt von dem Vorhandensein freier Ionen ab, sie tritt nur bei Kolloiden, aber nicht bei anderen krystalloiden Stoffen ein. 2. Wenn bei einigen Kolloiden, wie bei den Albuminen und wahrscheinlich bei der Gelatine, diese Erscheinung nicht in dem Grade, wie bei gummösen Lsgg. eintritt, so liegt das an besonderen Umständen, welche sie verdecken, als solche ist das Vorhandensein entsprechender Salzmengen oder das Verhalten der Albumine (Globulin) gegen diese Salze in bezug auf die Löslichkeit und Fällbarkeit zu bezeichnen. 3. Wenn auch die Beziehungen zwischen der Wrkg. der Dissoziation von Elektrolyten auf die innere Reibung der Kolloide noch nicht gesetzmäßig festgelegt ist, so muß man doch das Bestehen solcher Beziehungen annehmen, infolge des Vorhandenseins ähnlicher Wrkgg. der Elektrolyte auf analoge Äußerungen der Kolloide (Fällbarkeit, Koagulierbarkeit durch die Wärme, Verflüssigung, Gelatinierung) und in bezug auf die Tatsache, daß die Wrkg. auf die Viscosität charakteristisch ist für dissoziierte Substanzen, und daß ihr Maximum zusammenfällt mit dem der Dissoziation. 4. Die Tatsache, daß die Eiweißstoffe durch Salze bei bestimmten Konzentrationen gefällt

werden, steht nicht etwa im Widerspruch mit der Verminderung der Viscosität, sondern hängt direkt damit zusammen, beide Erscheinungen stellen die Enden derselben Kurve dar; zuerst tritt eine Verminderung der Viscosität bis zu einem Maximum ein, dann eine Vermehrung derselben und endlich Fällung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 16—28. Oktober. [Juni.] Pavia.) HEIDUSCHKA.

H. W. Foote, *Über die Natur gefällter Kolloide.* Der Vf. vertritt die Anschauung, daß die gefällten, wasserhaltigen Kolloide von z. B. Eisen- und Aluminiumhydroxyd als feste Lsgg. von fl. W. in dem festen Hydroxyd aufzufassen sind. Ein System W. + Kolloid verhält sich ganz ähnlich wie ein Gemisch unvollständig mischbarer Fll., z. B. Ä. und W. Zum Beweis dieser Anschauung werden Proben der beiden genannten Hydroxyde auf möglichst verschiedenen Wegen hergestellt und längerer Zeit der Einw. feuchter Luft bei konstanter Temp. ausgesetzt. War der Gehalt des Präparates an Eisen-, bezw. Aluminiumoxyd geringer als ein gewisser, für jede Temp. bestimmter Prozentsatz (z. B. 48% Fe_2O_3 für 25°), so sank das Gewicht des Präparates durch Abgabe von W., anderenfalls stieg es durch Aufnahme von W. Hieraus folgt, daß bei bestimmter Temp. und Wasserdampfdruck die Zus. eines stabilen Hydroxyds eindeutig festgelegt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1388—94. Septbr. [28/6.] Sheffield Lab. New-Haven.) SACKUR.

N. Pappadà, *Über die elektrische Natur der kolloidalen Lösungen.* Die Kolloide müssen elektrisch geladen sein und ihre Ladung muß durch eine entgegengesetzte Ladung der die Körnchen unmittelbar umspülenden Fl. kompensiert sein. Der Vf. klagt, daß die italienischen Arbeiten, z. B. die Arbeiten des Vfs. über die Kolloide, in Deutschland nicht genügend berücksichtigt würden. Die Hypothesen des Vfs. sind die beste Stütze für die Anschauungen PERRINS. DUCLAUX' Anschauungen, daß Ionen die elektrische Doppelschicht bilden, werden vom Vf. bekämpft. Der Vf. will es näher erklären, wie sich die elektrische Ladung auf den Kolloiden selbst festhält. Die elektrische Endosmose wird zum Vergleich mit herangezogen und eine große Reihe von Tatsachen aus der Kolloidchemie wird rekapituliert.

Die B. einer kolloidalen Kieselsäurelsg. nach GRAHAM wird in Stufen zerlegt: 1. Lsg. von Natriumsilicat + Lsg. von HCl. 2. Lsg. von NaCl + Lsg. einer chlorhaltigen Verb. der Kieselsäure. Diese Verb. hydrolysiert bei der Dialyse in feste wasserhaltige Kieselsäure von Wabenstruktur u. HCl, die durch die Pergamenthülle diffundiert. Sofort bildet sich eine *Doppelschicht* heraus, da das W. in das Innere der Capillaren dringt; erst dadurch wird der *kolloidale Zustand ermöglicht.* Eine ähnliche, schwammige Struktur kann man bei den unter W. kathodisch verstäubenden Metallen annehmen. Die B. anderer kolloidaler Lsgg., wie der Gelatine, die durch Quellung entstehen, ist durch thermische Energie ermöglicht. Bei der Gelatine muß man die Existenz von Capillaren schon vor der Quellung annehmen. Wieder entsteht durch das Eindringen von W. in die Capillaren eine elektrische Doppelschicht. Beim Abkühlen tritt eine Kontraktion der Capillaren, eine Zerstörung der Doppelschicht und der kolloidalen Lsg. ein. Es ist leicht einzusehen, daß dieses Phänomen *reversibel* ist. *Kolloide*, die wie die Kieselsäure durch *Hydrolyse* entstehen, sind *nicht reversibel.* (Gaz. chim. ital. **38**. II. 474—80. 1/11. [21/5.] Cremona.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Gaubert, *Über eine der die Hauptformen der Krystalle verändernden Ursachen und über feste Lösungen.* Vf. zeigt 1., daß die Krystalle während ihres Wachstums nicht allein Moleküle einer krystallisierten Substanz, die der Mutterlauge zugefügt sind, absorbieren können, sondern daß auch Moleküle der Mutter-

lauge selbst oder einer mit ihr mischbaren Fl. den Krystall regelmäßig durchtränken können, und dementsprechend der Begriff der festen Lsgg. erweitert werden muß; 2. daß sich bei einer derartigen Absorption die herrschenden Flächen der Krystalle verändern können. Diese Resultate basieren auf Verss. mit *Phthalsäurehydrat*, welches Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Glycerin, Aldehyd etc. aufnahm. Die Menge des aufgenommenen Äthylalkohols wurde festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 632—35. [12/10.*].) ETZOLD.

H. Borns, *Elektrochemie.* Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Chem. Ind. **31**. 539—57. September. 582—87. 1/10. 639—47. 15/10. 664—77. 1/11. 699—708. 15/11. London.) BLOCH.

Gilbert N. Lewis, *Die Bestimmung der Ionenhydratation durch Messung von elektromotorischen Kräften.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1355—57. — C. **1908**. II. 1150.) BLOCH.

O. W. Richardson, *Die spezifische Ladung der Ionen, die von heißen Körpern ausgesendet werden.* Die Natur der positiven Ionen, die im Vakuum von weißglühenden Metallen abgegeben werden, ist noch nicht aufgeklärt. Nach den ersten Verss. von THOMSON (Philos. Magazine [5] **48**. 547) besitzen sie etwa die gleiche M. wie die Atome der Gase. Zur weiteren Aufklärung hat der Vf. sorgfältige Verss. angestellt, bei denen die von glühendem *Platin*, *Kohle* und *Eisen* abgegebenen positiven Ionen durch ein starkes magnetisches Feld abgelenkt wurden. Zur Messung des Betrages der Ablenkung diente die Aufladung eines Elektrometers. Es ergab sich die relative M. der Ionen verglichen mit der von Wasserstoff für Pt = 25,7, für C = 27,6 und für Fe = 24. Daraus folgt, daß die positiven Ionen nicht Wasserstoffatome oder Molekeln sind, ebensowenig die von THOMSON kürzlich festgestellten positiven Korpuskeln (S. 1558) und schließlich auch nicht Atome des glühenden Strahlers. Es läßt sich dagegen noch nicht endgültig entscheiden, woraus diese positiven Teilchen nun wirklich bestehen, möglicherweise aus Atomen oder Molekeln von Gasen, wie O, N, CO, oder leichten Metallen (Na), die in dem Strahler enthalten waren. Falls jedes einzelne Teilchen 2 Ladungen besitzt, so müssen die oben angegebenen Zahlen verdoppelt werden. (Philos. Magazine [6] **16**. 740—67. November. [22/6.] Princeton, N. J.) SACKUR.

Jakob Kunz, *Über die Korpuskulartheorie der thermoelektrischen Kräfte.* Der Vf. entwickelt die Theorie der thermoelektrischen Kräfte, also des Peltier- und Thomsoneffekts, und der Widerstandsvermehrung bei *Metallegierungen* auf Grund der Elektronentheorie. Die Einzelheiten der mathematischen Beweisführung sind im Referat nicht wiederzugeben. Einige der abgeleiteten Gleichungen werden an den in der Literatur vorliegenden Zahlen mit Erfolg geprüft. (Philos. Magazine [6] **16**. 767—89. November. [6/4.] Cambridge.) SACKUR.

F. J. Jervis-Smith, *Weitere Mitteilung über eine Glimmlichterscheinung, die in einem evakuierten Quarzgefäß durch elektrostatische Induktion erzeugt wird.* Diese Arbeit, sowie die vorhergehende (Proc. Royal Soc. London Serie A. **80**. 214—17) ist vorwiegend physikalischen Inhalts und bezieht sich auf Licht- und magnetische Erscheinungen, die ein Induktionsapp. in evakuierten rotierenden Glas- oder Quarzröhren hervorruft. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 214—16. 15/6. [25/6.].) BLOCH.

P. Zeeman, *Untersuchungen über die magnetische Zerlegung der Lichtstrahlen.* Es wird sowohl mit der „Methode des heterogenen Feldes", als auch mit der

Methode von FABRY und PÉROT die von M. VOIGT theoretisch vorhergesehene Asymmetrie der Zerlegung der Lichtstrahlen in wenig starken magnetischen Feldern untersucht und die Existenz dieser teilweise sehr schwachen Dissymmetrie bestätigt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 260—90. November.) LEIMBACH.

H. Bremekamp, *Betrachtungen über die Dispersionsformeln* 1. Jedes Molekül enthält eine gerade Anzahl Elektronen. — 2. Diese Elektronen treten paarweise auf, die beiden Elektronen eines Paares haben gleich große und entgegengesetzte Ladungen. — 3. Die positiven Elektronen sind an feste Punkte des Moleküls gebunden, die negativen können sich in allen Richtungen um eine Gleichgewichtslage bewegen, von der sie sich aber nur wenig entfernen. Sie sind einer Kraft unterworfen, die gegen diese Lage gerichtet ist u. der Verschiebung proportional ist. Außerdem kann ein der Geschwindigkeit des Elektrons proportionaler Widerstand bestehen. — 4. Die verschiedenen Elektronen eines Moleküls bewegen sich unabhängig voneinander. Unter dem Einfluß der genannten Kräfte können sie einfache Schwingungen ausführen, deren Perioden für verschiedene Elektronen verschieden sind.

Auf Grund dieser bereits bekannten Hypothesen bespricht Vf. die Gleichungen der *Ausbreitung des Lichts in dispergierendem Medium* und findet Unstimmigkeiten der Theorie mit den Tatsachen, wenn er nicht wenigstens die 4. Hypothese dahin umändert, daß ein Molekül als ein einziges System mit mindestens ebenso vielen Freiheitsgraden zu betrachten ist, wie es im Spektrum der betrachteten Substanz Strahlen gibt, und daß die normalen Bewegungsarten mit diesen Lichtstrahlen korrespondieren. Eingehend diskutiert wird dann schließlich noch die Elektronentheorie von DRUDE, die, selbst wenn die numerischen Werte noch zu wünschen übrig lassen, Anerkennung verdient, weil sie Beziehungen zwischen zwei so verschiedenen Dingen wie Lichtstreuung und Valenzlehre aufstellt. Es bleiben aber immer noch ernsthafte Schwierigkeiten bestehen, deren größte Vf. darin sieht, daß man sich Moleküle mit den ihnen von DRUDE unterlegten Eigenschaften schwer vorstellen kann, und nicht zuletzt stört auch bei der DRUDEschen Theorie die Annahme der oben mitgeteilten 4. Hypothese, die auch deshalb wie angegeben umzuändern ist. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 316—41. November.) LEIMBACH.

E. Rothé. *Einfluß des Druckes auf die durch X-Strahlen in einem Gase hervorgerufene Ionisation.* Von 0,1 Atm. bis 5 Atm. wächst der Sättigungsstrom proportional dem Druck. Versuchsanordnung u. einzelne Daten sind im Original einzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 785—88. [2/11.*]; Le Radium **5**. 325 bis 329. 20/10. Nancy. Lab. de physique.) LÖB.

K. Försterling, *Über einen Einfluß eines natürlich aktiven Körpers auf das an ihm reflektierte Licht.* Theoretisch ist ein Einfluß derart vorhanden, daß linear parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht bei der Reflexion in elliptisches verwandelt wird. Für die Beobachtung muß monochromatisches Licht genau unter dem Grenzwinkel der totalen Reflexion einfallen und gezeigt werden, daß durch Kreuzung der Nikols das Gesichtsfeld nicht dunkel gemacht werden kann, auch wenn der erste Nikol nur parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht durchläßt. Vf. wählte den Einfallswinkel möglichst groß und umgab den aktiven Körper mit Fl., deren Dispersionskurve diejenige des aktiven Körpers im sichtbaren Spektrum überschnitt. Die Verss. erstreckten sich auf Natriumchlorat (Zusatz von Xylol) und Quarz (Zusatz von Äthylenbromid). (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1908**. 268—71.) ETZOLD.

Ladislas Natanson, *Über die elliptische Polarisation des Lichts, das durch ein absorbierendes, natürlich-aktives Medium geschickt worden ist.* Zur Erklärung der Drehung der Polarisationsebene durch natürlich-aktive Substanzen ist von FRESNEL angenommen worden, daß Medien dieser Art ohne Typänderung keine anderen als zirkular polarisierte Schwingungen fortpflanzen können. Eine linear polarisierte Welle, welche mit einförmiger Drehung der Polarisationsebene den Körper durchsetzt, rührt her von der Überlagerung zweier entgegengesetzt polarisierter, zirkularer Schwingungen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. In einem Medium, dessen Brechungsindex für zwei entgegengesetzte, zirkulare Schwingungen von gegebener Wellenlänge zwei verschiedene Werte hat, werden ebenso die entsprechenden Werte des Auslöschungskoeffizienten verschieden sein. Daher wird beim Durchgang durch das Medium eine der zirkularen Komponenten einer ursprünglich linear polarisierten Welle mehr an Stärke einbüßen als die andere, und die sich ergebende Schwingung ist elliptisch.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit, welche eine noch zu wenig beachtete, mit Rücksicht auf die oben abgeleitete Hypothese unternommene Unters. COTTONS (Ann. Chim. et Phys. [7] **8**. 347) über die Absorption und Dispersion des Lichts durch Mittel mit Rotationsvermögen weiterführt, wird dahin zusammengefaßt: Wenn innerhalb eines Absorptionsbandes einer lichtdrehenden Substanz die Drehung der Polarisationsebene und die elliptische Form, vom Medium hervorgebracht, bestimmt ist, sind wir imstande, für die fragliche Substanz die Stärke der schwächenden Wrkg. zu berechnen, welche bekanntlich immer in elektromolekularen Schwingungen vorhanden ist. Einzelheiten der wesentlich mathematisch gehaltenen Arbeit müssen im Original aufgesucht werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 764—83. Okt. [12/10.*].) LEIMBACH.

J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Luminescenz.* Zur *Erklärung der Entstehung der Luminescenzerscheinungen* geht Vf., gezwungen durch Widersprüche, die sonst entstehen, von der Hypothese aus, daß die Lichterzeugung bei der Luminescenz nicht allein auf Kosten der absorbierten Energie erfolgt. In jedem luminescierenden Körper sind Teilchen vorhanden, sogenannte elektronogene Systeme oder Elektronogene, die mindestens ein Elektron enthalten, das bei einer verhältnismäßig kleinen Vergrößerung seiner kinetischen Energie aus dem System herausgestoßen wird. Es werden wahrscheinlich aber auch Teilchen vorhanden sein, in denen Elektrone schon durch kleine auslösende Kräfte unstabil werden. Neben den Elektronogenen müssen aber auch solche Teilchen bestehen, welche schwingungsfähige Elektronen besitzen, d. h. solche Elektronen, welche durch eine entsprechende Absorption von außen zugeführter Energie in Schwingungen versetzt werden. Solche Teilchen werden Luminophore genannt. Das Leuchten des Luminophors erfolgt auf Kosten der absorbierten Energie. Die Energie muß aber nicht nur von außen kommen, sondern kann auch von den aus den Elektronogenen abgeschleuderten Elektronen herrühren. Bei der großen Geschwindigkeit derselben kann ein Elektron viele Luminophore in Schwingung versetzen.

Es wird die Regel abgeleitet: Das Fluorescenzmaximum einer Substanz, deren Fluorescenz durch monochromatisches, einem einheitlichen Absorptionsbande angehörendes Licht erregt ist, entspricht einer größeren Wellenlänge als das Absorptionsmaximum desselben Absorptionsbandes. Diese Regel findet ihre Bestätigung in den Verss. von NICHOLS und MERRITT (Phys. Review **18**. 403; **19**. 18).

Im weiteren wird über die *von Röntgenstrahlen hervorgebrachte Thermolumineszenz* berichtet. Alle künstlich dargestellten *Calciumwolframate mit Zusatz von Silber, Wismut und Nickel*, wie auch der *natürliche Scheelit*, zeigen die Erscheinung des Aufleuchtens bei zwei verschiedenen Temperaturen. Schon ein Zusatz von 0,00005

eines fremden Metalls zum reinen Calciumwolframat genügt, um die charakteristische Erscheinung zu erhalten. Alle Präparate leuchten zum ersten Male auf, sobald man sie erwärmt. Die Intensität des Leuchtens hängt aber nicht nur von der Art des Zusatzes, sondern auch zunächst von der Quantität desselben ab. Dasselbe läßt sich auch von der Temperatur des Erlöschens des ersten u. des zweiten Leuchtens sagen. Die Temperatur des Wiederaufleuchtens ist dagegen in Calciumwolframaten mit gleichem Zusatz in engen Grenzen konstant. So leuchten die Präparate mit Ni-Zusatz bei einer Temperatur, die zwischen —137 und —132° liegt, wieder auf. Für den Ag-Zusatz wurde eine Temperatur zwischen —117 und —112° gefunden, der Bi-Zusatz ergab ein Wiederaufleuchten zwischen —108 und —98°, und der untersuchte Scheelit leuchtete bei —92° zum zweiten Male auf. Die Phänomene werden so gedeutet, daß das erste Aufleuchten den Luminophoren des reinen (besser gesagt, möglichst gereinigten) Calciumwolframats zukommt, das folgende aber den Luminophoren der Zusätze. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 749—64. Okt. [12/10.*].) LEIMBACH.

Fr. Limmer, *Sensibilisatoren für das Farbenanpassungsverfahren.* Vorläufige Mitteilung. Die sensibilisierenden Eigenschaften einer Verb. stehen im engsten Zusammenhang mit gewissen Substituentengruppen. Der Vf. unterscheidet a) sensibilisierende Verbb. (im wesentlichen Benzolderivate und äth. Öle; einen günstigen Einfluß üben aus die Aldehydgruppe, Methyl-, Äthyl- u. Methylenäthergruppe, die Propenyl- und Allylgruppe), b) zum Sensibilisieren ungeeignete Verbb. (Vanillin, Protocatechualdehyd etc., hauptsächlich scheint eine freie OH-Gruppe ungeeignet zur Sensibilisierung zu machen), c) Anti- oder Entsensibilisatoren (Verbb., welche die Wrkg. eines Sensibilisators aufheben und teilweise fixierend auf die Farbstoffe wirken). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2371. 13/11. [9/11.].) BLOCH.

V. Crémieu und **L. Rispail**, *Neue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents.* Läßt man eine bekannte mechanische Arbeit (Rührung) sich in einem BUNSENschen Eiscalorimeter abspielen, so läßt sich aus der aufgenommenen Menge Hg das mechanische Wärmeäquivalent bestimmen. Das Mittel aus einer größeren Anzahl Werte ist $4{,}1851 \times 10^7$ Erg mit einem experimentellen Fehler von 0,0027, der nicht $^1/_{1500}$ des Wertes beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 793—95. [2/11.*].) LÖB.

John Johnston, *Die Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger Carbonate und Hydroxyde.* Nach bekannten thermodynamischen Prinzipien ist die Änderung der freien Energie dF bei der B. von Carbonaten und Hydroxyden:

$$dF = dH + RTlnp + J \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

dH ist die Wärmetönung der Rk. Hierbei ist allerdings die Voraussetzung gemacht, daß dH von der Temperatur unabhängig ist, bezw. daß sich die Summe der spezifischen Wärmen bei der Rk. nicht ändern. Diese Voraussetzung ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, z. B. für die Rk. $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ bei der Temp., bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht, nahezu erfüllt. Auch bei anderen Rkk. dürfte die durch Veränderung der Wärmetönung bedingte Korrektion praktisch nicht in Frage kommen, weil die Werte für die Wärmetönungen gar nicht genau genug bekannt sind. Die Gleichung 1 wird nach den in der Literatur vorliegenden Daten (vergl. besonders JOHNSTON, S. 17) für die Hydroxyde und Carbonate der Erdalkalien und des Lithiums bestätigt, indem für den Dissoziationsdruck p $dF = 0$ gesetzt wird. Die Zahlenwerte der thermodynamisch unbestimmten Konstanten J liegen bei den einzelnen Stoffen zwischen

20 u. 40. Die Werte von dF für 25° u. die Dissoziationsdrucke bei dieser Temp. werden folgendermaßen ausgerechnet:

Metall:	$dF_{25°}$ (cal.)		$p_{25°}$ in Atm.	
	Hydroxyd	Carbonat	Hydroxyd	Carbonat
Mg	3600	11700	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$
Ca	16430	41450	$9{,}0 \cdot 10^{-13}$	$4{,}0 \cdot 10^{-31}$
Li	18100	42000	$5{,}4 \cdot 10^{-14}$	$1{,}6 \cdot 10^{-31}$
Sr	19700	44900	$3{,}6 \cdot 10^{-15}$	$1{,}2 \cdot 10^{-33}$
Ba	{25000} {21720}	57400	{$4{,}8 \cdot 10^{-19}$} {$1{,}2 \cdot 10^{-16}$}	$2 \cdot 10^{-38}$
Na		61000		$2 \cdot 10^{-45}$

Es zeigen sich also deutliche Beziehungen zum periodischen System und ein Parallelismus der Hydroxyde und Carbonate.

Nach der Näherungsformel von NERNST müßte die Konstante $J = 1{,}75\ ln\,T + 3$ sein, wenn T die Temp. bedeutet, bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht, d. h. es müßte bei allen Stoffen J = ca. 8,6 sein. Nach der Regel von LE CHATELIER-DE FORCRAND müßte J stets gleich 30 sein. Beide Regeln werden also nicht bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1357—65. Sept. [29/6.] Research Lab. of Phys. Chem. Mass. Institute of Technology. Boston.) SACKUR.

P. Pawlow, *Über die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von Oberflächenenergie fester Stoffe.* Feste Stoffe von begrenzten Dimensionen können nicht absolut homogen sein, da im allgemeinen die Energie ihrer Oberflächenschichten verschieden von derjenigen ihres Innern ist. Deshalb auch weisen feste Körner verschiedener Dimensionen größere oder kleinere Unterschiede in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften auf. Von OSTWALD, HULLET, MITTASCH, MARK u. COHEN wurde ein derartiger Einfluß der Korngröße auf das chemische Gleichgewicht, die Löslichkeit und die EMKK. experimentell festgestellt. Vf. versucht, den Einfluß der Korngröße auf die Schmelztemp. fester Stoffe sowohl theoretisch wie auch experimentell nachzuweisen.

Abhängigkeit des Dampfdruckes fester Stoffe von ihrer Korngröße. Mittels der von DUHEM (Traité élém. de mécanique chimique 1898. **2**. 19) entwickelten Methode des thermodynamischen Potentials leitet Vf. zunächst folgende quantitative Beziehung zwischen dem Dampfdruck p u. dem Radius r der kugelig gedachten Körner eines festen Stoffes ab:

$$\log Ap = \frac{1}{r} \cdot \frac{2k}{dR\sigma T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(I.)}$$

in welcher A— eine Konstante, k— Oberflächenspannung fester Körner, σ— spez. Volumen ihrer Dämpfe, R— die Gaskonstante u. T— die absolute Temp. bedeutet.

Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Korngröße. Mit Hilfe der Gleichung (I.) wird weiter folgende Differentialbeziehung zwischen der Schmelztemp. T und dem Radius r der Körner abgeleitet:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{A(v_2 - v_1)\frac{p}{r^2} \cdot \frac{2k}{dR\sigma}}{\cdot\varrho + A(v_2 - v_1)\frac{p}{r} \cdot \frac{2k}{dR\sigma T}} \quad \ldots\ldots \quad \text{(II.)}$$

in welcher außer den früheren Symbolen ϱ— die Schmelzwärme, A— das mechanische Wärmeäquivalent und v_2 u. v_1 die Volumina der Gewichtseinheit der fl. und

festen Phase des betreffenden Stoffes bei seiner Schmelztemp. bedeuten. Aus dieser Differentialgleichung (II.) folgt: daß bei Stoffen, deren Volumen infolge der Schmelzung vermindert wird, ein Steigen der Schmelztemperatur mit Abnahme ihrer Korngröße, und daß bei Stoffen mit meßbarer Schmelzwärme, deren Volumen infolge des Schmelzprozesses zunimmt, ein Sinken ihrer Schmelztemperatur mit abnehmender Korngröße stattfinden muß.

Experimentelle Prüfung dieser Schlußfolgerungen hatte Vf. nur für den letzten Fall nach zwei verschiedenen Methoden gegeben. Das erste dieser Untersuchungsverf. bestand im folgenden: ein Deckgläschen wurde mit einer feinpulverisierten Substanz leicht bestreut, in einem Thermostaten mit langsam steigender Temp. etwa 5 Min. lang belassen u. zuletzt unter dem Mikroskop die Dimensionen der größten Tropfen bestimmt. Hierauf wurde die Temp. des Thermostaten erhöht, das Deckgläschen mit dem Pulver wieder 5 Min. lang in demselben belassen, die Dimensionen der neugebildeten größten Tropfen nachgemessen und in derselben Art und Weise so lange verfahren, bis alle Körner geschmolzen wurden. Nach diesem Verf. hatte Vf. die Schmelztempp. verschieden großer Körner des *Salols* bestimmt, wobei für Handelssalol folgende FF. beobachtet wurden:

Tropfendurchmesser in $^1/_{1000}$ mm (μ)	8	10	12	16	32
Schmelztemperatur	38°	39°	40°	41°	41,5°

Demnach schm. 8 μ große Salolkörner 3,5° niedriger als Körner mit einem Durchmesser von 32 μ. Für zweimal umkrystallisierten Salol betrug der Unterschied der FF. der 2 u. 40 μ großer Körner nur 1,1°.

Das zweite qualitative Untersuchungsverf. wurde auf folgende Beobachtung begründet: Wird ein mit feinem Pulver teilweise beschicktes Probierglas in eine Fl. hineingebracht, so erscheint das Pulver von der Fl. durch eine durchsichtige, ziemlich dicke Glasschicht getrennt. Schmilzt aber das Pulver vollständig, so scheint die innere Fl. die äußere unmittelbar zu berühren. Schmelzen nur die kleinsten Pulverkörner, so erscheint die breite, gläserne Scheidewand getrübt, als wenn sie von einem dünnen Nebel bedeckt wäre. Diese Erscheinung gestattet, den F. jener kleinsten Körner genau zu bestimmen. Auf solche Weise hatte Vf. *Salol*, *Antipyrin* u. *Phenacetin* untersucht, wobei sich gezeigt hatte, daß die FF. der Körner von 2 μ-Durchmesser bei Salol etwa 7°, bei Antipyrin 5—7° und bei Phenacetin 4° niedriger als die FF. großer Körner von 0,5—2 mm Durchmesser lagen.

In Anbetracht dieser Tatsache, daß kleine Körner bei niedrigeren Tempp. als große Körner schm., erscheint die *Überhitzung fester Stoffe* vollkommen realisierbar. Zugleich wirft diese Tatsache neues Licht auf die vielfach untersuchten Erscheinungen der *Überkältung fl. Stoffe*. Zur Krystallisation einer unterkühlten Fl. ist es notwendig, daß sich im Inneren derselben Krystallkeime bilden. Da aber die FF. solcher Krystallkeime unterhalb denjenigen großer Körner liegen, so können die Krystallkeime freiwillig nur bei Tempp. auftreten, die unterhalb des F. der betreffenden Substanz liegen. Dies gilt ohne weiteres für Stoffe, die sich beim Schmelzen ausdehnen. Die Unterkühlungserscheinungen von Substanzen, deren Schmelzen von einer Kontraktion begleitet wird, erklären sich folgendermaßen: Jedes Krystallkorn von bestimmten Dimensionen zeigt im allgemeinen zwei verschiedene FF., je nachdem er mit seinem Dampfe oder seiner Fl. in Berührung steht. Dies hängt damit zusammen, daß kleine Tropfen einen größeren Dampfdruck als große aufweisen. Stellt also MN— die Dampfdruckkurve großer Krystalle (Fig. 66), AB— diejenige großer Tropfen, $M'N'$— die Dampfdruckkurve kleiner Krystalle u. $A'B'$— diejenige kleiner Tropfen dar, — so bedeutet T— den F. großer Körner, T'— denjenigen kleiner Körner in Berührung mit eigenem

Dampfe und T_1'— den F. derselben kleinen Krystalle in Berührung mit der fl. Phase. Im allgemeinen liegt also der F. kleiner Krystalle in Berührung mit der fl. Phase unterhalb des F. derselben Krystalle in Berührung mit ihrem Dampfe. Dies gilt sowohl für Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen (Fig. 66), wie auch kontrahieren (Fig. 67). Für diese letzteren liegt der F. kleiner Krystalle in

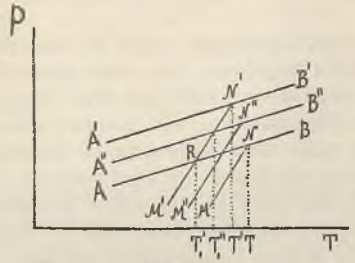


Fig. 66.

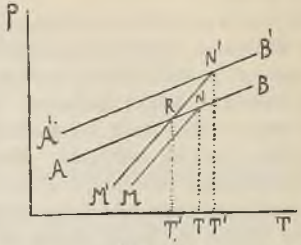


Fig. 67.

Berührung mit der Gasphase. (T') war oberhalb des F. großer Krystalle (T), aber in Berührung mit der fl. Phase (T_1') liegt er unterhalb desselben. Demnach ist die Ursache der Unterkühlungserscheinungen beider Arten von Fll. dieselbe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1022—67. 24/10. Odessa. Univ.-Lab. u. Realschule.) V. ZAWIDZKI.

Boris Weinberg, *Die Krystallisation des unterkühlten Wassers.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. Physik. Teil. 325—28. — C. **1908**. II. 1489.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über Fortschritte. (Chem. Ztschr. **7**. 101—8. 15/5. 221—26. 15/10. 233—37. 1/11. München.) BLOCH.

W. Ramsay, *Forschung nach möglichen neuen Gliedern der Reihe der inerten Gase.* (Vgl. S. 1486.) COATES hat vergeblich versucht, aus der Atmosphäre ein neues Gas, das leichter ist als He, zu isolieren (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 479; C. **1907**. I. 754). Auch die Unterss. von WATSON und von MOORE (vgl. folgende Referate) hatten kein positives Ergebnis. Der Vf. schließt daraus, daß die Existenz eines beständigen Gases von höherem At.-Gew. als Xe in der Atmosphäre sehr unwahrscheinlich ist. Wenn ein solches Gas existieren sollte, müßte es so unbeständig sein, daß es beim Versuch, es zu isolieren, zerfällt. Die Argonreihe im periodischen System weist einige Lücken auf:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
He	Ne	A	Kr	Xe	?	?	?
4	20	40	83	130	172	216	260

Die hier fehlenden Elemente sind nach Ansicht des Vfs. die *Emanationen des Radiums*, *Thoriums* und *Aktiniums*. Einzelheiten über ihre Einordnung in das System, die unter Heranziehung der vorhandenen Daten über ihre At.-Geww. erörtert werden, sind im Original nachzulesen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 178—80. 22/6. [25/6.].) BLOCH.

H. E. Watson, *Spektrum der leichteren Bestandteile der Luft.* (Vgl. vorsteh.

Referat.) Nach der von COATES beschriebenen Methode wurden 73000 l Luft fraktioniert und die bei —205 und —190° nicht von Holzkohle absorbierten Fraktionen mittels ROWLANDschen Gitters untersucht. Die Spektren wurden photographiert. Sie zeigen die Linien des Heliums, Neons und Argons. (Das Wasserstoffspektrum blieb nach Entfernung des H aus dem Gasgemisch aus.) Die beiden Fraktionen erwiesen sich als identisch und unterschieden sich nur durch die Intensität einiger Linien.

321 der beobachteten Linien gehörten keinem der bekannten Gase an. Der Vf. glaubt, daß es sich nicht um ein neues Gas von kleinerem At.-Gew. als das He handelt, sondern daß diese Linien dem *Neon* zukommen. Daß sie früheren Beobachtern des Neonspektrums entgangen sind, rührt wahrscheinlich davon her, daß die Platten zu kurz exponiert waren. Allerdings hält der Vf. die Existenz eines Gases in der Atmosphäre, das leichter wäre als He, nicht für unmöglich. Es könnte sein, daß ein solches Gas sich in einer anderen Fraktion fände, sein Spektrum z. B. durch das N-Spektrum verdeckt würde. Auch wäre es möglich, daß es sehr rasch von den Elektroden absorbiert würde oder, infolge seines niederen At.-Gew., durch Glas und Quarz hindurchdiffundierte. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 181—94 23/6. [25/6.] London.) BLOCH.

R. B. Moore, *Untersuchung der schweren Bestandteile der Atmosphäre.* (Vgl. vorstehende Referate u. S. 1486.) In den bei der Fraktionierung von 100 t *fl. Luft* erhaltenen Gasrückständen ließ sich kein neues Gas auffinden. Auch die Unters. des W., über dem die Gase aufbewahrt wurden, sowie des MgO und CaO, das zur Trennung des A vom N benutzt wurde, ergab ein negatives Resultat. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 195—209. 23/6. [25/6.].) BLOCH.

G. C. Ashman, *Quantitative Bestimmung der Radiumemanation in der Atmosphäre.* Die Verss. von RUTHERFORD und SODDY über die Kondensation der Radiumemanation mit fl. Luft führten den Vf. zur Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Best. der Emanation in der Atmosphäre. Die Luft wird zunächst durch KOH-Lsg., durch H_2SO_4, über $CaCl_2$ und festes KOH geleitet und passiert dann ein spiralförmiges Cu-Rohr, das in fl. Luft taucht. Die kondensierte Emanation wird nach erfolgter Wiederverflüchtigung in den luftdicht schließenden Zylinder eines Goldblattelektroskops übergeführt und die Aktivität in bekannter Weise durch Messung des Potentialabfalles bestimmt. Die Resultate von 6 Messungen schwanken innerhalb bedeutender Grenzen; im Mittel ergab sich, daß der pro cbm Luft beobachtete Gehalt an Emanation 96×10^{-12} oder nahezu $1{,}0 \times 10^{-10}$ g Ra entspricht. Daß die Kondensation vollständig erfolgte, ging daraus hervor, daß ein zweites hinter das erste eingeschaltetes, durch fl. Luft gekühltes Cu-Rohr keine Spur Emanation enthielt. Die beobachteten starken Schwankungen im Emanationsgehalt der Luft sind nicht etwa auf Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen, denn doppelt und gleichzeitig mit derselben Menge Luft ausgeführte Bestst. ergaben übereinstimmende Resultate. Die Differenzen hängen vielmehr mit den jeweils verschiedenen meteorologischen Verhältnissen zusammen. Die 25% betragenden Abweichungen der gefundenen Werte von denen, die EVE (Philos. Magazine [6] **14**. 382—95; C. **1907**. II. 1378) mitgeteilt hat, veranlassen den Vf. zu einer Kritik der Methode dieses Autors. Da die Aktivität nach 3,5 Tagen um den halben Wert abgenommen hatte, lag nur Radiumemanation vor. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 119—22. 20/5. Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) BLOCH.

Georges Baume und **F. Louis Perrot**, *Über die absolute Dichte des Schwefelwasserstoffgases.* Die Vff. wendeten eine der Methode von BAUME (Journ. de Chim.

physique **6**. 1; C. **1908**. I. 1141) analoge Ballonmethode an. Sie änderten wegen der Angreifbarkeit von Hg durch H_2S den App. ab und ersetzten besonders das Quecksilbermanometer durch ein Differentialmanometer mit Öl (ausführlichere Beschreibung des App. und Verf. siehe im Original). Der Schwefelwasserstoff wurde teils aus Schwefeleisen des Handels und HCl, teils aus gefälltem FeS und HCl, aus Antimonsulfid und HCl und teils aus Na_2S und HCl hergestellt, durch W. u. Na_2S gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, dann mittels fl. Luft verflüssigt und fraktioniert dest. Die erhaltenen Resultate ergeben ein Mittel des Litergewichts von 1,5392. Nur der aus Na_2S und HCl dargestellte H_2S ergab höhere Werte (1,616), weil mit dem H_2S gleichzeitig Polysulfide entstehen, die sich durch Dest. nicht vollständig abtrennen lassen. — Die Reduktion der kritischen Elemente ergibt aus diesem Resultat für das *Atomgewicht des Schwefels* (Atomgewicht des H zu 1,007 75 angenommen) **32,070**. Es befindet sich also der H_2S in einem Zustand, wo die Methode der Reduktion der kritischen Elemente zu den genauesten Resultaten zu führen scheint. (Journ. de Chim. physique **6**. 610—19. 26/9. [April.] Lab. de Chimie phys. de l'Univ. Genève.) BLOCH.

W. C. D. Whetham und **H. H. Paine**, *Die elektrischen Eigenschaften verdünnter Schwefelsäure.* In einer vorhergehenden Mitteilung war ausführlich dargelegt worden, daß das *Äquivalentleitvermögen* von Schwefelsäure bei zunehmender Verdünnung keinem Grenzwert zustrebt, sondern ein Maximum durchläuft (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 577; C. **1906**. I. 315). Genaue Verss. haben gezeigt, daß die Anwesenheit von Kohlensäure das Abnehmen des Leitvermögens nicht erklären kann. Es ist daher die Möglichkeit zu erwägen, daß eine Abnahme der Ionenbeweglichkeiten als Ursache dieser Erscheinung aufzufassen ist. Zur Feststellung wurde die *Überführungszahl* verdünnter Schwefelsäure nach der üblichen Methode bestimmt. Die Analyse der Anoden- und Kathodenlsg. erfolgte durch Messung des Leitvermögens. Die Überführungszahl $\frac{v}{u+v}$ steigt bei wachsender Verdünnung von 0,186 in 0,1-n. Lsg. bis zu 0,202 in 0,0005-n. Lsg. Das Steigen der Überführungszahl, sowie das Abnehmen der Leitfähigkeit sind durch die Annahme qualitativ zu erklären, daß die Beweglichkeit u des $H^{\cdot}$-Ions mit steigender Verdünnung abnimmt. Eine quantitative Rechnung läßt jedoch diese Hypothese als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Vielmehr ist anzunehmen, daß beide Erscheinungen durch die Ggw. einer Verunreinigung, und zwar von Ammoniumcarbonat, zu erklären sind. Die Konzentration dieses bei Dest. in Luft nicht auszuschließenden Salzes müßte etwa $5 \cdot 10^{-6}$ g-Äquivalente im l betragen; die Leitfähigkeit einer solchen Lsg. beträgt $0{,}6 \cdot 10^{-6}$. Da das benutzte W. eine Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ besaß, so ist die Ggw. dieser kleinen Menge Ammoniumcarbonat bei den Verss. der Vff. durchaus wahrscheinlich. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 58—80. 30/7. [18/6.*].) SACKUR.

John Edwin Mackenzie und **Hugh Marshall**, *Über die Trithionate und Tetrathionate der Alkalimetalle.* (Vgl. GUTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1728; **39**. 509; **40**. 3614; **41**. 300. 1650; PRICE, TWISS, Journ. Chem. Soc. London **91**. 2021; COLEFAX, Journ. Chem. Soc. London **93**. 811; C. **1905**. I. 1524; **1906**. I. 893; **1907**. II. 1584; **1908**. I. 921. 1173; II. 32. 282.) Die Vff. haben die Rk. der B. von Tetrathionat aus Persulfat u. Thiosulfat (vgl. MARSHALL, Journ. Soc. Chem. Ind. **16**. 396; C. **1907**. II. 173) weiter verfolgt.

Konstitution der Trithionate u. Tetrathionate. Die Vff. machen noch auf einige Punkte aufmerksam, welche zugunsten von MENDELEJEWS „Persulfidformel" $(MO_3S)S \cdot S(SO_3M)$ u. gegen GUTMANNS „Peroxydformel" $(MO_3S_2)O \cdot O(S_2O_3M)$

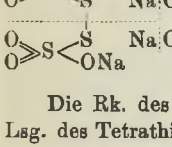
sprechen (vgl. auch PRICE, TWISS). Die B von Tetrathionat nach MARSHALL ist ganz analog der B. von Persulfid u. Sulfat aus Sulfid u. Persulfat (I.), die Lösung der Peroxydbindung im Persulfat ist verbunden mit einer verhältnismäßig leicht erfolgenden Persulfidbildung (II.). Nach GUTMANNs Annahme wäre die Lösung der Peroxydbindung des Persulfats verknüpft mit der B. einer genau gleichen Peroxydbildung im Tetrathionat (III.), wonach nicht einzusehen ist, warum überhaupt eine Rk. stattfindet.

I. $2MSM + (MO_3S)O{\cdot}O(SO_3M) = MS{\cdot}SM + 2(MO_3S)OM$;
II. $2(MO_3S)SM + (MO_3S)O{\cdot}O(SO_3M) = (MO_3S)S{\cdot}S(SO_3M) + 2(MO_3S)OM$;
III. $2(MO_3S_2)OM + (MO_3S)O{\cdot}O(SO_3M) = (MO_3S_2)O{\cdot}O(S_2O_3M) + 2(MO_3S)OM$.

Weiter wäre nach GUTMANNs Annahme die Einw. von Jod auf Thiosulfate eine Rk. von sehr exceptionellem Charakter, da durch Jod im allgemeinen keine Peroxydbindung geschaffen, sondern im Gegenteil Jod durch Peroxyde u. gleichartige Verbb. aus Jodiden freigemacht wird. — Die B. von Arsenat aus *Tetrathionat und Arsenit* in alkal. Lsg. nach:

$$Na_2S_4O_6 + 8NaOH + 3NaAsO_2 = 2Na_2SO_3 + Na_3AsO_4 + 2Na_3AsO_3S + 4H_2O$$

kann auch mit der Persulfidformel erklärt werden, wenn man annimmt, daß die erste Einw. des Alkaliarsenits darin besteht, Na anzulagern u. so das Tetrathionat zu Thiosulfat zu reduzieren:



$NaAsO_2$;

$S_4O_6'' + 2OH' + AsO_2' = 2S_2O_3'' + H_2AsO_4'$ oder:
$S_4O_6'' + 4OH' + AsO_2' = 2S_2O_3'' + AsO_4''' + 2H_2O$
oder: $4OH' + 2S_2O_3'' + 2AsO_2' = 2SO_3'' + 2AsO_3S''' + 2H_2O$.

Die Rk. des *Tetrathionats mit Alkalicyaniden* erfolgt rasch; mischt man eine Lsg. des Tetrathionats mit Bariumnitratlsg. und fügt eine Lsg. von reinem Cyanid zu, so scheiden sich fast augenblicklich $BaSO_4$ und $BaSO_3$ aus. Die Ggw. von Alkali ist nicht nötig, dafür muß zur Vollendung der Rk. die doppelte Menge Cyanid zugesetzt werden:

$$Na_2S_4O_6 + 4NaCN + H_2O = Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + 2NaCNS + 2HCN.$$

Die Annahme der Reduktion des Tetrathionats zu Thiosulfat ist dabei nicht nötig, das Cyanid trennt die beiden S Atome ab u. läßt die beiden SO_3Na-Gruppen zurück, welche dann nach: $2SO_3ONa = SO_2(ONa)_2 + SO_2$ reagieren; SO_2 wirkt dann auf Alkali unter B. des Sulfits. — GUTMANN ging auch nicht von Lsgg. aus reinem Tetrathionat aus, die Ggw. geringer Mengen von anderen Substanzen beeinflußt die Zers. der Tetrathionate in starkem Maße.

Einwirkung von Thiosulfaten auf Persulfate. Zur bequemeren Isolierung des nach der Gleichung: $2M_2S_2O_3 + M_2S_2O_8 = 2M_2SO_4 + M_2S_4O_6$ entstehenden Tetrathionats haben die Vff. das Thiosulfat eines Metalls, welches ein unl. Sulfat gibt, mit dem Persulfat des Metalls zusammengebracht, dessen Tetrathionat sie erhalten wollten. Bariumthiosulfat ist zu wl., darum wandten sie *Strontiumthiosulfat*, $SrS_2O_3{\cdot}5H_2O$, an, das trotz seiner großen Löslichkeit leicht rein zu erhalten ist durch fraktionierte Krystallisation aus Lsgg. von $Sr(NO_3)_2$ u. $Na_2S_2O_3$. — *Rubidium-* u. *Caesiumpersulfat* stellten sie (wasserfrei) dar durch Mischen einer k. gesättigten Lsg. von umkrystallisiertem Ammoniumpersulfat mit k. gesättigten Lsgg. von RbCl, bezw. Cs_2SO_4. Die wl., Ammoniumpersulfat in isomorpher Mischung enthaltenden Ndd. krystallisierten sie zur Reinigung so schnell als möglich aus h. W. u. darnach aus h. W., dem etwas Hydroxyd [auch $Ba(OH)_2$] zugesetzt war (auf diese Weise kann amoniumpersulfathaltiges *Kaliumpersulfat* des Handels *gereinigt* werden). Die

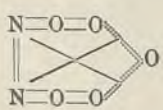
beiden Persulfate entstehen auch, wenn man Ammoniumpersulfat langsam zur Lsg. des (überschüssigen) RbOH oder CsOH fließen läßt. Bei der Umsetzung von Persulfat und Thiosulfat ist unter Kühlung mit k. W. mehrere Stunden zu schütteln, ein Überschuß von W. zur Lsg. zu vermeiden u. zweimal mit sehr kleinen Mengen W. nachzuwaschen. Das in Lsg. gegangene Salz kann durch A. ausgefällt oder durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. gewonnen werden. Die Ggw. (Überschuß) von Thiosulfat und SO_2 beschleunigt die Zers. des Tetrathionats zu S und Trithionat; daher muß zur Darst. von Tetrathionat ein geringer Überschuß von Persulfat, zur Darst. von Trithionat ein solcher von Thiosulfat vorhanden sein.

Die Vff. beschreiben einige Trithionate. *Kaliumtrithionat*, $K_2S_3O_6$; aus 20 g $K_2S_2O_8$, 46 g SrS_2O_3 und 70 ccm W. Die noch nicht ganz reinen Krystalle aus der Mutterlauge von S + $SrSO_4$ wurden in einer bei etwa 30° gesättigten Lsg. langsam abkühlen lassen und bildeten dann wenig große rhombische, bipyramidale Krystalle; a : b : c = 0,7168 : 1 : 0,4193. Brechungsindex: α = 1,4925, β = 1,5646, γ = 1,6014; berechneter Achsenwinkel 2 V = 68° 15′; d = 2,336; Mol.-Vol. 115,8. — *Rubidiumtrithionat*, $Rb_2S_3O_6$; aus 20 g $Rb_2S_2O_8$, 33 g SrS_2O_3 und 40—50 ccm W.; leichter l. als $K_2S_3O_6$, bildet aber schönere Krystalle; isomorph mit $K_2S_3O_6$; a : b : c = 0,7058 : 1 : 1,041 76; Brechungsindex: α = 1,4874, β = 1,5580, γ = 1,5867, 2 V = 62° 23′; d = 2,845; Mol.-Vol. 127,7. — *Caesiumtrithionat;* aus 32 g $Cs_2S_2O_8$, 45 g SrS_2O_3 und 60 ccm W.; noch leichter l. als $Rb_2S_3O_6$; bildet Krystalle mit 1 Mol. H_2O; $Cs_2S_3O_6 \cdot H_2O$, mit glänzenden Flächen, die rasch trüb u. opak werden durch Verlust von W.; triklin; d 3,192; Mol.-Vol. 149,1; läßt man eine heiße Lsg. (50°) mit A. sehr langsam abkühlen, so erhält man das wasserfreie Salz; es ist nicht isomorph mit den vorhergehenden; triklin; d = >3,326.

Eine Methode der Best. von Rubidium und Caesium gründen die Vff. darauf, daß die Metalle der Alkaligruppe mit den Erdalkalimetallen Doppelsulfate bilden. Erhitzt man z. B. $CaSO_4$ mit Cs_2SO_4 u. H_2SO_4 im Platintiegel auf niedere Rotglut, so wird die zugesetzte Menge Cs_2SO_4 als Gewichtszunahme von $CaSO_4$ gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 199—200. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1726—39. Oktober. Chem. Dep. Univ. of. Edinburgh.) BLOCH.

Bernard Mouat Jones, *Die spontane Krystallisation von Lösungen einiger Alkalinitrate.* Die Tempp. spontaner Krystallisation übersättigter Lsgg. von *Kaliumnitrat*, *Rubidiumnitrat* und *Caesiumnitrat* wurden nach dem Verf. von HARTLEY, JONES und HUTCHINSON (S. 287) bestimmt. Die aus diesen konstruierten Überlöslichkeitskurven des KNO_3 und $RbNO_3$ laufen den Löslichkeitskurven nahezu parallel; beim $CsNO_3$ fallen beide Kurven zusammen, der metastabile Raum ist unmeßbar klein. Ebenso wurden die Überlöslichkeits- und Löslichkeitskurven von *Eis* für verd. Salzlsgg. bestimmt, wobei die entsprechenden hypertektischen und eutektischen Punkte ermittelt wurden. Der metastabile Raum nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 196—97. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1739—47. Okt. Lahore. Government College.) FRANZ.

J. C. Thomlinson, *Thermochemische Äquivalenz und die Thermochemie des Stickstoffs.* Für *Stickstoffpentoxyd* nimmt Vf. nebenstehende Formel an. Die Bildungswärme einer solchen Verb. berechnet sich zu ca. 12 504 cal.; die experimentell für festes N_2O_5 ermittelte Bildungswärme beträgt 13 000 cal. — Für die Bildungswärme der *Salpetersäure* berechnen sich bei Annahme der Formel: $H \cdot N \lessgtr^{O}_{O} \gg O$ 45 447 cal. gegenüber der experimentell gefundenen Zahl von 41 600 cal. (Chem. News **98**. 226. 6/11.) HENLE.



Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. 4. Materielle Wirkungen beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak. Überführungsversuche.* (Vgl. S. 929.) Wenn die Lsgg. der *Alkalimetalle* in fl. *Ammoniak* den Strom elektrolytisch leiten, so müssen Konzentrationsänderungen an den Elektroden eintreten. Demzufolge wurde in einem geeignet konstruierten App. gefunden, daß eine Lsg. von *Natrium* in fl. Ammoniak sich an der Anode entfärbt, und daß die Stromstärke infolge Erhöhung des Widerstandes allmählich abnimmt. Daraus folgt, daß das Metall ein positives Ion bildet. An der Anode tritt keinerlei Rk. oder Abscheidung irgend eines Stoffes ein, das Anion scheint daher aus einem freien negativen Elektron zu bestehen, an welches eine Anzahl der Lösungsmittelmolekeln NH_3 angelagert ist.

Zur weiteren Aufklärung wurden Überführungsverss. in Lsgg. von *Kaliumamid* in fl. Ammoniak angestellt. An der Kathode trat eine Färbung auf, die beweist, daß sich hier metallisches K bildet, das sich in der Fl. auflöst. Die gefärbte Grenze, die deutlich sichtbar ist, wandert zur Anode. Dies wird nicht etwa durch die Wanderung des Metalls zur Anode erklärt, sondern durch die Wanderung des eben erwähnten Anions, das mit dem in der Lsg. vorhandenen Kation $K^{\cdot}$ des Kaliumamids unter B. von metallischem K reagiert.

Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung könnte nur an der Hand der im Original enthaltenen Abbildung des komplizierten App. eingegangen werden. Es folgt aus den Beobachtungen, daß die Lsgg. des Kaliumamids und des metallischen K das gleiche Kation $K^{\cdot}$ enthalten, während das negative Ion der metallischen Kaliumlsg. eine größere Beweglichkeit besitzt als das negative Anion NH_2' der Kaliumamidlsg. Diese Verss. bestätigen also ebenfalls die Annahme, daß in einer Lsg. von metallischem K oder Na in fl. Ammoniak das freie Metall das positive Ion und das freie Elektron + Lösungsmittel das negative Anion bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1323—44. Sept. [14/7.] Research Lab. of Phys. Chem., Mass. Inst. of Technology, Boston.) SACKUR.

P. von Weimarn, *Über die Darstellung sogenannter kolloid-amorpher Bildungen gut krystallisierbarer und gut wasserlöslicher Salze der alkalischen und der erdalkalischen Metalle.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1124—28. — C. **1908**. II. 1564.) v. ZAWIDZKI.

Berthold König, *Zur Herleitung des Namens Pottasche.* (Vgl. REISENEGGER, S. 1713.) Der Name Pottasche ist vermutlich aus Pottingasche oder Puttasche entstanden (Auslaugen von Holzasche in Pott oder Pottung-Bottich); vgl. darüber „Elementa Chemiae" von HERMANN BOERHAVES, Leyden 1732, Bd. II, S. 771. (Chem.-Ztg. **32** 1140. 21/11. 1191. 5/12. Göding.) BLOCH.

K. A. Hofmann und **G. Bugge**, *Das Spektrum von Neo-Erbiumoxyd und der Kirchhoffsche Satz.* Aus dem Erbiummaterial von NILSON wurde, wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 308—12; C. **1908**. I. 796) mitgeteilt, ein nicht weiter zerlegbares Neo-Erbiumoxyd (At.-Gew. für R^{III} = 167,43) gewonnen. Im Absorptionsspektrum des Nitrats fehlen die Streifen λ = 648, 549, 474 und 468. — Das *Reflexionsspektrum* des geglühten *Oxyds* zeigt auffallenderweise eine große Anzahl scharfer Linien, die sehr regelmäßig um bestimmte Maxima gruppiert sind. Wie aus den mitgeteilten Wellenlängentabellen hervorgeht, stimmen diese Absorptionsmaxima mit den Emissionsmaxima des als Auerstrumpf glühenden reinsten Oxyds überein. Der *Kirchhoffsche Satz* von der Umkehrbarkeit der Spektra findet also hier, für einen festen Körper, Bestätigung.

Die *Absorptionsmaxima der Nitratlösung* erscheinen gegen die Emissions- und die Absorptionsmaxima des Oxyds nach Rot verschoben. Doch bestehen auch hier

Zusammenhänge; das Maximum im Rot und das im Blau zeigt ziemliche Übereinstimmung, auch die Zahl der Maxima (9) ist die gleiche. Daß die Art, in der das Oxyd gebunden ist, keine wesentliche Rolle bei der Lichtabsorption spielt, geht aus der Ähnlichkeit verschiedener *Salzspektra* (*Nitrat, Sulfat, Oxalat*) hervor. — Außer den Hauptlinien im Reflexionsspektrum des Erbiumoxyds existieren eine große Zahl zum Teil schwächerer Linien, die in gleichen Abständen um die Hauptlinien gruppiert sind. Diese Erscheinung entspricht offenbar dem zweiten Gesetz von DESLANDRES; die Hauptlinien im Oxydspektrum sind auf die Grundschwingungen der Erbiumelektronen zurückzuführen, die Nebenlinien werden durch Störungen der Grundschwingungen hervorgerufen.

Ferner untersuchten die Vff. die Spektren von holmium- u. europiumhaltigem, sowie von solchem Erbiumoxyd, das starke Beimengungen von leichteren Yttererden enthielt. Auch Mischungen von Erbiumoxyd mit MgO, Al_2O_3 u. ZrO_2 gaben Absorptionsbanden; in diesem Falle beeinflußte allerdings das feste Lösungsmittel die Lage der Linien. — Das trockene *Sulfat* zeigt im *Reflexionsspektrum* sowohl Bänder als Linien, was auf einen Übergang von den Bänderspektren der Salze zum Linienspektrum des Oxyds hindeutet.

Zum Schluß werden theoretische Folgerungen aus der vorliegenden Unters. gezogen, die sich auf eine auch im festen Zustande mögliche Freiheit für *Elektronenbewegungen* beziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3783—89. 23/10. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss. München.) BLOCH.

St. Meyer, *Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen seltener Erden.* AUER v. WELSBACH hat kürzlich (S. 573) das *Ytterbium* in zwei neue Elemente zerlegt, das *Aldebaranium* (At.-Gew. 172,90) und das *Cassiopeium* (At.-Gew. 174,23). Der Vf. hat die *magnetische Suszeptibilität* der reinsten Oxyde dieser Körper gemessen. Bedeutet K die molekulare Suszeptibilität, bezogen auf ein Grammolekül im Liter, so ergab sich für $K \cdot 10^6$ der Wert 18,3 für Ad_2O_3 und 3,78 für Cp_2O_3; für Ad ist $K \cdot 10^6 = 9$, für Cp = 2. Dem Aldebaranium kommt also ein kleineres Atomvolumen zu als dem Cassiopeium. Das magnetische Verhalten dieser Körper steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß das Spektrum des Ad mehr Linien aufweist als das des Cp. Oxyde und Salze des Ad u. Cp sind nicht gefärbt, während doch im allgemeinen die Salze der stark magnetischen Elemente gefärbt sind.

Der Vf. vergleicht ferner die Spektren des reinsten *Dysprosiums* u. *Holmiums*. Er kommt zu dem Schluß, daß dem Restelement, das im Ho als Begleiter des Dy anwesend ist, eine ziemlich große Anzahl von Spektrallinien u. infolgedessen auch eine hohe Magnetisierungszahl zukommt. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Ho und Dy an zwei Präparaten AUER v. WELSBACHs ergab für ersteres den Wert $K \cdot 10^6 = 50$, für das letztere $K \cdot 10^6 = 46$. Dies deutet darauf hin, daß in beiden Präparaten ein gemeinsamer stark magnetischer Bestandteil enthalten ist.

Pulverisierte Metallgemische von *Yttrium-Erbium* und von *Erbium-Holmium* erwiesen sich als nicht viel magnetischer als die Oxyde, zeigten aber Remanenz. Die pyrophoren *Cer-Eisen-* und *Lanthan-Eisen-Legierungen* AUER v. WELSBACHs sind relativ schwach magnetisch. Möglicherweise lassen sich hochmagnetische Legierungen aus den Elementen dieser Gruppe erhalten, wenn man Präparate besonders hoher Dichte herstellen könnte. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1017—22. 9/7. Wien. 2. physik. Inst. der Univ.) BLOCH.

G. Malfitano und **L. Michel**, *Über die Hydrolyse des Eisenchlorids; Einfluß der Neutralsalze.* In Anschluß an frühere Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 185. 1275; **146**. 338; C. **1907**. II. 1390; **1908**. I. 606. 1254) zeigen Vff., daß Ggw. von KCl alle kolloidalen Eigenschaften einer $FeCl_3$-Lsg. erhöht. Aus Leitfähigkeits-

messungen geht hervor, daß die Zers. der $FeCl_3$-Lsg. in Ggw. von *Kaliumchlorid* vergrößert wird, wenn letzteres nicht in höherer Konzentration zugegen ist, als $FeCl_3$. Im entgegengesetzten Falle beginnt nach der Hydrolysierung bei 100° die Leitfähigkeit bei 18° abzunehmen. Je nach der Menge des KCl ändern sich Teilchengröße und Zus. (Verhältnis Fe : Cl). Andere Chloride, wie NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $MgCl_2$ verhalten sich ähnlich, auch KNO_3, während $HgCl_2$ keinen merklichen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübt. Salze mit mehrwertigen Anionen wirken wie die entsprechenden SS. In Ggw. steigender Salzmengen vermindert sich die Zahl der F'''; die B. von $Fe(OH)_3$ ist gehemmt, wenn die Menge des Salzes nicht ausreicht, die Ionisation herabzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 803—6. [2/11.*].) LÖB.

Pierre Jolibois, *Über die Zinkphosphide.* Bringt man geschmolzenes Zn auf trockenen roten P, der sich auf dem Boden eines Tiegels aus gebranntem Ton befindet, und erhitzt die M. im PERROTschen Ofen bis zum Aufhören der Entw. von Phosphordämpfen, so erhält man Schmelzen, die bis zu 15% P enthalten. Sämtliche derartige Schmelzen liefern, wenn sie im Vakuum auf 600° erhitzt oder mit Hg erschöpft oder bei 0° mit rauchender HNO_3 behandelt werden, als Rückstand das *Zinkphosphid*, Zn_3P_2 von VIGIER, RENAULT u. HVOSLEF, D.^{13} 4,55. Oktaeder, unl. in Zn, unschmelzbar, sd. im H bei 1100°, wird durch HCl quantitativ im Sinne der Gleichung: $Zn_3P_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2PH_3$ zers., entwickelt bei der Einw. von verd. HNO_3 ebenfalls reinen PH_3. Läßt man im Vakuum bei 400° Phosphordämpfe auf das erwähnte Phosphid einwirken, so erhält man eine braune, nicht geschmolzene M., die bei der Behandlung mit verd. HCl das *Zinkphospid*, ZnP_2 von HVOSLEF u. RENAULT als schwarzes Pulver, D.^{15} 2,97, zurückläßt. Dieses Phosphid beginnt sich bei 500° in P u. Zn_3P_2 zu spalten, fixiert bei 400° keinen P mehr, ist beständig gegen konz. H_2SO_4 und wird durch konz. HCl langsam unter Entw. von PH_3 u. B. von *festem Phosphorwasserstoff*, P_2H, zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 801—3. [2/11.*].) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Einige Betrachtungen über Radiologie.* Der Vf. erörtert die Zerfallstheorie der radioaktiven Substanzen von RUTHERFORD u. SODDY, die nach seiner Ansicht einer Ergänzung bedarf. Er meint, daß der *Äther* Anteil nimmt an den radioaktiven Umwandlungen. Statt zu schreiben: Radium = α-Teilchen + β-Teilchen + Emanation sei es besser zu formulieren: Radium + Äther = α-Teilchen + β-Teilchen + Emanation. Es soll sich also innerhalb der radioaktiven Atome ein Kondensationsvorgang abspielen, wie ihn LAPLACE für die Kosmogenie eingeführt hat. Hierdurch seien auch die Differenzen in den Angaben über die Lebensdauer eines Ra-Atoms zu erklären. Auch die Frage nach der Gewichtsverminderung des Radiums beim Zerfall erfahre eine neue Beleuchtung, indem sehr wohl eine Vermehrung des Gewichts möglich sei. — Zum Schluß wirft der Vf. die Frage auf, ob es sicher ist, daß die α-Strahlen nur einen Fortgang von negativen Elektronen bedeuten, und ob es nicht möglich wäre, daß einer Strahlengattung ein Zuströmen elektropositiven Äther zugrunde liegen könne. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1009—12. 20/10.—5/11.) BLOCH.

H. Wilde, *Über das Atomgewicht von Radium und anderen elementaren Stoffen.* (Vergl. Philos. Magazine [6] **15** 280; C. **1908**. I. 929.) Die Atomgewichte der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems sind nach folgendem Schema angeordnet: Man multipliziert das Atomgewicht des 2. Elementes, also in der ersten Gruppe 23, mit einer ganzen Zahl und subtrahiert das Atomgewicht des 1. Elementes (7). Auf diese Weise kommt z. B. Hg in die erste Gruppe ($9 \times 23 - 7 = 200$),

Pb in die zweite Gruppe. In der ersten Gruppe sind 2 Elemente mit den Atomgewichten 154 und 177 noch unbekannt. *Radium* erhält das Atomgewicht 184. Frau CURIE und THORPE haben zwar aus der Analyse des Chlorids 226 gefunden, doch nur unter der unbewiesenen Annahme, daß das Chlorid die Formel $RaCl_2$ besitzt. Nimmt man die Formel RaCl als richtig an, so vermindert sich das Atomgewicht des Ra um 35, wird also 191! Daß dieser Wert noch immer höher ist als der theoretische 184, kann durch Analysenfehler und einen etwaigen Gehalt an Uran erklärt werden! (Philos. Magazine [6] **16**. 824—30. Nov. [28/9.] Alderley Edge.)
SACKUR.

W. Ramsay, *Mitteilungen der Radiumkommission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. 4. Beobachtungen über die Unbeständigkeit des Radiumbromids.* (3. Mitteilung vgl. RUTHERFORD 8. 1916). Das Gewicht des von der Wiener Akademie der Wissenschaften gelieferten Ra-Salzes nahm auf der Reise nach London von 0,5 auf 0,388 g ab. Die Aktivität einer Probe des Präparates (A) wurde mit der eines sehr reinen wasserfreien Chlorids (B) verglichen und dafür der Wert 107,2 gefunden, wenn B = 100 ist. Das At.-Gew. des Ra in B war 218,4. A enthielt 90,6% Bromid, also entsprachen die 0,388 g Substanz 0,4547 g $RdBr_2$ oder 0,4971 g $RdBr_2 \cdot 2H_2O$.

Das Salz löste sich nur z. T. in W. Die dabei entweichenden Gase (im ganzen 1,312 ccm) enthielten 0,015 ccm CO_2, 0,047 H_2, 1,125 ccm O_2, 0,125 ccm N_2 + He. In dem Rückstand von N_2 u. He, der mittels mit fl. Luft gekühlter Cocosnußkohle von N_2 befreit wurde, trat das He-Spektrum, allerdings schwach, auf.

Innerhalb zweier Jahre hat sich das Salz in Carbonat umgewandelt; beim Einpipettieren von HBr brauste es auf und entwickelte CO_2.

Der Vf. berichtet ferner über die Einw. des Salzes auf die Haut. 3 seiner Finger, die 10 Minuten in unmittelbarer Nähe des Präparates waren, zeigten nach 7 Monaten Erscheinungen, wie sie nach einer vom Rudern erzeugten Blase auftreten; die Haut ist abgestorben und trennt sich ab. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1013—16. 6/11. [9/7.*].)
BLOCH.

A. Th. Cameron und **W. Ramsay**, *Das Spektrum der Radiumemanation.* Der frühere Vers. (Proc. Royal Soc. London **73**. Serie A. 470; C. **1904**. II. 504) wurde mit der Emanation, die sich aus 477 mg $RaBr_2$ nach 12 Tagen entwickelt hatte, wiederholt. Das Spektrum wurde 3 mal photographiert; die Expositionsdauer betrug das erste Mal 4—5 Minuten, beim zweiten und dritten Male 8 Minuten. Wie früher verblich nach kurzer Zeit das Spektrum, und das des H trat an seine Stelle. Bei einigen Linien ließ sich allerdings eine Zunahme der Intensität beobachten, was auf das Auftreten von Zerfallsprodd. der Emanation schließen läßt. Die anfangs verwendeten Al-Elektroden wurden später durch Cu ersetzt, das die Emanation weniger rasch absorbiert. Die beobachteten Linien im Grün, Blau, Violett und Rot, deren Wellenlängen angegeben werden, stimmen im allgemeinen mit den früher angegebenen überein; doch wurden auch einige neue gefunden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 210—13. 2/7.)
BLOCH.

E. Rutherford und **T. Royds**, *Die Wirkung von Radiumemanation auf Wasser.* RAMSAY u. CAMERON haben bei ihren Arbeiten über die Umwandlungen von Elementen auch die Entstehung von *Neon* aus Emanation in Ggw. von W. beobachtet (S. 1852). Die Vff. können dieses Ergebnis bei ihren sehr sorgfältigen Arbeiten nicht bestätigen. Es gelang zunächst nachzuweisen, daß es noch leicht möglich ist, die in $^1/_{16}$ ccm Luft vorhandene Neonmenge, d. h. weniger als 1 Millionstel ccm zu erkennen. Bei 3 Verss. mit Radiumemanation nach der S. 1093 beschriebenen Methode haben die Vff. nur einmal ein Neonspektrum beobachtet, und dieses war

nicht stärker, als durch das Eindringen von etwas Luft erklärt werden kann. Aus dem W., welches die Emanation von 200 mg Ra gelöst enthalten hatte, konnte bei 4 Verss. auch nicht eine Spur Neon gefunden werden. (Philos. Magazine [6] **16**. 812—16. Nov. 6/10. University of Manchester.) SACKUR.

H. Geiger, *Über die Zerstreuung der α-Teilchen durch Materie.* (Vgl. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] **12**. 143; C. **1906**. II. 947.) Der Vf. hat die Methode der Szintillationen benutzt, um die Größe der Zerstreuung der durch Materie hindurchgegangenen α-Teilchen zu bestimmen. Die α-Strahlen, die von einer am Ende einer 2 m langen Glasröhre befindlichen Strahlungsquelle (RaC oder besser in einem Röhrchen eingeschlossene Emanation) ausgehen, passieren einen engen Spalt und rufen am anderen Ende der Röhre auf einem Phosphorescenzschirm ein Bild des Spaltes hervor. Mittels eines beweglichen Mikroskops läßt sich die Zahl der dort auftreffenden Lichtblitze bestimmen. Die Schirmfläche wird so in bestimmten Entfernungen vom Mittelpunkt (gewöhnlich jeden zweiten mm) nach Szintillationen „abgesucht". Durch Eintragen der Zahl der Lichtblitze pro Minute einerseits und der dazu gehörigen Entfernung vom Mittelpunkt andererseits in ein Koordinatensystem erhält man eine Kurve für die Zerstreuung der α-Teilchen. — In gutem Vakuum findet keine Zerstreuung statt. Bei Zutritt von Luft wächst die Fläche der beobachteten Szintillationen. Ist der Spalt mit *Aluminium*folie bedeckt, so ist die Zerstreuung kleiner als bei Anwendung eines gleich dicken *Gold*blättchens. — Da α-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit anwesend sind, so findet eine teilweise Absorption durch die Metallblättchen statt. Diesem Umstand wird durch eine Korrektur der Kurven Rechnung getragen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 174—77. 17/7. [18/6.] Univ. of Manchester.) BLOCH.

Vincenzo Borelli, *Über die Konstitution einiger Quecksilberverbindungen mit komplexen Kationen.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **30**. I. 361; C. **1908**. II. 288.) Andere Mercurihaloide als das Cyanid werden untersucht, wo die Verhältnisse infolge der geringeren Löslichkeit der nichtkomplexen Salze komplizierter liegen. Das Gleichgewicht $R \cdot HgX \rightleftharpoons R' + HgX'$, wo X ein Halogen, R' ein beliebiges Anion bedeutet, ist der einfachste Fall, der bei gleicher Konzentration der beiden Komplexbildner in nicht zu konz. Lsgg. eintritt. Die Tendenz zur Komplexbildung nimmt, genau nach der ABEGG-BODLÄNDERschen Theorie, mit der Stärke der Halogenanionen ab.

Trägt man in eine konz., sd. Lsg. von $Hg(ClO_4)_2$ wachsende Mengen HgJ_2 ein, so erhält man eine stark lichtbrechende Lsg., die beim Abkühlen HgJ_2 absetzt, aber noch komplex gebundenes HgJ_2 enthält. Läßt man eine 4-n. $Hg(ClO_4)_2$-Lsg., die in der Hitze mit HgJ_2 gesättigt ist und den Überschuß wieder abgegeben hat, im Vakuum verdunsten, so scheiden sich weiße, harte, undurchsichtige Krystalle von der Formel $Hg(ClO_4)_2 \cdot HgJ_2$ aus. Der Vf. beobachtet, daß *Mercurijodid* bei 80° merklich verdampft, was analytisch wichtig ist. Jene Verb. wird von W. teilweise zers. Kryoskopische Messungen geben für Lsgg. von *Mercuriperchlorat* auch in konz. (0,75-n.) Lsg. eine zu große Dissoziation, die nicht durch Hydrolyse erklärt werden kann. Die Depression sinkt bei Zugabe von HgJ_2, doch scheint die Tendenz zur Komplexbildung geringer zu sein als beim $Hg(CN)_2$. Das Leitvermögen der Perchloratlsg. nimmt ebenfalls durch die Zugabe von HgJ_2 deutlich zu. Ebullioskopische Messungen mit BECKMANNs Dampfstromapparat, die in einem weiteren Konzentrationsgebiet möglich sind als die kryoskopischen Messungen, ergeben für nicht zu konz. Lsgg. eine Erhöhung der Molekelzahl beim Einwägen von HgJ_2, die nicht auf rein physikalischer Lsg. von HgJ_2 beruhen kann, da das reine Salz

unl. ist. Nur in sehr konz. $Hg(ClO_4)_2$-Lsgg. (ca. 2-n.) sinkt der Kp. beim Einwägen von HgJ_2. In nicht zu konz. $Hg(ClO_4)_2$-Lsgg. wird die Rk. auftreten:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow 2(HgJ)^{\cdot} + 2ClO_4'.$$

Eine eingehende Diskussion der Versuchsdaten zeigt, daß in konz. $Hg(ClO_4)_2$-Lsgg. immer größere, stark dissoziierte Komplexe, bis $(Hg_4J_2)^{VI}(ClO_4)_6$ u. $(Hg_5J_2)^{VIII}(ClO_4)_8$, gebildet werden, daß daneben voraussichtlich nichtdissoziierte Molekeln $HgJ_2(ClO_4)_2$ und $Hg_3J_2(ClO_4)_4$ neben ihren sukzessiven Dissoziationsprodd. gebildet werden. Die Änderung der molekularen Siedepunktserhöhung mit der Konzentration, die Änderung der Dissoziation u. der Hydrolyse machen die Rechnung kompliziert und etwas unsicher. Bisher konnte nur die eine einfache Komplexverb. isoliert werden. Es liegen also ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der entsprechenden Cyanidverb. vor. Eine Überführungsbest. zeigt, daß HgJ_2 tatsächlich zur Kathode wandert, wie von vornherein angenommen war.

Löst man in einer k. gesättigten $Hg(ClO_4)_2$-Lsg. auf dem Wasserbad $HgBr_2$ fast bis zur Sättigung auf, so krystallisiert beim Erkalten ein Gemisch von $HgBr_2$ und dem Komplexsalz aus, ein Zeichen dafür, daß die Neigung zur Komplexbildung beim Bromid noch um eine Stufe geringer ist. Die Verb. $HgBr \cdot ClO_4$ ist in viel w. W. und in A. ziemlich ll. In einer 0,75-n. $Hg(ClO_4)_2$-Lsg. erzeugt Zugabe von $HgBr_2$ eine weitere Depression des E., weil nur ein Teil in das Komplex eintritt. Etwa die Hälfte des $HgBr_2$ existiert in der Lsg. in Form von Ionen $(HgBr)^{\cdot}$, ein anderer Teil in Form von komplexen Ionen, wohl $(Hg_2Br_2)^{\cdot\cdot}$; daneben dürften auch nichtdissoziierte Moleküle vom einfachen und doppelten Formelgewicht auftreten. — Das ebullioskopische Verhalten des *Mercuribromids* ist normal (Mol.-Gew. ca. 370 statt 360). In 0,8—2,0-n. $Hg(ClO_4)_2$-Lsgg. bewirkt Zufügung von $HgBr_2$ durchweg eine Siedepunktserhöhung. Die Löslichkeit ist weit größer als die in reinem W. Weitaus das meiste Bromid bildet $HgBr^{\cdot}$-Ionen, daneben existiert freies $HgBr_2$. Die Existenz von bromhaltigen Kationen wird auch durch einen Überführungsversuch festgestellt.

Das Komplexsalz $HgCl \cdot ClO_4$ ist nicht rein zu erhalten. Bei fraktionierter Krystallisation einer Lsg., die gleiche Moleküle $HgCl_2$ und $Hg(ClO_4)_2$ enthält, hat keine Fraktion die obige Zus. Eine geringe Neigung zur Komplexbildung folgt aber aus Leitfähigkeitsmessungen. Bei Zugabe von $HgCl_2$ zu einer $Hg(ClO_4)_2$-Lsg. steigt das Leitvermögen, bis das molekulare Verhältnis beider Verbb. in der Lsg. 1 : 1 geworden ist. Auch die Verb. $(HgCl)NO_3$ ist nicht darzustellen, doch folgt auch ihre Existenz aus dem Gang des Leitvermögens von $Hg(NO_3)_2$-Lsgg. bei Zusatz von $HgCl_2$.

Trägt man *Mercurirhodanid* in eine konz. h. Lsg. von $Hg(ClO_4)_2$ ein, so löst es sich unter CO_2-Entw., Trübwerden der Lsg. u. Absetzen eines feinkrystallinischen, weißen Nd., bis beide Verbb. in äquivalenter Menge vorhanden sind. Der Nd. ist unl. in W. und in konz. SS., l. in Königswasser, er explodiert beim Schlag oder beim Reiben mit blauer Flamme. Seine Zus. wird nicht weiter untersucht. Die Lsg., die wenig Hg mehr enthält, gibt beim Erkalten Krystalle, die beim Erwärmen mit KOH NH_3 entwickeln und Cl als Chlorid, Chlorat und Perchlorat enthalten. Die Verb. $(HgSCN)ClO_4$ ist also in der Hitze sehr zersetzlich. Trägt man das Rhodanid in k. Perchloratlsg. ein, so bildet sich wohl Komplexsalz, doch zerfällt es langsam. Nur bei raschem Arbeiten in der Kälte ist das Salz $(HgClO_4)SCN$ zu isolieren. Kryoskopische Messungen ergeben, daß die Molekularkonzentration erheblich abnimmt, wenn man beide Salze zusammenbringt. Die Tendenz zur Komplexbildung ist also groß, und es scheinen sich sehr komplexe Molekeln zu bilden.

Masumi Chikashigé hat (Journ. Chem. Soc. London **87**. 822; C. **1905**. II. 106) die in W. l. Verb. $2Hg(ClO_4)_2 \cdot HgO \cdot 12H_2O$ beschrieben, die der Vf. nicht wieder

darstellen kann. Ebullioskopische Beetst. zeigen, daß Komplexbildung eintritt, und zwar höchstwahrscheinlich kathodische Komplexbildung. Die vom Vf. erhaltenen Prodd. scheinen keine bestimmte Formel zu haben, sondern sind stets undefinierte Gemische von $Hg(ClO_4)_2$ und HgO. Das in Frage stehende Salz dürfte kaum in W. ohne Zers. l. sein. Der Vf. weist nach, daß die Komplexe um so komplizierter sind, je konzentrierter die $Hg(ClO_4)_2$-Lsgg. sind, in die das HgO eingetragen wird $[(Hg_4O)^{II}, (Hg_8O)^{III}$ u. $(Hg_3O)^{\cdot\cdot}]$. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 421—74. 1/11. 7/6. Turin. Elektrochem. Lab. des Kgl. Polytechn.) W. A. Roth Greifswald.

T. H. Laby, *Eine Neuberechnung des Dampfdruckes von Quecksilber.* Der Vf. stellt nach sorgfältiger Diskussion der in der Literatur vorliegenden Beobachtungen über den Dampfdruck des Hg für diesen die folgenden Formeln auf: 1. zwischen 15 und 270° $\log p = 15{,}24431 - 3623{,}932/T - 2{,}367233 \log T$ und 2. zwischen 270 und 450° $\log p = 10{,}04087 - 3271{,}245/T - 0{,}7020537 \log T$. Die kritische Temp. des Hg liegt wahrscheinlich oberhalb 850°. (Philos. Magazine [6] **16**. 789—96.) Sackur.

Jean Meyer, *Beitrag zum Studium der Elektrolyse von Kupferlösungen.* Die Theorie von Förster u. Seidel, Abel und anderen betreffend die Elektrolyse von Kupfersulfatlsgg. reicht zur Erklärung der zu beobachtenden Erscheinungen nicht aus, da nach dieser Theorie die Menge *Cuprooxyd*, welche sich in der Wärme bei der Elektrolyse von $CuSO_4$ bildet bei einem Potential, das geringer ist als das der Zers. des Kupfers, 1 g-Mol. (143,2) für 2·96540 Coulombs betragen müßte. In Wirklichkeit ist die Ausbeute an Cu_2O, wie diesbezügliche Verss. ergaben, beträchtlich geringer; sie kann noch geringer sein als der Gleichung:

$$1\,Cu_2O = 4{\cdot}96540 \text{ Coulombs}$$

entspricht. — Unter gewissen Bedingungen kann sich das Cu_2O, besonders in der Wärme, im Cuprisulfat wieder auflösen. Diese Wiederauflösung ist gewöhnlich begleitet von dem Ausfallen eines grünlichen, basischen Salzes wechselnder Zus. und ohne reduzierende Eigenschaften; vermutlich handelt es sich hier um dasselbe Salz, welches Tommasi durch einfaches Kochen einer Kupfersulfatlsg. erhielt. Die sekundäre Wiederauflösung des Oxyduls ist vielleicht die Ursache der B. von Cuprosulfat: $H_2O + Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2SO_4 + Cu(OH)_2$, und CuO erzeugt dann mit x Mol. $CuSO_4$ ein basisches Salz. — Die B. von Oxydul an der Kathode beruht auf demselben Mechanismus wie seine B. an der Anode; sie ist die Folge der einfachen Wiederauflösung des Cu im Cuprisulfat nach der umkehrbaren Gleichung: $Cu + CuSO_4 + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + H_2SO_4$. Sie ist unabhängig vom Strom u. der Konzentration der Cuproionen; es handelt sich um eine einfache chemische Erscheinung, die analog ist der Auflösung von Cu in $CuCl_2$. Es gibt in dieser Hinsicht keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den Vorgängen in einer salzsauren und schwefelsauren Cuprilösung.

Das neben metallischem Cu gebildete Cu_2O läßt sich leicht u. genau bestimmen durch Behandlung des Gemisches mit neutralem Ferrialaun, Ansäuern u Titrieren mit Permanganat. — Bei einem Potential, das geringer ist als das des Kupfers, kann man aus einer sauren, heißen $CuSO_4$-Lsg. bei Luftabschluß einen Nd. von reinem, metallischem Cu erhalten; das Bosesche Phänomen kann also nicht ausschließlich auf einer partiellen Entladung der Cupriionen im Sinne der Abelschen Gleichung $\overset{++}{Cu} + \Theta \longrightarrow \overset{+}{Cu}$ beruhen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 259—91. Juli. Mons.) Henle.

D. B. Dott, *Reduktion von Zinnoxyd.* Erwärmt man 0,15 g SnO_2 mit 0,5 ccm

unterphosphoriger S. $^1/_2$ Stde. lang über einer möglichst kleinen Bunsenflamme, so löst sich der Rückstand bis auf geringe Spuren in h. HCl. (Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 585. 7/11.) HEIDUSCHKA.

Ernst Cohen, *Neues über die Zinnpest: Die Museumskrankheit.* (Chem.-Ztg. **32**. 1041—42. — C. **1908**. II. 1336.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Kurnakow und **S. Shemtschushny**, *Die Härte der festen Metallösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 211; C. **1907**. I. 1727.) Das zurzeit vorliegende Tatsachenmaterial über die Härteverhältnisse metallischer Legierungen ist ziemlich dürftig und beschränkt sich hauptsächlich auf die Legierungen des Eisens mit Kohlenstoff, Silicium u. Mangan, u. andererseits auf die Legierungen des Kupfers mit Zinn, Zink, Nickel u. Mangan. Für all diese Legierungen wurde einerseits die B. fester Lsgg., andererseits aber das Steigen der Härte in den binären Gemischen festgestellt. Indem Vff. das vorhandene Versuchsmaterial durch eigene Härtemessungen verschiedener Legierungen und binärer Gemische bedeutend erweitert hatten, kommen sie zu folgenden Schlüssen über die Abhängigkeit der Härte von der Zus. *binärer Gemische*: 1. Die B. fester Metallsgg. ist von einer Härtezunahme begleitet; 2. die Härteänderungen einer ununterbrochenen Reihe fester Metallsgg. vom Typus $A\,B^{0-\infty}$ lassen sich durch eine kontinuierliche Kurve mit einem Maximum ausdrücken; 3. dieses Härtemaximum entspricht im allgemeinen dem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit, und 4. eine Veränderung der Zus. der festen Phase in den Grenzkonzentrationen der festen Lsgg. vom Typus $A\,B^{n_1-n_2}$ verursacht eine plötzliche Änderung der Richtung der Härtekurve.

Fig. 68.

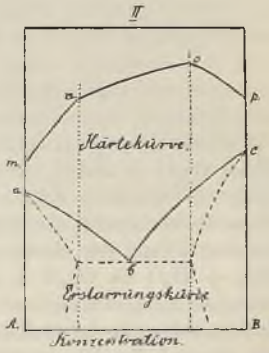


Fig. 69.

Auf Grund dieser Tatsachen stellen Vff. folgende vier Haupttypen von Härtekurven binärer Gemische auf, deren Zusammenhang mit den Erstarrungskurven dieser Gemische aus den Figg. 68—71 zu ersehen ist. Der erste dieser Typen (Fig. 68) entspricht einer ununterbrochenen Reihe fester Lsgg. von der allgemeinen Form $A\,B^{0-\infty}$. Hierzu gehören die von Vff. bestimmten Härtekurven der Legierungen: Cu + Ni, Au + Ag u. Au + Cu. — Der dritte Typus (Fig. 70) charakterisiert binäre Systeme, die beim Erstarren ein mechanisches Gemisch der beiden Komponenten bilden. Das Erstarrungsdiagramm solcher Systeme besteht aus zwei im Eutektikum (*b*) sich schneidenden Kurven. Ihr Härtediagramm muß nach Analogie mit der elektrischen Leitfähigkeit derartiger Systeme eine gerade Linie dar-

stellen. Derartige Verhältnisse wurden auch tatsächlich von CALVERT u. JOHNSTON (Pogg. **108**. 573) bei dem System Sn + Zn beobachtet. Diese einfache Form des Härtediagramms tritt aber nur dann auf, wenn bei der gemeinsamen Krystallisation der beiden Komponenten keine Deformation der ausgeschiedenen Krystalle stattfindet. Meistenteils ist dies aber nicht der Fall, wie aus den Beobachtungen von ROBERTS-AUSTEN und SSAPOSHNIKOW über die Zunahme der Bruchfestigkeit und der Härte für die eutektischen Gemische der Legierungen Pb + Sb, Pb + Sn und Zn + Cd zu ersehen ist. — Das zweite Diagramm (Fig. 69) stellt die Härteänderungen binärer Systeme dar, die eine Diskontinuität in den festen Lsgg. AB^{0-n_1} und $AB^{n_2-\infty}$ aufweisen. Dieser Fall kann als eine Kombination der Typen I. und III. aufgefaßt werden. Von den bekannten Metallkombinationen gehören zu diesem Typus die Cu-Ag-Legierungen u. die von SSAPOSHNIKOW studierten Al-Zn-Legierungen. — Das vierte Diagramm (Fig. 71) charakterisiert das Vorhanden-

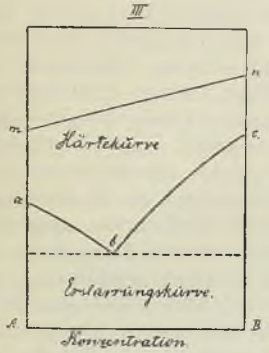


Fig. 70.

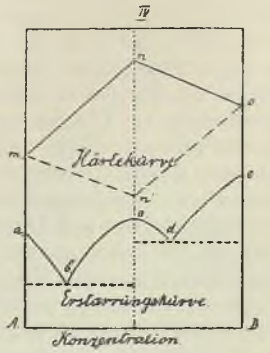


Fig. 71.

sein einer bestimmten chemischen Verb. Die Härte einer solchen binären Verb. kann in bezug auf die Härte ihrer Komponenten sehr verschieden ausfallen. Sie kann sowohl kleiner, als auch größer als die Härte der beiden Komponenten sein. Demnach wird dem Härtediagramm die Gestalt *m n' o* oder *m n o* zukommen. BEKETOW und RICHARDS haben auf den Zusammenhang zwischen der Kontraktion und der Wärmeentw. bei der B. chemischer Verbb. hingewiesen. Gleichzeitig mit der Zunahme dieser Größen nimmt auch die Härte zu. Auffallend große Härten werden bei Verbb. von geringer chemischer Aktivität beobachtet, deren Molekeln wie im Falle von BeO, Al_2O_3, MgO und SnO_2 polymerisiert erscheinen.

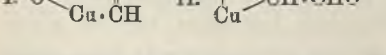
Die von Vff. nach der sklerometrischen Methode ausgeführten Härtemessungen umfaßten die Systeme: Cu + Ni, Au + Ag u. Au + Cu. — Die *Kupfer-Nickel-Legierungen* bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. In Übereinstimmung damit entspricht auch das Härtediagramm dieser Legierungen dem ersten Typus, indem es aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve mit einem ausgesprochenen Maximum bei 50 Atom-% Ni besteht. Die von FEUSSNER u. LINDECK bestimmte Kurve der thermoelektrischen Kräfte dieser Legierungen verläuft ganz analog der Härtekurve. Dagegen weist die ebenfalls kontinuierliche Leitfähigkeitskurve ein Minimum auf. Hieraus erkennt man, daß einer Härtezunahme isomorpher Gemische eine Verminderung ihrer elektrischen Leitfähigkeit und eine Zunahme deren thermoelektrischer Kräfte entspricht. — *Gold-Silber-Legierungen* liefern ein typisches Beispiel eines ununterbrochenen isomorphen Gemisches von der allgemeinen Formel $AB^{0-\infty}$. Für beide Metalle sind im freien Zustande keine poly-

morphen Formen bekannt u. die sich bildenden festen Lsgg. behalten ihre Stabilität auch bei niederen Tempp. Dementsprechend besteht auch das Härtediagramm dieser Legierungen aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve mit einem ausgesprochenen Härtemaximum bei 50 Atom-% Au (Typus I.). Dies stimmt ziemlich gut mit den Angaben der Technik, wonach die Legierung aus einem Gewichtsteil Ag mit zwei Gewichtsteilen Au die maximale Härte besitzen soll. *Legierungen des Goldes mit Kupfer.* Für dieselben hatten Vff. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 218; C. **1907**. I. 1727) die Existenz einer ununterbrochenen Mischungsreihe vom Typus *Au* $Cu^{0-\infty}$ nachgewiesen. In vollem Einklange damit stehen die bekannten Leitfähigkeitsmessungen von MATTHIESSEN. Auch die Härtekurve erwies sich kontinuierlich mit einem ausgesprochenem Maximum in der Gegend von 45—50 Atom-% Au (Typus I.).

Die Härte kann als der Widerstand aufgefaßt werden, den ein gegebener Körper den äußeren Kräften leistet, welche bleibende Formänderungen hervorzurufen bestrebt sind. Bei plastischen Stoffen entsprechen also den Härten diejenigen Druckwerte, bei denen ein *Fließen* der festen Substanz durch eine Öffnung von bestimmten Dimensionen eintritt. Messungen dieser *Fließdrucke* hatten Vff. mit der Presse des Fürsten A. GAGARIN ausgeführt, die mit einer Vorrichtung zum Selbstregistrieren u. zur Druckmessung versehen ist. Verss., die mit verschiedenen plastischen Körpern angestellt waren, hatten ergeben, daß die Fließdrucke als charakteristische Größen erscheinen, die sich parallel der Härte der untersuchten Substanzen ändern. Genau beschreiben Vff. die Messungen der Fließdrucke folgender Systeme: *p-Dichlorbenzol* + *p-Dibrombenzol.* Beide Stoffe bilden nach den Unterss. von KÜSTER, BRUNI und SPERANSKY eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. Die Kurve ihrer Fließdrucke erwies sich kontinuierlich mit einem deutlich ausgesprochenem Maximum bei 71,36 Mol.-% p-Dibrombenzol. — *Silberchlorid* und *Silberbromid.* Beide Salze krystallisieren im regulären System und stellen das typische Beispiel isomorpher Gemische in allen Verhältnissen. Das Erstarrungsdiagramm ihrer Gemische gehört zum Typus III. der Mischkrystalle von ROOZEBOOM, mit einem sehr flachen Temperaturminimum in der Gegend von 30—60 Mol.-% AgBr. In der Natur kommen öfters einzelne Glieder dieser isomorphen Reihe in Form verschiedener Mineralien vor. In Übereinstimmung damit ist auch die Fließdruckkurve dieser Systeme kontinuierlich mit einem charakteristischen Maximum bei etwa 50 Mol.-% AgBr. Analog verläuft auch die Härtekurve, die sklerometrisch bestimmt wurde. — Das System *Calciumsilicat* + *Mangansilicat*, das von **A. Ginsberg** untersucht wurde, bildet ebenfalls eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Demnach verläuft auch seine Härtekurve kontinuierlich und weist bei 15% $CeSiO_3$ ein ausgesprochenes Maximum auf. (Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 1—37. 12/10. [8/6.]; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1067—1104. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Johannes Scheiber, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupferacetylürs.* Bei einer Arbeit über die analytische Verwendbarkeit des Kupferacetylürs, über die demnächst berichtet werden soll, ergaben sich Tatsachen, die mit der Formulierung eines Kupferacetylürhydrats I. oder II. (vgl. MAKOWKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 826; C. **1908**. I. 1609) im Widerspruch standen. So war konstatiert, daß frisch gefälltes Acetylenkupfer leicht durch 2-stdg. Trocknen bei 100° über $CaCl_2$ in wasserfreies



Carbür übergeführt werden kann, worauf sich eine Bestimmungsmethode des Cu gründen ließ; dies sowohl, wie auch das sonstige Verhalten des Acetylenkupfers ist schwer mit den angegebenen Formeln in Einklang zu bringen. Eine mögliche Umlagerung andererseits des frisch bereiteten Präparats in *Dicuproacetaldehyd* (II.) scheint auch nicht einzutreten, da Verss. bei älteren, feuchten oder langsam getrockneten Präparaten zur Abspaltung von Acetaldehyd mittels HCl negativ verliefen. — Die Verss. des Vfs. ergaben, daß das Kupferacetylür in einer wasserfreien Form, C_2Cu_2 (vgl. KEISER, Amer. Chem. Journ. **14**. 285; C. **92**. II. 450), und einer monohydratischen, C_2Cu_2, H_2O (vgl. BLOCHMANN, LIEBIGS Ann. **173**. 176; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 274. [1874]), existiert. Systematische Trocknungsverss. ergaben, daß das W. in letzterer Form nicht als mehr oder weniger anhaftende Feuchtigkeit (vgl. LIEBERMANN, DAMEROW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1097; C. **92**. I. 740) enthalten ist, sondern in ziemlich festem Molekülverband, etwa dem Konstitutionswasser mancher Salze vergleichbar; gegen die Auffassung als Krystallwasser spricht die amorphe Beschaffenheit des Acetylürs, gegen die als absorbiertes W. der Umstand, daß dabei kaum Wahrung molekularer Verhältnisse zu erwarten steht; am besten dürfte das Verhalten des *Kupferacetylürhydrats* mit der älteren Formel $CH \vdots C \cdot Cu \cdot Cu \cdot OH$ harmonieren. — Weiter hat sich ergeben, daß das Kupferacetylür chemisch rein erhalten werden kann; der beim Auflösen in S. hinterbleibende, kohlige Rückstand, den KEISER (l. c.) für eine Verunreinigung durch C hielt, stellt keine Verunreinigung dar, sondern repräsentiert eine huminartige Substanz (vgl. SÖDERBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 762; C. **97**. I. 1011), deren Entstehung sekundären Vorgängen zugeschrieben werden muß. Die bei der Acetylürbereitung nach LOSSEN u. ILOSVAY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2697; C. **99**. II. 975) in einer mit überschüssigem Hydroxylamin versetzten Kupferoxydullsg. beim Einleiten des Acetylens neben dem amorphen, rotbraunen Acetylür sich ausscheidenden, graphitartig aussehenden Aggregate stellen lediglich eine andere Modifikation des Acetylenkupfers dar.

Experimenteller Teil. In Gemeinschaft mit **R. Flebbe**. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen; hier sei folgendes angeführt: Zuerst wurde mit eben gefällten und nur in der Kälte oder bei mäßiger Wärme ausgewaschenen Präparaten gearbeitet. Bei der Feststellung des Atomverhältnisses von Cu zu C, das durch Zers. des Acetylenkupfers durch Kochen mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 u. Best. des C als CO_2, des Cu als Rhodanür ermittelt wurde, ergab sich, daß das Verhältnis 1 : 1 wie in dem trocknen, so auch in eben bereiteten feuchten Präparaten vorhanden ist. — Bei der Zers. mit HCl führte die Analyse des neben dem als Hauptprod. auftretenden Acetylen erhaltenen humoiden Prod. zu einer Formel $(C_{11}H_8O_4)_x$; doch kann noch nicht gesagt werden, ob die Substanz stets gleichbleibende Zus. hat; die Entw. von Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. — Bei der Einw. von H_2S, Schwefelammonium oder Schwefelalkali in der Kälte wurden reichliche Mengen Acetylen frei, was wohl nur mit der Annahme der Acetylenbindung im Cuproacetylen erklärt werden kann; der Rückstand ist kein reines Kupfersulfür, sondern enthält noch organische Substanz; ob diese in Form einer humoiden Verb. zugegen ist oder als integrierender Bestandteil eines neuen Komplexes, Cuproacetylsulfür (vgl. BERTHELOT, LIEBIGS Ann. **138**. 249. [1866]), wird noch untersucht. — Die Verss. zum Nachweis der Existenz eines Kupferacetylürhydrats, C_2Cu_2, H_2O, deren Ergebnis oben mitgeteilt ist, wurden in der Weise angestellt, daß frisch bereitetes Acetylenkupfer unter verschiedenen Bedingungen getrocknet und von Zeit zu Zeit analysiert wurde; jede Probe wurde durch Reiben auf Ton mit Hilfe eines Porzellanspatels auf ihre Explosionsfähigkeit geprüft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3816—28. 7/11. [28/10.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie von E. BECKMANN.) BUSCH.

W. Bein, *Zur Ausdehnung des Äthyläthers und einiger Mischungen des Äthers mit Äthylalkohol.* Die in Gemeinschaft mit **Fischer** ausgeführten Verss. betreffen die Feststellung der Ausdehnung des im Handel erhältlichen reinsten Ä. (0,720), seiner Mischungen mit 5 und 10% A. von 90 Vol.-% (D. 0,7280, bezw. 0,7354) und einer technischen Äthersorte (Marke 0,728). Bis auf einige Einheiten in der fünften Dezimale sind die Beobachtungen sicher; für die Beistst. wurde die dilatometrische Methode (KREITLING) angewendet, die eingehend beschrieben und durch Fig. erläutert wird. Sämtliche Versuchsresultate sind in Tabellen zusammengestellt; hervorgehoben seien: Reiner Handelsäther, $D.^{0}_{4}$ 0,73680; $D.^{15}_{4}$ 0,72000; $D.^{25}_{4}$ 0,70855; Ä. + 5% A., $D.^{0}_{4}$ 0,74455; $D.^{15}_{4}$ 0,72800; $D.^{25}_{4}$ 0,71664; Ä. + 10% A., D^{0}_{4}. 0,75163; $D.^{15}_{4}$ 0,73540; $D.^{25}_{4}$ 0,72427. — In weiteren Abschnitten bespricht Vf. die D. und Ausdehnung des reinen Ä. wie seiner Gemische mit A. im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren (Tabelle), um schließlich überzugehen zur Berechnung der Tafel zur Ermittlung der wahren $D.^{15}$ des zur *Branntweindenaturierung* in Deutschland dienenden Ä. aus der scheinbaren D. und der Temp. — Im Anhang findet sich die Zusammenstellung einiger Arbeiten (und ihrer Ergebnisse) betreffend die Herst. des reinen Ä. und die B. von Verunreinigungen, ferner ein Überblick über die Rkk. auf die verschiedenen Verunreinigungen, die sich im Ä. durch Einw. von Luft und Feuchtigkeit bilden, und über die Reinigungsmethoden. (Abhandlungen der Kais. Normaleichungskommission **1908**. [VII.] 1—42. Separatabdruck. 10/11.) JOST.

M. J. Stritar und R. Fanto, *Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System.* Bemerkungen zu KREMANN, S. 1771. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 408. 27/10.) BLOCH.

Thomas Slater Price und **Douglas Frank Twiss**, *Über die Darstellung von Disulfiden.* Teil IV. *Ester der Dithiodiglykolsäure und der Dithiodilactylsäure.* (Teil III. vgl. S. 1172.) Entsprechend den früher angewendeten Verff. erhielten Vff. nun bei der Elektrolyse von Gemischen, die aus *Bromessigestern* und *Natriumthiosulfat* in wss.-alkoh. Lsg. entstanden, im Kathodenraum einer geteilten Zelle die Ester der Dithiodiglykolsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (I.), und ähnlich mit Gemischen aus *α-Brompropionestern* u. $Na_2S_2O_3$ Ester der *α-Dithiodilactylsäure*, $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (II.), mit Gemischen aus *β-Jodpropionestern* und $Na_2S_2O_3$ Ester der *β-Dithiodilactylsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (III.). Diese Ester sind leicht bewegliche Fll., schwerer als W., von besonderem, nicht gerade unangenehmem Geruch; sie geben bei der Hydrolyse mit HCl die freien SS. — Zur Darst. erhitzt man z. B. ein Gemisch von Bromessigester mit wenig überschüssigem $Na_2S_2O_3$ in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Bromessigester verschwunden ist, fügt zur k. Lsg. wenig überschüss. $KHCO_3$ und elektrolysiert im Kathodenraum mit rotierender Pt-Kathode von 0,5 qdm, während sich im Anodenraum 10%ige Sodalsg. und Platinfolie befindet, mit der theoretischen Strommenge, worauf sich der Ester mit 60—70% Ausbeute ölig ausscheidet. B. von beträchtlicheren Mengen Alkali ist zu vermeiden, daher Anwendung von $KHCO_3$; alkoh. Alkali würde die Ester zersetzen.

Dithiodiglykolsäurediäthylester, $C_8H_{14}O_4S_2$; aus 15 g Bromessigsäureäthylester, 24 g $Na_2S_2O_3$, 50 ccm W. u. 50 ccm 80%ig. A. bei dreiviertelstündigem Erwärmen; zur Elektrolyse des k. Gemisches nimmt man 75 ccm W., 9 g $KHCO_3$. Stromstärke 0,25 Amp. 3 Stdn. lang, dann nochmals Zufügen von 3 g $KHCO_3$ u. 0,5 Amp. bis zum Schluß; entsteht auch aus Chloressigester; $Kp._{14}$ 164°. — *Methylester*, $C_6H_{10}O_4S_2$; aus 15 g Bromessigsäuremethylester, 26 g $Na_2S_2O_3$ etc.; $Kp._{15}$ 154°. — *Dithiodiglykolsäure*, $C_4H_6O_4S_2$ (I.); Krystalle (aus einem Gemisch von 1 Tl. Essigester u. 9 Tln.

Bzl.), F. 107—108°. — *α-Dithiodilactylsäurediäthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2$; aus 16 g α-Brompropionsäureäthylester, 23 g $Na_2S_2O_8$ etc.; Kp.$_{14}$ 159°. — *α-Dithiodilactylsäure*, $C_6H_{10}O_4S_2$ (II.); Krystalle (aus W.), ll. in W., beginnt bei 110° zu erweichen, schm. teilweise bei 119°; die letzten festen Anteile verschwinden bei 127°. — *β-Dithiodilactylsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2$; aus 14,2 g β-Jodpropionsäureäthylester, 17 g $Na_2S_2O_8$ etc.; Kp.$_{17}$ 194°. — *β-Dithiodilactylsäure*, $C_6H_{10}O_4S_2$ (III); die Hydrolyse mit HCl erfolgt rascher als beim α-Dithiodilactylsäureester; Krystalle (aus W.).

Anhang. BERNTHSEN (LIEBIGs Ann. **251**. 1; C. **89**. I. 841) hat eine Reihe organischer Thiosulfosäureverbb. mit dem S-Atom am Benzolkern dargestellt, z. B. p-Aminodimethylanilinthiosulfosäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot S \cdot SO_3H$, und gezeigt, daß diese Verbb. beim Erwärmen mit verd. NaOH in unreine Disulfide übergehen. Diese Disulfide werden nach Verss. der Vff. auch bei der Elektrolyse rasch und ohne Verunreinigung durch Mercaptane gebildet. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 198. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1645—53. Okt. Mun. Techn. School. Birmingham.)
BLOCH.

Edward Charles Cyril Baly und **Cecil Henry Desch**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution.* Teil IX. *Die Nitroso- und Nitrogruppe.* (Teil VIII: Journ. Chem. Soc. London **91**. 1572; C. **1907**. II. 1603.) *Nitro-* und *Nitroso*verbb. besitzen ein charakteristisches *Absorptionsspektrum*, das aber durch die Bindungsverhältnisse der beiden Gruppen stark beeinflußt wird. Eine Diskussion der erhaltenen Resultate bleibt noch vorbehalten. Absorptionsspektren wurden bestimmt von: *Nitromethan*, *Nitroäthan*, *Styrol*, *ω-Nitrostyrol*, *Nitroamid*, *Methylnitroamid*, *Nitrocarbamid*, *Nitroguanidin*, *Nitrourethan*, *tert.-Nitrosoisopropylaceton*, *Kaliumoxysulfazotat* $O : N(SO_3K)_2$, *tert.-Nitrosobutan*, *Kupfernitrososulfonat*, *Nitrosobenzol*, *Nitrosourethan*, *Bariumnitrit*, *Natriumnitrit*, *Amylnitrit*, *Aminosulfosäure*, *Kaliumhydroxylaminodisulfonat*, *Natriumhyponitrit*, *nitrohydroxylsaurem Natrium*, *Nitrosulfosäure*, *Diäthylnitrosamin*, *Dimethylnitrosamin*, *Phenylmethylnitrosamin* (Proceedings Chem. Soc. **24**. 173—74. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1747—60. Okt. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) FRANZ.

Bohdan von Szyszkowski, *Experimentelle Studien über capillare Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Fettsäuren.* Es handelt sich um experimentelles Material zur Frage des Zusammenhanges zwischen der Oberflächenspannung und der Konzentration der Lsgg. einer Reihe von Fettsäuren, insbesondere zwischen Oberflächenspannung und elektrolytischer Dissoziation, gemessen als capillarer Depression auf Grund eines von OSTWALD aufgestellten und vom Vf. dahin umgeformten Satzes, daß die nicht dissoziierten Moleküle die Depression der Oberflächenspannung des W. hervorrufen, während die Ionen sich in dieser Hinsicht neutral verhalten. Zufällige Verunreinigungen führen zu keinen bedeutenden Abweichungen im Resultat, was diese Methode den Leitfähigkeitsbestst. nach Empfindlichkeit, Handlichkeit, Zuverlässigkeit u. Genauigkeit sehr wenig nachstehen läßt. Die Unterss. beziehen sich ganz besonders auf *n- und Iso-Butter-, Valerian- und Capronsäure.* Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt und werden diskutiert. Hier muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 385—414. 23/10. [7/8.] Leipzig-London-Kiew.) LEIMBACH.

S. Fokin, *Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen ungesättigter organischer Verbindungen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 419. 855; **39**. 607. 609; C. **1906**. II. 758; **1907**. I. 324; **1907**. II. 1324. 1365.) Vf. hatte den Verlauf der Oxydation der *Glyceride ungesättigter Fettsäuren* durch Sauerstoff unter dem katalytischen Einflusse verschiedener Metalle und Metalloxyde studiert. Er faßt diesen Vorgang als eine Art von Übertragungskatalyse auf, indem die betreffenden

Metalle zu höheren, unbeständigen Metalloxyden sich oxydieren sollen, welch letztere einen Teil ihres Sauerstoffs auf die ungesättigten Glyceride übertragen. Es soll nämlich die Rk.: $MO_2 + R_1CH:CHR_2 \rightleftharpoons MO + R_2\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CHR_2}$ stattfinden. Ihr Verlauf entspricht demjenigen monomolekularer Rkk., läßt sich also durch die logarithmische Formel: $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ ausdrücken. Bei schwach wirkenden Katalysatoren, ebenso wie bei geringen Katalysatorkonzentrationen, verläuft der Oxydationsprozeß linear, entsprechend der Gleichung: $K = \frac{x}{t}$. Derartige Verhältnisse wurden bei der Oxydation des *Oleins*, des *Holzöls*, *Sonnenblumenöls*, *Mandelöls* und den *Fettsäuren* des *Leinöls* beobachtet, wobei als Katalysatoren (Sikkative) die Verbb. (Oleate) folgender Metalle: Co, Mn, Cr, Ni, Ba, Pb und Ca gedient hatten. Am stärksten beschleunigten den Verlauf der Oxydation Co und Mn, am schwächsten Pb u. Ce. — Zwischen der Katalysatorkonzentration und der Oxydationsgeschwindigkeit ließ sich keine einfache Proportionalität feststellen. — Äußere Faktoren zeigten einen bedeutenden Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit der genannten Ester. Durch Feuchtgkeit wurde sie bedeutend vermindert, durch Licht vergrößert u. durch Temperaturerhöhung um 10° ungefähr verdoppelt. Stark beschleunigend wirkte auch die Erhöhung des Sauerstoffdruckes von 1 auf ca. 20 Atmosphären.

Reduktion ungesättigter Verbindungen. Unter dem katalytischen Einflusse des Platinmohrs u. des kolloidalen Platins wurden durch gasförmigen Wasserstoff folgende Verbb. reduziert: *Oleinsäure*, *Fettsäure des Leinöls*, *Allylalkohol*, *Croton-* u. *Maleinsäure*. Der Verlauf dieser Reduktionswrkgg. ließ sich durch die logarithmische Formel wiedergeben. Außerdem wurden in Ggw. des kolloidalen Platins noch folgende Verbb. reduziert: *Aconitsäure*, *Sorbinsäure*, *Undecylensäure*, *Citraconsäure*, *Itaconsäure*, *Nitrobenzol*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Acrolein* und *Zimtsäure*. — Ungesättigte cyclische Verbb. blieben intakt. — Durch Palladiummohr wurde die Reduktion der Oleinsäure bedeutend schwächer als durch Platinmohr beschleunigt. — Katalytisch beschleunigende Wrkgg. zeigte auch Nickel. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 276—321. 19/11.) V. ZAWIDZKI.

H. Großmann und **Albert Loeb**, *Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen. II. Die Rotationdispersion komplexer Kupferverbindungen.* (Vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1906**. 1024; C. **1907**. I. 25.) Versetzt man äquivalente Mengen von Kupfersulfat und *Weinsäure* mit allmählich gesteigerten Mengen Natronlauge, so tritt zunächst starke Drehungssteigerung auf. Wenn in der Lsg. Weinsäure, Kupfersulfat und NaOH im molekularen Verhältnis 1 : 1 : 2 vorhanden sind, wird ein Maximum erreicht. Darauf erfolgt schnelle Abnahme und Drehungsumkehrung bis zu einem Minimum bei Ggw. von 3,5—4 Mol. NaOH. Dann nimmt die Linksdrehung wieder ab, und es wird ein zweites Maximum der Rechtsdrehung erreicht. Im roten Licht tritt die erste Drehungsumkehrung nicht ein. Auch die Konzentration der Weinsäure u. Kupfersulfatlsg. sind von Einfluß. In saurer Lsg., beim ersten Maximalpunkt liegt wahrscheinlich der Komplex COONaCHOHCHOHCOO CuOH vor, während in alkalischer Lsg. wohl das sehr stark rechtsdrehende Salz

$$\begin{array}{l} COONa\cdot CH\text{——}CH\cdot COONa \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\cdot Cu\cdot O \end{array}$$

bestehen dürfte. Sämtliche Komplexverbb. sind durch anormale Rotationsdispersion ausgezeichnet; sie können unter Umständen auch zum Nachweis der Weinsäure in Gemischen mit nicht aktiven SS. benutzt werden. — Die *Äpfelsäure* bildet in saurer Lsg. ein durch starke Linksdrehung ausgezeichnetes Komplexsalz, vermutlich $COONaCH_2CHOHCOOCuOH$. Alkal. Lsgg. sind nur bei

Ggw. von viel überschüssiger Äpfelsäure existenzfähig. Die Rotationsdispersion ist gleichfalls anormal. — *Rohrzucker* u. *Mannit* vermögen wie die Oxysäuren 2, bezw. 1 Atom Kupfer in alkal. Lsg. zu halten; die Lsgg. zeigen ebenfalls die Erscheinung der Drehungssteigerung wie der Drehungsumkehrung mit wachsendem Gehalt an NaOH, sowie anormale Rotationsdispersion. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 994—1009. Nov. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

W. J. A. Jongkees, *Über Iminodiessigsäure und einige ihrer Derivate.* Um zu erfahren, wie sich Verbb. verhalten, deren Molekül gleichzeitig eine saure und eine basische Funktion besitzt, wurden eine Reihe von Substitutionsprodd. und Derivaten der *Iminodiessigsäure*, $NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, dargestellt, und der Charakter dieser Verbb. untersucht. — Iminodiessigsäure selbst verhält sich wie eine einbasische S.; mischt man 1 Mol. mit 2 Mol. KOH, so bildet sich das Mono-K-Salz $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2K$. Ein Anhydrid der Iminodiessigsäure läßt sich nicht erhalten; beim Erwärmen sowohl mit Essigsäureanhydrid wie mit P_2O_5 tritt Zers. ein, und beim Erhitzen der S. für sich erfolgt bei ca. 245° Schwärzung unter Entw. von CO_2 und H_2O. Durch Auflösen der S. in wenig verd. HCl und Zufügen von konz. HCl erhält man ein Chlorhydrat, $C_4H_7O_4N \cdot HCl$, Krystalle aus W., die sich bei ca. 255° unter Gasentw. und Schwärzung zers. Durch PCl_5 oder Thionylchlorid wird dies Chlorhydrat nicht angegriffen.

Beim Einleiten von HCl in eine sd. Suspension des Chlorhydrats in CH_3OH entsteht das Chlorhydrat des *Iminodiessigsäuredimethylesters*, $NH(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2 \cdot HCl$, weiße Nadeln aus CH_3OH, F. 183° unter Gasentw., relativ beständig; bei Verwendung von C_2H_5OH erhält man analog das sehr leicht der Verseifung anheimfallende Chlorhydrat des *Iminodiessigsäurediäthylesters*, $NH(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2 \cdot HCl + H_2O$ (I.), Krystalle aus Aceton, F. 74°. — Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lsg. des Chlorhydrats des Diäthylesters bildet sich kein Amid, sondern es erfolgt partielle Verseifung unter B. von *Iminodiessigsäuremonoäthylester*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Krystalle aus sd. A., F. 175—176° unter Gasentw., fast neutral gegen Lackmus; leitet man in eine alkoh. Lsg. dieses Esters unter Vermeidung jeglicher Erwärmung trocknes HCl-Gas ein und versetzt mit Ä., so bildet sich das entsprechende Chlorhydrat, $C_6H_{11}O_4N \cdot HCl$, Krystalle, F. 143°, Zers.-Punkt ca. 150° unter Gasentw., ll. in W. und A. — Der aus seinem Chlorhydrat durch Zusatz von 1 Mol. konz. KOH zu gewinnende freie Iminodiessigsäuredimethylester ist eine farblose Fl. und zeigt $Kp._{16}$ 123,5°, $Kp._{33}$ 126°, $D.^{15,5}$ 1,1675; er ist mischbar mit W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, und seine wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus alkal.

Sättigt man eine methylalkoh. Lsg. des Dimethylesters bei 0° mit NH_3, so bildet sich *Iminodiacetamid*, $NH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$, F. 143°, ll. in W. mit alkal. Rk., wl. in A.; das durch Einleiten von HCl in eine methylalkoh. Lsg. zu gewinnende Chlorhydrat, $C_4H_9O_2N_3 \cdot HCl$, ist ein krystallinisches, in W. l. Pulver, das sich bei 255° zers. — Durch mehrtägige Behandlung von Iminodiessigsäuremonoäthylester mit alkoh. NH_3 im Rohr bei gewöhnlicher Temp. erhält man *Iminodiessigsäuremonamid*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$, Krystalle aus W., die bei 90 bis 100° das Krystallwasser abgeben und bei 210° sich zers., l. in W. mit schwach saurer Rk.; in verd. methylalkoh. Lsg. unter Kühlung der Einw. von HCl-Gas unterworfen, liefert dies Amid ein in W. l. Chlorhydrat, $C_4H_8O_3N_2 \cdot HCl$, vom Zers.-Punkt 210°. — Setzt man das Chlorhydrat des Iminodiessigsäuredimethylesters zu einer methylalkoh. NH_3-Lsg., so bilden sich durchsichtige Krystalle, die eine Doppelverb. von der Zus. $NH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ darstellen; sie schm. bei 145 bis 190°, sind ll. in W., weniger l. in CH_3OH, und werden durch sd. W. oder

durch Erhitzen im Luftstrom auf 120—130° zers. in NH_3 und das Chlorhydrat des Iminodiacetamids.

Beim Erhitzen des Iminodiessigsäuremonamids oder des Iminodiacetamids oder des NH_4-Salzes der Iminodiessigsäure auf den Zers.-Punkt bei 15 mm Druck erfolgt — im ersten u. dritten Falle unter Abspaltung von je 2 Mol. H_2O, im zweiten Fall von 1 Mol. NH_3 — B. von *Iminodiacetimid* (II.), weiße Nadeln aus sd. CH_3OH, Zers.-Punkt 200—205°, zl. in W. mit sehr schwach alkal. Rk., weniger l. in CH_3OH; als Nebenprod. erhält man *1,4-Diketopiperazin-N-diacetamid* (III.), Nadeln aus sd. W., Zers.-Punkt 303—305°, wl. in k. W. und Alkalien, ll. in verd. SS. — Durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser oder mit konz. HCl auf dem Wasserbad wird letztgenannter Körper verseift zu *1,4-Diketopiperazin-N-diessigsäure* (IV.), Krystalle aus W., Zers.-Punkt 280—290°, l. in W. mit stark saurer Rk., ohne basische Eigenschaften, beständig gegen sd. methylalkoh. KOH und gegen eine sd. Lsg. von CrO_3 in Essigsäure. — NH_4-Salz, $(NH_4)_2C_6H_8O_6N_2$, Plättchen. — Diäthylester, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 79—80°, ll. in W. u. organ. Lösungsmitteln außer Ä.; bildet ein unbeständiges Chlorhydrat.

I. $C_2H_5O\cdot C(OH)(CH_2\cdot NH(HCl)\cdot CH_2)—O—C(OH)\cdot OC_2H_5$

II. $CO(NH\cdot CH_2)_2CO$

III. $NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$

IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$

V. $NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH)\cdot CH_2—C(:NH)$

VI. $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH)\cdot CH_2—CO$

VII. $HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH)\cdot CH_2—CO$

VIII. $NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH)\cdot CH_2—CO$

Im Gegensatz zu der freien Iminodiessigsäure sind Iminodiacetonitril und Iminodiessigsäuredimethylester einer Substitution ihres Imid-H zugänglich. Versetzt man *Iminodiacetonitril*, $NH(CH_2\cdot CN)_2$, mit Essigsäureanhydrid, so erfolgt Erwärmung u. B. von *Acetyliminodiacetonitril*, $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$, dickes Öl vom $Kp_{.15}$ 227°, das durch SS. oder Alkalien bei gewöhnlicher Temp. zu Essigsäure und Iminodiessigsäure verseift wird. Mäßigt man die verseifende Wrkg. der HCl durch Kühlung mit Eis, so erhält man *Acetyliminodiacetamid*, $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$, Nadeln aus CH_3OH, Zers.-Punkt 203°, l. in sd. W. u. in sd. CH_3OH; dieser Körper liefert ein unbeständiges Chlorhydrat, $C_6H_{11}O_3N_3\cdot HCl$. — Iminodiessigsäuredimethylester reagiert mit Essigsäureanhydrid unter B. von *Acetyliminodiessigsäuredimethylester*, $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2CH_3)_2$. Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 84°, $Kp_{.15}$ 184 bis 185°; durch Behandlung mit methylalkoh. NH_3 bei 0° wird dieser Ester in Acetyliminodiacetamid übergeführt.

Mit Chlorameisensäuremethylester reagiert Iminodiacetonitril bei Ggw. von K_2CO_3 unter B. von *Carboxymethyliminodiacetonitril*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$, Krystalle aus CH_3OH, F. 63—64°, Kp_{15} 189° unter partieller Zers., unl. in PAe. — Iminodiessigsäuredimethylester gibt mit Chlorameisenester analog *Carboxymethyliminodiessigsäuredimethylester*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2CH_3)_2$, dickes Öl vom $Kp_{.15}$ 167°, das durch alkoh. NH_3 umgewandelt wird in *Carboxymethyliminodiacetamid*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$, weiße Nadeln, Zers.-Punkt 212°. Letztgenannte Verb. wird auch durch Verseifung von Carboxymethyliminodiacetonitril mit konz. HCl erhalten. — Verseift man Carboxymethyliminodiessigsäuredimethylester in der Kälte mit Barytwasser, so entsteht *Carboxymethyliminodiessigsäure*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot$

$CO_2H)_2$, Krystalle, F. 123°, ll. in W., weniger l. in A. — Cu-Salz, $CuC_6H_7O_6N + H_2O$, himmelblaue Krystalle. — Ba Salz, $BaC_6H_7O_6N + H_2O$.

Vermischt man eine äth. Lsg. von $COCl_2$ mit einer äth. Lsg. von 2 Mol. Iminodiessigsäuredimethylester, so bildet sich *Chlorformyliminodiessigsäuredimethylester*, $ClCO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$, weiße Krystalle aus Chlf., F. 74°. — Mit 4 Mol. Iminodiessigsäuredimethylester reagiert $COCl_2$ unter B. von *Carbonylbisiminodiessigsäuredimethylester*, $CO[N(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2]_2$, Nadeln aus Ä., F. 88—89°. — Kaltes Barytwasser verseift diesen Körper zu Iminodiessigsäure; die Einw. von alkoh. NH_3 ergibt *Carbonylbisiminodiacetamid*, $CO[N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2]_2$, weiße Nadeln, Zers.-Punkt 250°, l. in h. W. — 4 Mol. Iminodiacetonitril ergeben, in äth. Suspension mit 1 Mol. $COCl_2$ versetzt, *Carbonylbisiminodiacetonitril*, $CO[N(CH_2 \cdot CN)_2]_2$, weiße Blättchen aus sd. W., F. 155°; daneben bildet sich eine in Chlf. l. *Verb.* $C_9H_{10}N_6$.

Unterwirft man Carboxymethyliminodiacetonitril mehrere Tage lang im Rohr der Einw. von alkoh. NH_3 bei 15°, so bildet sich eine krystallinische M. von der Zus. $NH_2 \cdot CO \cdot N[CH_2 \cdot C(NH_2) : NH]_2$; erhitzt man dies Prod. mit sd. W., so entweichen 2 Mol. NH_3, und es bildet sich unter Ringschluß *1-Iminoäthylenureino-3-acetamid* (V.), weiße Nadeln aus sd. W., Zers.-Punkt 245°, neutral gegen Lackmus. — Chlorhydrat, $C_5H_8O_2N_4 \cdot HCl$, Krystalle aus verd. A. — Durch überschüssiges Barytwasser wird dieser Körper zu Iminodiessigsäure aufgespalten; durch Erwärmen mit konz. HCl und darauffolgende Behandlung mit A. und HCl-Gas wird er umgewandelt in *Hydantoino-3-essigsäureäthylester* (VI), Nadeln aus Bzl, F. 84—85°, l. in W. mit saurer Rk. — Der analog zu gewinnende *Hydantoino-3-essigsäuremethylester*, $C_6H_8O_4N_2$, schm. bei 107—108° und wird durch Erwärmen mit Barytwasser verseift zu *Hydantoino-3-essigsäure*, $C_5H_6O_4N_2$ (VII.) + H_2O, Krystalle, l. in W. — Behandelt man Hydantoino-3-essigsäureäthylester mit wss. oder alkoh. NH_3, oder löst man Chlorformyliminodiessigsäuredimethylester in alkoh. NH_3, so entsteht *Hydantoino-3-acetamid* (VIII), Platten aus W., F. 196—197°, l. in W.; der gleiche Körper wird als Nebenprod. bei Verseifung des 1-Iminoäthylenureino-3-acetamids mit wss. HCl erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 287—326. 5/11.) HENLE.

Maurice Piettre, *Über die Glykocholsäure.* Zur Darst. der Glykocholsäure erhitzt man den fl., halbfl. und festen Inhalt frischer Gallenblasen vom Schwein in einer Porzellanschale etwa $^1/_2$ Stde. unter Rühren auf 70—80°, bis sich eine klare, orangegelbe Fl. gebildet hat, in der nur noch Eiweißflocken suspendiert sind. Man läßt erkalten, filtriert und versetzt das Filtrat, D. 1,018 im Mittel, so lange unter Rühren tropfenweise mit Natronlauge, bis eine bleibende Trübung auftritt. In der Fl. erscheinen nunmehr weiße Flocken, die aus feinen mkr. Nadeln von glykocholsaurem Na bestehen; man läßt absetzen, dekantiert die Fl. und wiederholt die Behandlung mit Natronlauge so oft, als noch eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Man sammelt die Ndd. und krystallisiert sie wiederholt aus h. W. um, bis ein völlig weißes Prod. resultiert. Man erhält auf diese Weise 60—75% der in der Galle enthaltenen Glykocholsäure, frei von anderen Gallensäuren, insbesondere von Taurocholsäure. Durch Auflösen dieses Na-Salzes in Holzgeist und Eingießen der Lsg. in ein großes Volumen w. 10%ig. HCl erhält man die freie Glykocholsäure in Form einer weißen, geruchlosen und nahezu geschmacklosen, weichen, neutralen Paste, F. 150° unter Erweichen, $[\alpha]_D = +21°54'$ (in A., $p = 4$), Zus.: $C_{27}H_{45}O_6N$. Beim Erhitzen mit 10—50%ig. H_2SO_4 auf 135° liefern 15 g Glykocholsäure in Eg.-Lsg. innerhalb 10 Stdn. 1,75 g Glykokoll. Die Hydrolyse mittels Barytwasser ist meistens unvollständig. Alkalilaugen greifen die Glykocholsäure unter gewöhnlichem Druck nicht an, zers. sie aber beim Erhitzen unter Druck tiefgehend.

In Gemeinschaft mit G. LEVÊQUE stellte Vf. fest, daß für Meerschweinchen die tödliche Dosis des Na-Salzes bei intraperitonealer Einführung 0,14 g, bei subcutaner

Injection 0,18 g pro 100 g Körpergewicht beträgt, daß Lymnea u. Planorbis-Arten in 1,66‰iger Lsg. innerhalb 3 Tagen, Blutegel in einer 5‰igen Lsg. innerhalb 4 Tagen sterben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 810—13. [2/11.*].) DÜSTERB.

Eugène Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke und über die Einheitlichkeit ihrer Zusammensetzung.* Die Gerinnung einer Pseudolsg. der Stärke ist nach früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 285. 978; C. **1908**. I. 1264; II. 1098) ein reversibler Prozeß. Durch Filtration durch ein Kollodiumfilter läßt sich die Pseudolsg. in eine wahre und eine kolloidale Lsg. scheiden. Vf. sucht zu entscheiden, ob die Stärke in beiden Lsgg. verschiedene chemische oder nur verschiedene physikalische Formen besitzt. Bei der Best. der optischen Drehung und des Teilungskoeffizienten bei fraktionierter Filtration ergab sich konstante spezifische Drehung, woraus die Einheitlichkeit des gelösten Anteiles folgt. Die Tatsache, daß die letzten Reste der Fraktionierung der spontanen Gerinnung einen wachsenden Widerstand entgegensetzten, erklärt sich aus dem Einfluß einer durch Phosphate hervorgerufenen geringen Acidität auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Diese Acidität geht mit in die wahre Lsg. über, so daß der kolloidale Rückstand immer ärmer an S. wird. Vf. schließt, daß die Stärke einen bestimmten einheitlichen chemischen Stoff darstelle, der einer vollständigen und reversibeln physikalischen Umwandlung in den Zustand wahrer Lsg. fähig sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 813—16. [2/11.*].) LÖB.

Hugo Ditz, *Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. II. Die Beziehungen des gebildeten Celluloseperoxyds zu den anderen Reaktionsprodukten und der Chemismus des Oxydationsvorgangs. — Reaktion der Oxycellulose mit Neßlerschem Reagens.* Fortsetzung von Chem.-Ztg. **31**. 833. 844. 857; C. **1907**. II. 1606. Bei der Einw. von 5%ig. Hydroperoxydlsg. auf *Cellulose* unter den bei der Oxydation mit Persulfatlsgg. eingehaltenen Bedingungen entsteht kein Peroxyd; die Reaktionsprodd. enthalten keine oder nur Spuren von freier S. u. nur relativ wenig Oxycellulose. — Die in den mit Ammoniumpersulfat oxydierten Prodd. vorhandene S. (Acidcellulose?) ist unl. in k. und h. W., während sich die entstandene *Oxycellulose* sehr wahrscheinlich z. T. l. Daß letztere unter Umständen in reinem, h. W. kolloidal in Lsg. geht und bei Ggw. von Neutralsalzen wieder ausfällt, konnte bei einer nach NASTUKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2237; C. **1901**. I. 932) durch Behandlung von Filtrierpapier mit Chlorkalklsg. L. des Prod. in KOH und Fällung mit KCl dargestellte Oxycellulose direkt beobachtet werden. Die beim Erhitzen des mit Ammoniumpersulfat oxydierten Prod. mit Kalkmilch entweichenden Dämpfe erzeugen in NESSLERs Reagens keine Färbung; dagegen tritt bei direktem Zusatz von NESSLERs Reagens zu dem Oxydationsprod. eine bräunliche Färbung auf, die nach wenigen Sekunden unter Trübung in Grau übergeht. Die Rk. rührt von *Oxycellulose* her. Die Geschwindigkeit des Reduktionsvorgangs und die Intensität der Reduktion sind um so größer, je intensiver die gelbe Färbung ist, welche die oxycellulosehaltigen Prodd. mit 10-n. KOH geben.

Oxycellulose und Hydrocellulose unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen NESSLERs Reagens bei gewöhnlicher Temp. *Oxycellulose* gibt schon nach wenigen Sekunden eine intensive, mehr oder minder dunkle, graue Ausscheidung, während *Hydrocellulose* keine oder erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Graufärbung gibt. Die ursprüngliche *Cellulose* (Filtrierpapier und Baumwolle) verhält sich wie Hydrocellulose. Sie reduziert FEHLINGsche Lsg. schwach; wahrscheinlich ist ihre geringe Einw. auf NESSLERs Reagens auf einen geringen Oxycellulosegehalt zurückzuführen. — Das Verhalten der Oxycellulose gegen NESSLERs Reagens dürfte auf ihren Aldehydcharakter zurückzuführen sein. Damit steht in

Übereinstimmung, daß Alkohole, z. B. CH_3OH, A., Glycerin, bei gewöhnlicher Temp. selbst bei längerer Einw. nur schwach reduzieren, während Aldehyde sofort eine intensive Reduktion hervorrufen. *Formaldehyd* fällt einen dunkelgrauen Nd. Setzt man eine geringe Menge einer sehr verd. Formaldehydlsg. zu NESSLERs Reagens, so entsteht eine bräunliche Färbung, die rasch unter Auftreten einer grauen Trübung verschwindet (sehr empfindliche Rk.). Acetaldehyd liefert eine braune bis graubraune Fällung; Benzaldehyd verhält sich dem Formaldehyd ähnlich, ebenso o-Nitrobenzaldehyd. Chloralhydrat erzeugt erst eine weiße Trübung, die nach einiger Zeit hellgrau wird. Glykol reagiert nur langsam, Ameisensäure nicht. Reiner Äthyläther reduziert nicht, dagegen rasch ungereinigter (aldehydhaltiger) Äther. Ebenso reagieren verdorbene (aldehydhaltige) Fette rasch mit NESSLERs Reagens bei gewöhnlicher Temp.

Bei der Einw. von mit H_2SO_4 angesäuerten Persulfatlsgg. auf Cellulose entsteht, wie durch Einleiten der Gase in KJ-Stärkelsg. nachgewiesen wird, aktivierter Sauerstoff in größerer Menge als beim Erhitzen der Lsgg. ohne Cellulose; dies erklärt sich dadurch, daß entstandenes Peroxyd sich bei höherer Temp. unter Abgabe von aktiviertem Sauerstoff wieder zers. — Aktivierung des O erfolgt übrigens auch bei der Einw. von Persulfatlsg. auf anorganische, reduzierend wirkende Substanzen. Metallisches *Zink* gibt bei der Einw. auf schwefelsaure 10%ig. Ammoniumpersulfatlsg. geringe Mengen von aktiviertem O. Beim Erhitzen von reinem *Zinn* mit Ammoniumpersulfatlsg. u. verd. H_2SO_4 tritt sehr intensiver Geruch nach aktiviertem O auf; die Fl. trübt sich weiß, u. nach u. nach geht das Sn zum größten Teil in eine weiße, in der Fl. unl. Substanz, wahrscheinlich SnO_2, über. *Antimon* gibt unter denselben Bedingungen einen ziemlich intensiven Geruch nach aktiviertem O; das Metall wird nur wenig angegriffen. *Kupfer* geht beim Erhitzen mit Ammoniumpersulfatlsg. und verd. H_2SO_4 langsam und unvollständig in Lsg. ohne Entw. von aktiviertem O oder SO_2.

Daß bei der Einw. des amorph wirkenden Ammoniumpersulfats, das die Oxydation teilweise bis zur B. von CO_2 fortführt, auf Cellulose als relativ beständiges Zwischenprod. Oxycellulose, also eine Substanz von Aldehydcharakter, resultiert, steht mit der B. von Acetaldehyd aus A. mit Persulfat im Einklang. Auch *Methylalkohol* scheint sich unter bestimmten Bedingungen durch Ammoniumpersulfat glatt in *Formaldehyd* überführen zu lassen. — Das gleichzeitige Auftreten eines aldehydartigen Oxydationsprod. und eines Peroxyds ist besonders bei spontanen Oxydationen, z. B. von Ä., Aceton, Fetten, zu beobachten. — Die Existenz einer Anzahl von Aldehydperoxyden spricht dafür, daß bei der Einw. von Ammoniumpersulfat auf Cellulose erst die primär geb. Oxycellulose durch Aufnahme von O ein Peroxyd b. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 343—64. 8/10. Brünn. Chem.-Technolog. Lab. d. deutschen Techn. Hochsch.) HÖHN.

Leopold Radlberger, *Über Salze des Guanidins, Dicyandiamids und Melamins mit Farbsäuren.* (Vgl. SUIDA, Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 174; C. **1907**. I. 677.) *Guanidin*, *Dicyandiamid* und *Melamin* verhalten sich Farbsäuren gegenüber als einsäurige Basen. Die entstandenen Verbb. sind analog den Ammoniumsalzen unter Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffs zusammengesetzt u. zum großen Teil wohlkrystallisiert. — Die sehr hygroskopische *Farbsäure des Krystallponceaus*, $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, entsteht durch Fällen der konz. Farbsalzlsg. mit konz. HCl. Gibt mit Guanidincarbonat das *Guanidinsalz*, $C_{22}H_{24}O_7N_6S_2 + H_2O = H_2N \cdot C(NH) \cdot NH_2 \cdot O_2S \cdot R^2 \cdot SO_3 \cdot NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_2$; mkr. rote Nädelchen, unl. in A., Ä. etc., wl. in k., ll. in h. W. Schmilzt nicht unter 200°. Gibt mit konz. HCl die Komponenten. — *Dicyandiamidsalz*, $C_{24}H_{22}O_7N_{10}S_2 + 2H_2O$, aus der S. und Dicyandiamid in h. W.; mkr. braunrote Nädelchen, wl. in k., ll. in h. W.; schm. nicht unzers. — Mit Mel-

amin gibt die S. in h., wss. Lsg. das *Melaminsalz*, $C_{26}H_{26}O_7N_{14}S_2$; rote, goldglänzende Blättchen (aus h. W.).

Die *Ponceau-2 G-Farbsäure*, $C_{18}H_{12}O_7N_2S_2$, ist noch leichter l. als die obige u. muß durch Zers. des Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 und Eindampfen dargestellt werden. — Das *Guanidinsalz*, $C_{18}H_{22}O_7N_8S_2$, bildet ein rotes Pulver, ebenso das *Dicyandiamidsalz*, $C_{20}H_{20}O_7N_{10}S_2$. — Analog der vorigen erhält man die *Chromotrop-2 R-Farbsäure*, $C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$. — *Guanidinsalz*, $C_{18}H_{22}O_8N_8S_2$, braunes Pulver oder Nädelchen. — *Dicyandiamidsalz*, $C_{20}H_{20}O_8N_{10}S_2$. — *Orange IV-Farbsäure*, $C_{18}H_{15}O_3N_3S$, ist weniger l. in W. als die obigen Disulfosäuren und kann durch Fällen der konz. Farbsalzlsg. mit konz. HCl gewonnen werden. — *Guanidinsalz*, $C_{19}H_{20}O_3N_6S$, monokline (BECKE) Blättchen. — *Dicyandiamidsalz*, $C_{20}H_{19}O_3N_7S$, kleine, rhombische (BECKE) Krystalle. — *Orange II-Farbsäure*, $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, wird analog der vorigen dargestellt. — *Guanidinsalz*, $C_{17}H_{17}O_4N_5S$, orangerote Blättchen, l. in h. W. — *Dicyandiamidsalz*, $C_{18}H_{16}O_4N_3S$, goldglänzende Blättchen. — *Melaminsalz*, $C_{19}H_{18}O_4N_8S$, hellgelb. (Monatshefte f. Chemie **29**. 937—50. 6/11. [9/7.*] Wien. Lab. f. Chem. Technol.-organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

J. Bishop Tingle und **F. C. Blanck**, *Studien über Nitrierung. IV. Nitrierung von N-Acylderivaten des Anilins, die sich von gewissen mehrbasischen aliphatischen und aromatischen Säuren herleiten.* Die Verss. wurden in derselben Weise wie früher (S. 1508) ausgeführt. Derivate aliphatischer zweibasischer Säuren.

	Direkte Nitrierung	HNO_3 + Oxalsäure	HNO_3 + Essigsäure	HNO_3 + H_2SO_4	HNO_3 + Trichloressigsäure
Methylanilin	—	—	—	m-	—
Äthylanilin	—	—	—	m- u. etwas p-	—
Dimethylanilin	—	p- (+ Essigsäure)	p-	m-	—
Diäthylanilin	—	—	—	m- u. p-	—
Benzalanilin	Wird in Benzaldehyd und Anilin gespalten				
Formanilid	p-	—	—	p-	—
Acetanilid	p- u. o-	p-	keine Rk.	m-	p-
Benzanilid	o-, m- u. p-	p- (+ Essigsäure)	m-	p-	—
Oxanilsäure	p-	p-	—	—	—
Oxanilid	—	—	p-	m-	—
Succinanilsäure	—	p-	—	m-	—
Succinanil	o- u. p-	p-	—	p-	—
Succinanilid	p-	—	—	—	—
Tartranilid	p-	—	—	—	—
Citranilid	m-	—	—	—	—
Phthalanil	p-	p-	—	—	—

Oxanilsäure gab bei direkter Nitrierung und bei Ggw. von Oxalsäure das p-Nitroderivat, *Oxanilid* bei Ggw. von H_2SO_4 das m-Nitroderivat, bei Ggw. von Essigsäure das p-Nitroderivat, *Succinanilsäure* bei Ggw. von H_2SO_4 *m-Nitrosuccinanilsäure* (orangegelbe Krystalle, aus W., F. 149—164°), bei Ggw. von Oxalsäure dagegen *p-Nitrosuccinanilsäure* (F. 196—197°, l. in A., Essigester, Chlf., wl. in h. W., Ä., Bzl., Lg.). *Succinanil* gab bei direkter Nitrierung ein Gemisch des o- und p-Nitroderivats, mit H_2SO_4 oder Oxalsäure das p-Nitroderivat. Das symmetrische p-Dinitroderivat des *Succinanilids* wurde bei direkter Nitrierung erhalten. *Tartranilid* gab bei direkter Nitrierung *p-Nitrotartranilid*. — Derivate aromatischer

zweibasischer Säuren. *Phthalanil* gab sowohl bei direkter Nitrierung, als auch bei Ggw. von Oxalsäure *p-Nitrophthalanil* (weiße Krystalle, aus Essigsäure, F. 264 bis 266°). Die anderen Nitrierungsprodd. des Phthalanils und die der Phthalanilsäure konnten noch nicht identifiziert werden. — Derivate aliphatischer dreibasischer Säuren. *Citranilid* gab bei direkter Nitrierung *Trinitrocitranilid.*

Die bisher erhaltenen Resultate sind in der obigen Tabelle zusammengestellt.

Die in der Tabelle angegebenen Prodd. sind die Hauptprodd. der Rk. Es wurde nicht versucht, Spuren der Isomeren zu isolieren. Über den Einfluß, den die Natur des N-Substituenten auf den Nitrierungsverlauf ausübt, läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen, bevor die Konstitution der zahlreichen neuen Verbb., die erhalten wurden, aufgeklärt ist. Betreffs des Einflusses der zugesetzten SS. ergibt sich folgendes: Bei direkter Nitrierung wurde in allen Fällen, in denen die Prodd. identifiziert worden sind, entweder das p-Nitroderivat oder ein Gemisch aus o- u. p-Verb. erhalten. Nur Benzanilid gab auch etwas m-Verb. Die Nitrierung bei Ggw. von H_2SO_4 ergibt entweder nur das m-Derivat oder in der Hauptsache m-Derivat. Oxalsäure scheint den Nitrierungsverlauf nicht zu beeinflussen, da immer, vielleicht mit Ausnahme des Succinanils, dasselbe Prod. erhalten wurde, wie bei der direkten Nitrierung. Dies wird wahrscheinlich durch die geringe Löslichkeit der Oxalsäure in HNO_3 veranlaßt, da Benzanilid, wenn eine Lsg. von Oxalsäure in Essigsäure zugesetzt wird, p-Nitrobenzanilid gibt, während bei Ggw. von Essigsäure allein die m-Verb. u. durch HNO_3 allein ein Gemisch aller drei Isomeren gebildet wird. Die bei Ggw. von Trichloressigsäure entstehenden Verbb. sind noch nicht identifiziert worden. Die Rkk. scheinen bei Ggw. dieser S. noch leichter zu verlaufen, als bei Ggw. von H_2SO_4.

Am Schluß der Abhandlung erörtern Vff. die Frage der korrekten Darst. der Disubstitutionsprodd. des Benzols und den Mechanismus der Substitution. (Journ. Americ. Chem Soc. **30**. 1587—99. Okt. [Juli.] Toronto. Canada Mc Master Univ.)

ALEXANDER.

Léo Vignon und **E. Evieux**, *Neutralisationswärme der Essigsäure und Benzoesäure durch Anilin in Benzollösung.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 403.) Nachzutragen ist folgendes. Die Lösungswärme von *o-* und *p-Toluidin* in Bzl. (1 Mol. in 4 l) beträgt —0,91, bezw. —5,02 Cal. Das p-Toluidin bildet mit Essigsäure, das o- und p-Toluidin mit Benzoesäure in Benzollsg. keine Salze. — Das durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellte *o-Toluidinbenzoat* ist eine zähe, halbflüssige M., die sich zu calorimetrischen Bestst. nicht eignet. Das *p-Toluidinbenzoat*, eine weiße Krystallmasse vom F. 55—57°, zeigt in Bzl. die molekulare Lösungswärme —8,97 Cal., woraus sich die Bildungswärme zu +0,41 Cal. berechnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1012—19. 20/10.—5/11.) DÜSTERB.

Léo Vignon und **E. Evieux**, *Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch verschiedene aromatische Basen in Benzollösung.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 690). Nachzutragen ist folgendes. *Anilinpikrat*, F. 168° unter Zers. — *o-Toluidinpikrat*, hellgelbes, nicht krystallinisches Pulver, F. 202—203° unter Bräunung, l. in Bzl. von 22° zu 0,04%. — Lösungswärme des *m-Toluidins* in Bzl. —1,17 Cal., Neutralisationswärme +15,98 Cal. m-Toluidinpikrat, hellgelbes Pulver, F. gegen 190° unter Bräunung, l. in Bzl. von 21° zu 0,06%. — *p-Toluidinpikrat*, F. 178° unter Zers., l. in Bzl. von 19,5° zu 0,05%. — Lösungswärme des *Xylidins* in Bzl. —1,07 Cal., Neutralisationswärme +14,8 Cal. Xylidinpikrat, schwefelgelbes, nicht krystallinisches Pulver, F. 185° unter Bräunung, l. in Bzl. von 20,5° zu 0,089%. — Lösungswärme des *Pseudocumidins* in Bzl. —6,46 Cal., Neutralisationswärme +18,06 Cal. Pseudocumidinpikrat, gelbes, nicht krystallinisches Pulver, F. gegen 200° unter Bräunung, wl. in Bzl. — Lösungswärme des *Monomethylanilins*

in Bzl. —0,91 Cal. Methylanilinpikrat, l. in Bzl. von 20,5° zu 0,16%. — Lösungswärme des *Dimethylanilins* in Bzl. —0,10 Cal. Dimethylanilinpikrat, l. in Bzl. von 20° zu 0,20%. — Lösungwärme des *Monoäthylanilins* in Bzl. —0,24 Cal., des *Dimethyl-o-toluidins* —0,06 Cal., des *Phenylhydrazins* —1,67 Cal., des *α-Naphthylamins* —4,21 Cal., des *β-Naphthylamins* —5,91 Cal. Neutralisationswärme des α-Naphthylamins +14,6 Cal., des β-Naphthylamins +15,12 Cal. α-Naphthylaminpikrat, amorphes, gelbes Pulver, F. 182—183° unter Bräunung, l. in Bzl. von 24° zu 0,15%. β-Naphthylaminpikrat, amorphes, gelbes Pulver, F. 198—199° unter Bräunung, l. in Bzl. von 20° zu 0,09%. — Lösungswärme des *m-Nitroanilins* in Bzl. —5,83 Cal. Das m-Nitroanilin bildet mit Pikrinsäure in Benzollsg. kein Salz. — p-Toluidin reagiert in Benzollsg. nicht auf Phenol, Nitro- und m-Dinitrobenzol. Monochloressigsäure, Trichloressigsäure und Trinitrobenzoesäure verbinden sich in Benzollsg. mit Anilin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1019—30. 20/10.—5/11.)

DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Über das Phenoltrisazobenzol.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1278; C. 1904. II. 96.) Zur Darst. des Phenoltrisazobenzols trägt man eine abgekühlte, 14 g Anilin entsprechende Diazobenzolchloridlsg. in eine ebenfalls k. Lsg. von 4,7 g Phenol u. 23 g NaOH in 250 ccm Eiswasser ein, läßt das Gemisch 24 Stdn. bei 0° stehen, filtriert den braunroten Rückstand ab, wäscht ihn mit verd. HCl aus, trocknet ihn, entzieht ihm das Phenoldisazobenzol durch sd. A. u. krystallisiert das zurückbleibende Phenoltrisazobenzol, $(C_6H_5N_2)_3C_6H_2OH$, aus sd. Nitrobenzol um. Rotbraune Krystalle, F. 214—215°, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe. Ausbeute 1 g = 4,90%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1030—31. 20/10.—5/11.)

DÜSTERBEHN.

C. Vallée, *Untersuchungen über die Phenyl-, Naphthyl- und Menthylisocyanate.* I. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säuren und Phenole in Gegenwart von Wasser. Die Einw. von *Phenylisocyanat* auf W. verläuft in 2 Phasen; zuerst entsteht CO_2 u. Anilin: $CON\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot NH_2 + CO_2$ und darauf Diphenylharnstoff: $CON\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2 = CO(NH\cdot C_6H_5)_2$. Die Einw. von Phenylisocyanat auf Anilin, welche in äth. Lsg. augenblicklich u. quantitativ im Sinne der letzteren Gleichung verläuft, geht in Ggw. von W. wegen der Unlöslichkeit des Phenylisocyanats in W. teilweise auch im Sinne der Gleichung: $2CONC_6H_5 + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_5)_2$ vor sich. Die Mineralsäuren, wie HCl und H_2SO_4, verwandeln in n., wss. Lsg. das Phenylisocyanat bei Wasserbadtemp. nahezu quantitativ in das entsprechende Anilinsalz:

$$CON\cdot C_6H_5 + HCl = H_2O + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl + CO_2.$$

Das Gleiche gilt für die *Sulfosäuren* der aliphatischen u. aromatischen Reihe, wie Benzolsulfosäure, Naphthalin-β-sulfosäure, p-Chlorbenzolsulfosäure, p-Phenolsulfosäure, Äthansulfosäure, Isäthionsäure, symm. Äthandisulfosäure. Auch die Sulfin- und Phosphinsäuren zeigen Phenylisocyanat gegenüber ein analoges Verhalten. So lieferten 100 Tle. Phenylisocyanat in Ggw. von W. bei der Einw. von:

	Anilid	Anilinsalz	Diphenylharnstoff
n. HCl	0	84,2	15,8
1/10-n. Benzolsulfinsäure	0	70,6	29,4
n.-oxybenzylhypophosphorige S. . . .	0	58,0	42,0
1/5-n. dioxybenzylhypophosphorige S. .	0	53,3	46,7.

Anilinsalz der *Benzolsulfinsäure*, $C_6H_5\cdot SO_2H\cdot NH_2C_6H_5$, Blättchen aus h. W., F. 132°, l. in Ä. und A., unl. in PAe. — Anilinsalz der *oxybenzylhypophosphorigen S.*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot PHOOH\cdot NH_2C_6H_5$, Blättchen, l. in W. und absol. A., unl. in Ä. u. Bzl. — Anilinsalz der *dioxybenzylhypophosphorigen S.*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot POOH\cdot CHOH\cdot$

$C_6H_5 \cdot NH_2C_6H_5$, mkr., hexagonale Prismen aus 80%ig. A., F. 190° unter Zers., wl. in W. — Der *Dioxybenzylhypophosphorigsäureäthylester* liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat im Ölbade auf 150—160° ein *Diphenylurethan*, $C_{30}H_{29}O_6N_2P$, Nadeln, F. 203°. — Essigsäure, Mono- u. Dichloressigsäure bilden unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Phenylisocyanat neben Anilinsalz auch das korrespondierende Anilid (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 966; C. **1905**. II. 1244). Dieser Unterschied im Reaktionsverlauf hängt mit dem Grade der Ionisierung der S. in wss. Lsg. zusammen, u. zwar liefern die am stärksten ionisierten SS. auch am meisten Anilinsalz.

Läßt man Phenol, o-Nitrophenol, 1,2,4-Dinitrophenol, Pikrinsäure, u. Tribromphenol-2,4,6 in Ggw. von W. auf eine äquimolekulare Menge Phenylisocyanat bei Wasserbadtemp. einwirken, so liefern 100 Tle. des letzteren mit:

	Phenylurethan	Anilinsalz	Diphenylharnstoff
$^1/_4$-n. Phenol	44,4	0	55,6
$^1/_{25}$-n. o-Nitrophenol	40,8	0	59,2
$^1/_{20}$-n. Dinitrophenol	0	58,3	41,6
$^1/_{6,5}$-n. Pikrinsäure	0	92,8	7,2.

Mit dem *Tribromphenol* wurde nur ein qualitativer Vers. angestellt, welcher ergab, daß hier noch ein Urethan, das *Tribromphenolphenylurethan*, $C_6H_2Br_3OCONHC_6H_5$, Nadeln aus 95%ig. A., F. 168°, gebildet wird. In Übereinstimmung mit dem Verhalten der SS. gegenüber Phenylisocyanat wird hier das Phenylurethan durch das Anilinsalz ersetzt, wenn es sich um ein Phenol handelt, welches durch W. stark ionisiert wird. — *o-Nitrophenolphenylurethan*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCONHC_6H_5$, Krystalle aus Bzl., F. 107°, wird durch sd. W. zers. — Anilinsalz des *Dinitrophenols-2,4*, $OH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2C_6H_5$, Prismen aus 95%ig. A., F. 115°. — Anilinsalz der *Pikrinsäure*, Krystalle aus 95%ig. A., beginnen sich bei 165° zu zers., schwärzen sich bei 175—180°.

II. Einwirkung des Diphenylharnstoffs auf einige Anhydride der Weinsäure. Diacetyl-, Diphenylacetyl-, Diisobutyryl-, Dibenzoyl- u. Dicinnamylweinsäureanhydrid bilden beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Diphenylharnstoff im Ölbade auf 135—160° die korrespondierenden Phenylimine im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} RCO \cdot O \cdot CH \cdot CO \\ RCO \cdot O \cdot CH \cdot CO \end{array}\!\!>\!O + CO\!<\!\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} RCO \cdot O \cdot CH \cdot CO \\ RCO \cdot O \cdot CH \cdot CO \end{array}\!\!>\!N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 + CO_2.$$

Diacetylphenyltartrimin, $C_{14}H_{13}O_6N$, Nadeln aus 80%ig. A., F. 124°, $[\alpha]_D = +90°\,53'$ (in Aceton, c = 1,086). — *Diphenylacetylphenyltartrimin*, $C_{26}H_{21}O_6N$, Nadeln aus 95%ig. A., F. 112°, $[\alpha]_D = +80°\,88'$ (in Aceton, c = 1,0920), ll. in k. Aceton, Bzl. und Chlf. — *Diisobutyrylphenyltartrimin*, $C_{18}H_{21}O_6N$, Nadeln aus 45%ig. A., F. 96—97°, $[\alpha]_D = +60°\,31'$ (in Aceton, c = 1,05). — *Dibenzoylphenyltartrimin*, $C_{24}H_{17}O_6N$. Nadeln aus A., F. 173°, $[\alpha]_D = +144°\,8'$ (in Bzl., c = 0,5426). — *Dicynnamylphenyltartrimin*, $C_{28}H_{21}O_6N$, Nadeln aus A., F. 202°, $[\alpha]_D = -145°\,1'$ (in Aceton, c = 0,9980), ll. in Aceton, wl. in k. A., Bzl. u. Chlf.

III. Einwirkung von Phenyl-, Naphthyl- u. Menthylisocyanat auf verschiedene Körper mit Alkohol- oder Phenolcharakter. Die *Fixierung des Isocyanats* durch die Alkohol- oder Phenolgruppe wird durch die Ggw. einer Spur Na ($^1/_{20}$—$^1/_{40}$ der für die B. eines Alkoholats nötigen Menge) sehr beschleunigt und erleichtert. So bildet sich das *Phenylurethan des o-Nitrophenols* in einer Ausbeute von 30% innerhalb 3 Min., wenn man 11,20 g o-Nitrophenol mit 9,60 g Phenyl-

isocyanat in Ggw. von Ä. und 0,1 g Na auf dem Wasserbade erhitzt, das *Phenylurethan des Resorcins*, wenn man 1,10 g Resorcin mit 2,40 g Phenylisocyanat, 12 ccm Ä. u. einigen cg Na 30 Min. zum Sieden erhitzt. — *Milchsäureäthylester* liefert bei der Einw. der äquimolekularen Mengen Phenylisocyanat in Ggw. von Ä. u. etwas Na in wenigen Min. das *Urethan*, bei der Einw. von 2 Mol. Phenylisocyanat bei Wasserbadtemp. das entsprechende *Lactam*, $C_{10}H_9O_3N$, Nadeln, F. 142°. Der *α-Oxyisobuttersäureester* geht bereits bei der Einw. von 1 Mol. Phenylisocyanat in äth. Lsg. in Ggw. von etwas Na in wenigen Min. direkt in das *Lactam*, $C_{11}H_{11}O_3N$, über.

Phenylurethan des Weinsäuremethylesters, $C_{20}H_{20}O_8N_2$, durch 45 Min. langes Erhitzen von 1 Mol. Ester mit 2 Mol. Phenylisocyanat in Ggw. von Bzl. und etwas Na, farblose, monokline Prismen aus Bzl., a : b : c = 1,0544 : 1 : 0,4566, Prismenwinkel 103°, F. 144°, $[\alpha]_D$ = —63° 8′ (in Aceton, c = 1,3060), = —59° 3′ (in 95%ig. A., c = 1,2780) — *Phenylurethan des Weinsäureäthylesters*, $C_{22}H_{24}O_8N_2$, prismatische Nadeln, $[\alpha]_D$ = —53° 9′ (in Aceton, c = 1,4060), = —53° 5′ (in 95%ig. A., c = 1,0435), = —62° 6′ (in Chlf., c = 2,0092), = +38° 6′ (in CS_2, c = 1,0560), = —30° 6′ (in Bzl., c = 1,0906). — *Phenylurethan des Weinsäurepropylesters*, $C_{24}H_{28}O_8N_2$, mkr. Prismen aus 80%ig. A., F. 124°, wl. in Ä., unl. in PAe., ll. in Aceton u. Bzl., $[\alpha]_D$ = —47° 4′ (in 95%ig. A., c = 1,09), = —41° 1′ (in Aceton, c = 1,114), = —33° 5′ (in Bzl., c = 1,07). — *Phenylurethan des Weinsäureisobutylesters*, $C_{26}H_{32}O_8N_2$, Krystalle aus 60%ig. A., F. 107°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D$ = —41° 35′ (in 95%ig. A., c = 1,088), = —40° 5′ (in Aceton, c = 1,1735), = —40° 8′ (in Bzl., c = 1,0610). — *Phenylurethan des Äpfelsäureäthylesters*, $C_{15}H_{19}O_6N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 48°, ll. in k. Ä., Chlf., Bzl., A., Holzgeist, wl. in k. PAe., $[\alpha]_D$ = —3° 4′ (in 95%ig. A., c = 9,8632), = +13° 5′ (in Chlf., c = 3,8284), = +12° 7′ (in Bzl., c = 3,9846). — *Phenylurethan des Citronensäureäthylesters*, $C_{19}H_{25}O_8N$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 67°.

Naphthylurethan des Weinsäuremethylesters, $C_{28}H_{24}O_8N_2$, Nadeln aus 95%igem A., F. 183°, unl. in PAe., wl. in k. A., l. in Bzl., ll. in Aceton, $[\alpha]_D$ = —26° 5′ (in Aceton, c = 2,7090), = —107° 3′ (in Bzl., c = 0,4584), = —24° 4′ (in A., c = 0,4082). — *Naphthylurethan des Weinsäureäthylesters*, $C_{30}H_{28}O_8N_2$, Nadeln aus A., F. 180°, ll. in Ä u. k. Aceton, wl. in k. A, l. in k. Bzl., $[\alpha]_D$ = —14° 9′ (in Aceton, c = 1,2895), = —77° 9′ (in Bzl, c = 0,5346). — *Naphthylurethan des Weinsäurepropylesters*, $C_{32}H_{32}O_8N_2$, mkr. Nadeln aus 80%ig. A., F. 160°, ll. in Aceton, zl. in Bzl., unl. in Ä, wl. in k. A, $[\alpha]_D$ = —5° 95′ (in Aceton, c = 1,403), = —55° 3′ (in Bzl., c = 1,0555). — *Naphthylurethan des Weinsäureisobutylesters*, $C_{34}H_{36}O_8N_2$, prismatische Tafeln aus 80%ig. A., F. 138,5°, l. in Ä., unl. in PAe., zl. in Bzl., ll. in Aceton, $[\alpha]_D$ = —3° 1′ (in Aceton, c = 2,658), = —53° 5′ (in Bzl., c = 1,021).

Menthylurethan des Weinsäuremethylesters, $C_{28}H_{48}O_8N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 186°, zl. in Bzl., ll. in Aceton, l. in A., $[\alpha]_D$ = —94° 8′ (in A., c = 1,0370), = —91° 4′ (in Aceton, c = 1,0845), = —90° 5′ (in Bzl., c = 1,0570). — *Menthylurethan des Weinsäureäthylesters*, $C_{30}H_{52}O_8N_2$, hexagonale Tafeln aus 80%ig. A., F. 160°, l. in Bzl. und Aceton, $[\alpha]_D$ = —75° 4′ (in A., c = 0,9840), = —75° 13′ (in Aceton, c = 1,4525), = —72° 5′ (in Bzl., c = 1,1380). — *Menthylurethan des Weinsäurepropylesters*, $C_{32}H_{56}O_8N_2$, prismatische Krystalle aus verd. A., F. 135—136°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., A., wl. in PAe., unl. in W., $[\alpha]_D$ = —66° 7′ (in A., c = 1,0490), = —66° 4′ (in Aceton, c = 1,0290), = —61° 7′ (in Bzl., c = 1,0130). — *Menthylurethan des Weinsäureisobutylesters*, $C_{34}H_{60}O_8N_2$, Tafeln aus 80%ig. A., F. 152°, ll. in k. Aceton, Bzl. und A., $[\alpha]_D$ = —60° 8′ (in Aceton, c = 1,2615), = —58° 1′ (in 95%ig. A., c = 1,2335), = —54° 5′ (in Bzl., c = 1,1775).

IV. Einwirkung des Menthylisocyanats auf einige Aminosäuren. (Vgl. Neville u. Pickard, Journ. Chem. Soc. London **85**. 685; C. **1904**. II. 331.) Das *Menthylisocyanat* stellte Vf. durch Erhitzen von Menthylamin mit $COCl_2$ in

Ggw. von Toluol im Rohr dar; farblose Fl. von eigenartigem aromatischem Geruch, Kp.$_{16}$ 108°, $[\alpha]_D$ = —61,89° (in Bzl., c = 4,0804). — *Menthylurethan des Trimethylcarbinols*, $C_{15}H_{29}O_2N$, prismatische Nadeln aus 60%ig. A., F. 112°, $[\alpha]_D$ = —55° 33′ (in Toluol, c = 1,0390). — An Stelle des Menthylurethans des Milchsäureäthylesters entsteht bei der Einw. von Menthylisocyanat auf die äquimolekulare Menge Milchsäureester in Ggw. von Ä. und etwas Na das korrespondierende *Lactam*, $C_{14}H_{23}O_2N$, Prismen aus 80%ig. A., F. 77,5°.

Menthylureidopropionsäure, $C_{14}H_{26}O_3N_2$ = COOH·CH(CH_3)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, durch 10-stdg. Schütteln von 4,5 g rac. Alanin mit 9 g Menthylisocyanat u. 50 ccm n.-Natronlauge, Nadeln aus W. oder verd. A., F. 160°, wl. in Ä., noch weniger in k. W., ll. in A., $[\alpha]_D$ = —61° 91′ (in 95%ig. A., c = 1,4464). — *Menthylureidophenylessigsäure*, $C_{19}H_{28}O_3N_2$ = COOH·CH(C_6H_5)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, aus Phenylaminoessigsäure und Menthylisocyanat in Ggw. von n.-Natronlauge, Prismen aus verd. A., F. 161°, l. in A. u. Ä., unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = —69° 23′ (in 95%ig. A., c = 0,7702). — *β-Phenyl-α-menthylureidopropionsäure*, $C_{20}H_{30}O_3N_2$ = COOH·CH(CH_2·C_6H_5)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, aus rac. Phenylalanin u. Menthylisocyanat in Ggw. von n.-Natronlauge, Nadeln aus verd. A., F. 176—177°, $[\alpha]_D$ = —14° 8′ (in 95%ig. A., c = 0,8868). — *Menthylureidobernsteinsäure*, $C_{15}H_{26}O_5N_2$ = COOH·CH_2·CH(COOH)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, aus i-Asparaginsäure u. Menthylisocyanat in Ggw. von n.-Natronlauge, Nadeln aus viel W. (1 : 200), F. 170—171°, $[\alpha]_D$ = —42° 75′ (in 95%ig. A., c = 0,9816). Zur Darst. der *i-Asparaginsäure* erhitzt man 5 g l-Asparaginsäure mit 6,5 ccm 21%ig. HCl 3 Stdn. im Rohr auf 180°, engt die Fl. zur Krystallisation ein, löst die abgeschiedenen Krystalle (4,75 g) in 50 ccm W., neutralisiert die Hälfte dieser Lsg. durch NH_3 in Ggw. von Lackmuspapier und mischt die beiden Hälften der Lsg. wieder. — Eine *isomere Menthylureidobernsteinsäure* bildet sich aus der l-Asparaginsäure und Menthylisocyanat, Nadeln aus viel W., F. 182°, swl. in k. W., wl. in PAe. u. Bzl., ll. in A. u. Ä., $[\alpha]_D$ = —26° (in 95%ig. A., c = 1,5944). — *Menthylureidoglutarsäure*, $C_{16}H_{28}O_5N_2$ = COOH·CH_2·CH_2·CH(COOH)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, aus d-Glutaminsäure und Menthylisocyanat, Nadeln aus viel W., F. 161°, $[\alpha]_D$ = —44° 93′ (in 95%ig. A., c = 1,4092). — *α-Menthylureidoisobutylessigsäure*, $C_{17}H_{32}O_3N_2$ = $(CH_3)_2$CH·CH_2·CH(COOH)·NH·CO·NH·$C_{10}H_{19}$, aus l-Leucin u. Menthylisocyanat, kleine Oktaeder aus verd. A., F. 173°, $[\alpha]_D$ = —52° 13′ (in 95%ig. A., c = 1,0676). *Äthylester*, $C_{19}H_{36}O_3N_2$, prismatische Nadeln aus 45%ig. A., F. 198°, $[\alpha]_D$ = —57° 1′ (in 95%ig. A., c = 1,0012). — Eine isomere *Menthylureidoisobutylessigsäure* entsteht aus rac. Leucin und Menthylisocyanat, Blättchen aus 45%ig A. nach vorhergegangener Reinigung durch sd. W. und PAe., F. 144°, unl. in PAe., l. in A., Ä., Bzl., $[\alpha]_D$ = —53° 66′ (in 95%ig. A, c = 1,0070). *Äthylester*, Nadeln aus 45%ig. A, F. 198°, $[\alpha]_D$ = —50° 46′ (in 95%ig. A., c = 0,5700). — Die in den Abschnitten II.—IV. wiedergegebenen $[\alpha]_D$-Werte werden vom Vf. eingehend erörtert. (Ann. Chim. et Phys. [8] **15**. 331—432. Nov.) DÜSTERBEHN.

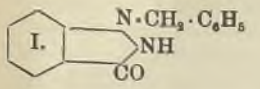
Hugo Milrath, *Über die Einwirkung sekundärer asymmetrischer Hydrazine auf Harnstoff.* Der Inhalt vorliegender Arbeit ist zum Teil schon früher (S. 505) referiert worden (vgl. auch GOLDSCHMIEDT, S. 504). Vf. hat die früher erhaltene Verb. $C_{14}H_{12}N_2O$ als α-Benzylbenzopyrazolon erkannt; man erhält also beim Erhitzen von Harnstoff mit einem sekundären as-Hydrazin auf 270—280° unabhängig von den angewendeten Mengenverhältnissen α-substituierte Benzopyrazolone (innere Anhydride der o-Hydrazinobenzoesäure). Die Struktur der erhaltenen Substanzen konnte durch ihre synthetische Bildungsweise bewiesen werden.

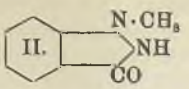
as-Benzylphenylhydrazin, B. nach OFNER (Monatshefte f. Chemie **25**. 593; C. **1904**. II. 1293), wobei man aber nicht 4 Stdn. im Ölbade auf 115—120° erhitzt, wobei sich ein Teil schon in Benzalbenzylphenylhydrazon umwandelt; man erhält

um 8—10% bessere Ausbeuten, wenn man Phenylhydrazin mit Benzoylchlorid mischt, wobei die Temp. auf 175° steigt, und die Körper miteinander reagieren, erkalten läßt und dann nach obiger Methode weiter arbeitet. — *Benzylphenylsemicarbazid*, $C_{14}H_{15}ON_3$, ll. in h. A. und Methylalkohol, Chlf., zll. in Toluol, l. in CCl_4, wl. in Ä., unl. in PAe.; wl. in h. W., verd. h. SS. oder Alkalien; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., aber leicht ammoniakal. Silberlsg, wenn man es in verd. KOH zufügt, schon bei gelinder Wärme; in konz. HNO_3 l. mit rötlicher Farbe. Beim Erwärmen von as-Benzylphenylhydrazin mit Harnstoff in wss., 70%ig., essigsaurer Lsg. auf dem Wasserbade entstand *Monoacetylbenzylphenylhydrazin*, $C_{15}H_{16}ON_2$ (vgl. S. 504 und 1879). Benzylphenylsemicarbazid konnte auch, in schlechter Ausbeute, bei 50-stdg. Erwärmen von 5 g Harnstoff, 10 g as.-Benzylphenylhydrazin, 80 ccm W., 20 ccm Essigsäure u. 40 ccm A. auf dem Wasserbade erhalten werden. — *Diacetylbenzylphenylhydrazin*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, entstand auch durch Erhitzen von Monoacetylbenzylphenylhydrazin mit Essigsäure, ll. in Chlf., Essigester, fast unl. in h. W., unl. in k. W. u. Lg.; gibt mit konz. H_2SO_4 u. $FeCl_3$, bezw. Kaliumdichromat rote Farbenrkk. — Bei der B. von *Diphenyldibenzylcarbazid* aus 1 Mol. Harnstoff + 2 Mol. as.-Benzylphenylhydrazin bei 170—180° entstanden als Nebenprodd. Benzalbenzylphenylhydrazon und ein weißer Körper vom F. 208—209°, von denen er mittels Ä., bezw. Methylalkohols getrennt wurde; l. in Methylalkohol, Toluol, unl. in PAe. — *Dimethyldiphenylcarbazid*, $C_{15}H_{18}ON_4 = (CH_3)(C_6H_5)\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_3)(C_6H_5)$ (vergl. CAZENEUVE und MOREAU, C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1256; C. **1900**. I. 290), B. aus Harnstoff + as.-Methylphenylhydrazin bei 170—180°; ll. in Eg., Pyridin, Essigester; l. in CCl_4, Toluol; unl. in PAe.; zeigt mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ rote Färbung.

α-Benzylbenzopyrazolon, $C_{14}H_{12}ON_2$ (I.) (vgl. S. 505). Bei der B. aus Harnstoff und as.-Benzylphenylhydrazin entsteht als Nebenprod. Cyanursäure, bei der B. aus Dibenzyldiphenylcarbazid noch as.-Benzylphenylhydrazin, das sich bei der hohen Temp. größtenteils in Benzalbenzylphenylhydrazon verwandelt. Das Prod. erwies sich als identisch mit dem aus Benzopyrazolon (vgl. FISCHER, LIEBIGs Ann. **212**. 333 [1882]) durch 2—2½-stdg. Kochen in methylalkoh. Lsg. mit Natriummethylat und Benzylchlorid auf dem Wasserbad erhaltenen Prod.; es besitzt sowohl basische als auch saure Eigenschaften; ll. in h. Bzl., Nitrobenzol, Chlf., Pyridin, Essigester, zll. in w. Ä., CCl_4, Toluol und h. Eg., unl. in PAe.; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., gibt mit ammoniakal. Silberlsg. einen flockigen Nd., der beim Erwärmen krystallinisch wird u. sich auf Zusatz von Ammoniak löst. $C_{14}H_{12}ON_2\cdot HCl$, weiße Krystalle, F. unscharf bei 167°, spaltet beim Erwärmen leicht HCl ab, gibt mit Platinchlorid gelbe Krystalle des Pt-Salzes, F. 134—138° (Zers.). Pikrat, $C_{14}H_{12}ON_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelgelbe, große Tafeln, aus A., F. 154—155° (Zers.); färbt sich schon bei 150° dunkler, bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung; zll. in A., Essigester, wl. in Bzl., Ä., swl. in W., PAe. — *α-Benzyl-β-acetylbenzopyrazolon*, $C_{14}H_{11}ON_2\cdot CO\cdot CH_3$, sechsseitige Tafeln oder Prismen aus A., F. 81—82°, zll. in Essigester, Chlf., CCl_4, Bzl., A., Methylalkohol, Toluol, wl. in Ä., unl. in PAe. — *α-Benzyl-β-benzoylbenzopyrazolon*, $C_{14}H_{11}ON_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, zll. in Ä., Bzl., A., Chlf., CCl_4, wl. in PAe. — *α-Benzyl-β-methylbenzopyrazolon*, $C_{14}H_{11}ON_2\cdot CH_3$, B. vgl. l. c.; seidenartige, lange, weiße Fäden aus h. W. + H_2O, das es beim Trocknen im Vakuum abgibt, wobei es zuerst weich und gummiartig, nach längerem Trocknen fest, weiß, emailleartig wird; beginnt bei 65° weich zu werden, schm. unscharf zwischen 75 und 80°; zll. in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in PAe., die wss. Lsgg. fluorescieren blauviolett. — Bei der *Methoxylbestimmung* nach HERZIG und MEYER wurde mehr AgJ erhalten als der vorhandenen Methylmenge entsprach, was darauf zurückzuführen ist, wie auch entsprechende Kontrollverss. ergaben, daß das Benzyl als Benzyljodid abgespalten wurde; es ist dies also bei Methylimidbeteiligt. benzyl-

haltiger Substanzen in Betracht zu ziehen. — *α-Methylbenzopyrazolon*, $C_8H_8ON_2$ (II.), B. aus as.-Methylphenylhydrazin + Harnstoff in geringem Überschuß bei 270—280° oder durch Erhitzen von Dimethyldiphenylcarbazid auf dieselbe Temp.; aus h. Bzl. + PAe. oder aus h. W., F. 153—154°; breite, quadratische Tafeln aus Ä., l. in A., Bzl., Essigsäure, Pyridin, Nitrobenzol, w. Ä., Toluol, CCl_4, h. W., unl. in PAe. — Dasselbe Prod. wurde aus Benzopyrazolon, gel. in KOH, durch Schütteln mit Dimethylsulfat neben etwas Dimethylbenzopyrazolon erhalten. (Monatshefte f. Chemie **29**. 909—35. 6/11. [9/7.*] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ.) BUSCH.





A. Korczyński, *Über anormale Salze.* (Vgl. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 148; C. **1903**. I. 444.) Vf. zeigt in vorliegender Arbeit, daß viele SS. zur B. von anormalen Ammoniumsalzen, wenn nicht bei gewöhnlicher, so doch bei tieferer Temp. fähig sind. Die Fähigkeit der Bindung einer größeren Anzahl von Ammoniakmolekülen ist auf die Betätigung der Nebenvalenzen des H zurückzuführen, die durch die Ggw. negativer Atome und Gruppen, wie Cl, Br, NO_2, im Molekül der cyclischen Carbonsäuren u. Phenole ausgelöst wird, u. die auch durch die Stellung der aktivierenden Gruppen im Molekül stark beeinflußt wird; so scheint bei Phenolverbb. die gleichartige Besetzung der beiden o-Stellungen, unabhängig von der gleichzeitigen Besetzung der p-Stellung, einen größeren Einfluß auf die B. von anormalen Ammoniumsalzen zu haben, als die di-m- und o-p-Stellung. Die Stärke der SS. hat keinen Einfluß auf die B. dieser Salze. — Körper ohne Hydroxyl oder Carboxyl, wie Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, oder solche Verbb., wie Trinitrobenzoesäure, die an u. für sich mit Basen tiefgefärbte Additionsverbb. liefern, bilden mit Ammoniak nicht anormale Salze, sondern Additionsprodd., die durch tiefer greifende Veränderung der Molekülstruktur zustande kommen; aus ihnen lassen sich nicht die ursprünglichen Körper regenerieren, was bei den anormalen Salzen leicht gelingt. Sie sind nach dem Typus der Verbb. konstituiert, die von HANTZSCH u. KISSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3137; C. **1900**. I. 115) etc. beschrieben sind u. durch Einw. von Alkalien u. Erdalkalien auf Trinitrobenzoesäure entstehen. Für die Konstitution dieser Verbindungen hält Vf. die Formel z. B. $CH_3C_6H_2(NO_2)_2N(O)(ONH_4)(NH_3)$ für die geeignetste, da HEPP (LIEBIGS Ann. **215**. 372. [1882]) durch Behandlung von γ-Trinitrotoluol mit alkoh. Ammoniak 4,6-Dinitro-3-toluidin und Ammoniumnitrit erhielt, u. die vom Vf. erhaltenen Verbb. eine Art von Zwischenprodd. bilden würden.

Zur Ausführung seiner Verss. bediente sich Vf. des App. von LEY u. WIEGNER (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 590; C. **1905**. II. 1012); derselbe wurde mit absolutem Ammoniakgas gefüllt u. sowohl für den luftverd. Raum des mit Substanz gefüllten Kölbchens wie auch für die Kompression des Gases infolge vorgenommener Abkühlung entsprechende Korrektionen bei der Berechnung der absorbierten Ammoniakmenge gemacht. Alle Substanzen werden sehr fein pulverisiert, mit ausgeglühtem Seesand vermischt und über P_2O_5 (event. im Vakuum) getrocknet. Die im folgenden angegebenen Salze wurden, soweit nicht anderes angegeben, bei Zimmertemp. erhalten.

Phenole. *o-Nitrophenol* ergab $C_6H_4(NO_2)OH \cdot NH_3$. — *α-Nitro-β-naphthol:* $C_{10}H_6NO_2OH \cdot NH_3$. — *p-Nitrophenol:* $C_6H_4NO_2OH \cdot 1^1/_2 NH_3$. — *o-Nitro-p-kresol:* $C_7H_6NO_2OH \cdot NH_3$; bei —10° absorbierte es ein zweites Mol. NH_3, das bei gewöhnlicher Temp. rasch abgegeben wurde. — *p-Brom-o-nitrophenol:* $C_6H_3BrNO_2OH \cdot 2NH_3$. — *Dibrom-o-nitrophenol*, $C_6H_2Br_2NO_2OH$, absorbierte bei gewöhnlicher Temp. nach 12 Stdn. sehr träge $1NH_3$, bei —15° viel rascher das zweite Mol. NH_3. —

2,6-Dinitrophenol: $C_6H_3(NO_2)_2OH \cdot 2NH_3$. — *Dinitro-p-kresol* (*Methyl-1-dinitro-3,5-oxy-4-benzen*): $C_7H_5(NO_2)_2OH \cdot 2NH_3$. — *Bromnitro-p-kresol* (*Methyl-1-nitro-3-oxy-4-brom-5-benzen*): $C_7H_5BrNO_2OH \cdot 2NH_3$. — *p-Bromdinitrophenol* (*Dinitro-1,3-oxy-2-brom-5-benzen*): $C_6H_2Br(NO_2)_2OH \cdot 2NH_3$. — *Pikrinsäure:* $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot 2NH_3$. — *Tribromphenol,* $C_6H_2Br_3OH$, absorbierte beim Kühlen in den ersten Stunden mit Eiswasser, um das Zusammenbacken der Substanz infolge der Reaktionswärme zu verhindern, nach 20 Stdn. $2NH_3$. — *Trichlorphenol* gab bei demselben Verf $C_6H_2Cl_3OH \cdot 2NH_3$. — *2,4-Dinitrophenol:* $C_6H_3(NO_2)_2OH \cdot 1^1/_2NH_3$. — *3,5-Dinitrophenol:* $C_6H_3(NO_2)_2OH \cdot 1^1/_2NH_3$. — Die K- u. Na-Salze der Phenole absorbierten ebenso wie die der Carbonsäuren unter gleichen Versuchsbedingungen kein Ammoniak. — *Mercurihydrat-o-nitrophenol,* (4)$HO \cdot Hg \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)$(1,2), absorbierte $1NH_3$, bei $-10°$ $2NH_3$. — Ebenso verhielt sich *Mercurihydrat-p-nitrophenol,* $HO \cdot Hg \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)$(1,4). Beide geben bei gewöhnlicher Temp. das zweite Mol. Ammoniak wieder ab; es wird wahrscheinlich durch Nebenvalenzen des Hg gebunden.

Carbonsäuren. *Benzoesäure* bildete $C_6H_5COOH \cdot NH_3$; auch unter $-20°$ findet keine weitere Absorption statt. — *Zimtsäure:* $C_6H_5CH : CH \cdot COOH \cdot NH_3$. — *o-Nitrobenzoesäure:* $C_6H_4NO_2COOH \cdot NH_3$. — *m-Nitrobenzoesäure:* $C_6H_4NO_2COOH \cdot NH_3$; bei $0—15°$ absorbierte sie $2NH_3$; bei gewöhnlicher Temp gibt sie $1NH_3$ nur mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit ab. — *p-Nitrobenzoesäure:* $C_6H_4NO_2COOH \cdot 2NH_3$. — *3,5-Dinitrobenzoesäure:* $C_6H_3(NO_2)_2COOH \cdot NH_3$. — *2,4-Dinitrobenzoesäure:* $C_6H_3(NO_2)_2COOH \cdot 2NH_3$; die vollständige Absorption geht träge von statten; zuerst wurde mit Eiswasser gekühlt. — *o-Chlorbenzoesäure:* $C_6H_4ClCOOH \cdot NH_3$; bei $-15°$ addiert sie ein zweites Mol. NH_3, das bei gewöhnlicher Temperatur rasch abgegeben wird. — *p-Chlorbenzoesäure:* $C_6H_4ClCOOH \cdot NH_3$. — *p-Brombenzoesäure:* $C_6H_4BrCOOH \cdot NH_3$.

Trinitrobenzoesäure absorbiert bei gewöhnlicher Temp. unter B. einer braunroten M. sehr langsam NH_3, wobei übereinstimmende Resultate nicht erhalten wurden. Bei $0°$ bildete sich ein fast schwarzer Körper $+ 4NH_3$, der bei $+25°$ 2 Mol. NH_3 abgibt. — *Trinitrobenzol* verwandelte sich von -10 bis $-15°$ in eine rotbraune, metallglänzende Krystallmasse, wobei 2 Mol. NH_3 absorbiert wurden, *Trinitrotoluol* bildete unter denselben Bedingungen braunrote Krystalle mit fuchsinähnlichem Glanz: $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 + 2NH_3$. — β- und γ-Trinitrotoluol werden durch fl. Ammoniak blau gefärbt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 633—44. Juli. [6/7.*].) BUSCH.

George Jerusalem und **William Jackson Pope**, *Beziehung zwischen der Krystallgestalt und chemischen Zusammensetzung der Pikrylderivate.* Wenn man sich nach dem Journ. Chem. Soc. London **89**. 1675; **91**. 1150; C. **1907**. I. 2. 603; II. 1050 Auseinandergesetzten jedes Atom von einer Wirkungssphäre umgeben und dieselben gesetzmäßig zusammengepackt denkt, erhält man bei den Krystalleinheiten ein bestimmtes Verhältnis der drei rechtwinklig zueinander stehenden Koordinaten (äquivalenten Parameter) x, y, z. Ferner ist die Summe der ein Molekül zusammensetzenden Valenzen der Atome das Valenzvolumen W. Auf Grund jener früheren Erörterungen ist zu erwarten, daß bei den einfachen Benzolderivaten auf Einführung einer Substitutionsgruppe die vertikale Dimension z sich wenig ändert, während x und y größere Abweichungen zeigen. Diese Annahme fand sich bei der zumeist unter Zugrundelegung bereits vorliegender Messungen durchgeführten Unters. der komplexen Pikrylderivate bestätigt, das Nähere siehe im Original. — *Ammoniumpikrat,* C_6H_2-1 : 3 : 5-$(NO_2)_3$-ONH_4, wurde in Gestalt glänzend gelber, rhombischer Krystalle bei der Verdunstung aus Aceton erhalten, 1,8914 : 1 : 1,3871. — *Styphninsäure,* $C_6H(OH)_2$-1 : 3 : 5-$(NO_2)_3$, bildet aus alkoh. Lsg. strohgelbe, hexagonale Pris-

men, 1 : 1,3890. Starke negative Doppelbrechung. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] **80**. 557—66. [30/4.*].) ETZOLD.

Petar Živković, *Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glycerins mit Phenolen.* BRUNNER (LIEBIGs Ann. **351**. 324; C. **1907**. I. 1405) hatte bei der Darst. von Hydrochinondicarbonsäure aus Hydrochinon mit Dicarbonat und CO_2 in h. Glycerin als Nebenprod. eine indifferente Verb. $C_9H_{12}O_4$, vermutlich einen Glycerinhydrochinonäther, erhalten. Daraufhin stellte Vf. fest, daß in der Tat *Phenole* mit *Glycerin* unter Zusatz von Natriumacetat als Entwässerungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf 200—210° *Äther* liefern, und führte die Rk. mit *Phenol*, den *Kresolen* und *Naphtholen* durch. Die Ätherbildung erfolgt namentlich leicht bei o-Kresol und den beiden Naphtholen.

Glycerinmonophenyläther, $C_9H_{12}O_3 = C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, entsteht durch 12- bis 20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. krystallinischem Phenol, 2 Tln. Glycerin u. 1 Tl. entwässertem Na-Acetat im sd. Äthylbenzoatbad. Lange, farblose Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 69—70°; ll. in W., Ä., A., Bzl., wl. in PAe. Die wss. Lsg. gibt keine Eisenrk. Schwach rot l. in konz. H_2SO_4; die Lsg. wird mit KNO_2-Lsg. grün, beim Verdünnen und Übersättigen mit KOH schwach rotgelb. — *Glycerinmono-o-kresoläther*, $C_{10}H_{14}O_3 = C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus 1 Tl. o-Kresol, 2 Tln. Glycerin u. 1 Tl. Na-Acetat bei 200—210°. Seideglänzende Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 66°. In W. weniger l. als der Phenyläther, zeigt sonst dieselbe Löslichkeit. Die schwach rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit KNO_2 schmutziggrün, nach dem Verdünnen mit KOH rötlichgelb. — *Glycerinmono-m-kresoläther*, $C_{10}H_{14}O_3$, wie der Phenyläther dargestellt; farblose Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 65°. Zwl. in W., ll. in Ä., Bzl. u. A. Die schwach rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit KNO_2 gelbbraun, verd. u. mit KOH übersättigt grün. — *Glycerinmono-p-kresoläther*, $C_{10}H_{14}O_3$, weiße Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 73—74°; wl. in W., ll. in Ä, Bzl. und A. Schwach gelb l. in konz. H_2SO_4; die Lsg. wird mit KNO_2 rotbraun, mit KOH nach dem Verdünnen rotstichig grün. — *Glycerinmono-α-naphthyläther*, $C_{13}H_{14}O_3 = C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$, aus 1 Tl. α-Naphthol, 2 Tln. Glycerin u. 1 Tl. Na-Acetat durch 20-stdg. Erhitzen auf 200—210°. Schuppen (aus w. Bzl.), F. 91—92°; wl. in W., ll. in Ä., Bzl. und A. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4; die Lsg. wird mit KNO_2 grün, dann dunkelbraun, mit KOH nach dem Verdünnen grüngelb. — *Glycerinmono β-naphthyläther*, $C_{13}H_{14}O_3$, wird wie die α-Verb. dargestellt. Schuppen (aus Bzl.), F. 109—110°; wl. in W., ll. in Ä., Bzl. u. A. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit KNO_2-Lsg. schmutzigdunkelgrün, verd. mit KOH schwach gelb. (Monatshefte f. Chemie **29**. 951—58. 6/11. [9/7.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols.* XI. Mitteilung. **J. Huisinga**, *Nitrierung der o- und Isophthalsäure* (Fortsetzung von Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 183; C. **1906**. II. 770). Es wurde die noch unbekannte 2-Nitroisophthalsäure dargestellt, die Eigenschaften dieser S., sowie der wenig bekannten 4-Nitroisophthalsäure studiert u. die Nitrierung der o-, sowie der Isophthalsäure quantitativ untersucht.

4-Nitroisophthalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2^{1,3}(NO_2)^4$, wird durch Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit alkal. $KMnO_4$ erhalten; sie schm. bei 245° unter Braunfärbung, ist ll. in A. und Ä. und löst sich in W. von 25° zu 0,967%. — Aus 2-Nitro-m-xylol erhält man in gleicher Weise *2-Nitroisophthalsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_2^{1,3}(NO_2)^2$, Nadeln, F. 300°, ll. in A. und Ä., l. in W. von 25° zu 0,216%. — 5-Nitroisophthalsäure löst sich in W. von 25° ohne Krystallwasser zu 0,22%, mit Krystallwasser zu 0,157%; α-Nitro-o-phthalsäure löst sich in W. von 25° zu 2,048%. — Die quantitative Nitrierung der *o-Phthalsäure* mit konz. HNO_3 bei 30° ergab 49,5% α-Nitro-o-phthal-

säure und 50,5% β-Nitro-o-phthalsäure; die quantitative Nitrierung der *Isophthalsäure* mit konz. HNO_3 bei 30° ergab 96,9% 5-Nitroisophthalsäure u. 3,1% 4-Nitroisophthalsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 260—86. 5/11.) HENLE.

J. Bougault, *Vergleichende Untersuchungen der Dehydratation der Atro- und p-Methoxyatrolactinsäure. p-Methoxy- und Di-p-methoxyatropasäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1908**. I. 1930) Nachzutragen ist folgendes. Die 5%ig., durch KOH genau neutralisierte wss. Lsg. der *p-Methoxyatropasäure* gibt mit $BaCl_2$, $CaCl_2$ u. $MgSO_4$ keine Fällung, mit $CuSO_4$ einen krystallinischen grünen, mit $AgNO_3$ einen weißen krystallinischen, mit neutralem Bleiacetat einen weißen, mit Mercuriacetat einen weißen krystallinischen, in Kochsalzlsg. l. Nd. Durch Erhitzen mit konz. HCl oder 15%ig. H_2SO_4 wird die p-Methoxyatropasäure rasch in die Di-p-methoxyatropasäure verwandelt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1031—37. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

P. J. Montagne, *Über die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Ketone.* (I. Mitteilung.) Unterwirft man ein Keton der Einw. von alkoh. Kali, so kann einerseits unter dem Einfluß des Alkohols Reduktion, andererseits unter dem Einfluß des Kalis Spaltung erfolgen:

$$R_2CO \longrightarrow R_2CHOH \text{ oder } R_2CO \longrightarrow RCO_2K + RH.$$

Es wurde nun untersucht, wie sich Benzophenon und eine Reihe von Substitutionsprodd. des Benzophenons verhalten, wenn man diese Körper mit alkoh. Kalilsg. kocht. Die Substitutionsprodd. waren so ausgewählt, daß immer nur in einer Phenylgruppe Substituenten auftraten, und man verfuhr in allen Fällen so, daß man 5 g Keton in 50 g einer Lsg. von 20 g KOH in 100 ccm A. auflöste, die Lsg. 2 Tage auf dem Ölbad zum Sieden erhitzte und alsdann die Reaktionsprodd. untersuchte. In den meisten Fällen erfolgte Reduktion des Ketons zu einem Benzhydrol; nur in einem Falle trat Spaltung auf. Ein Nebeneinanderlaufen beider Rkk. wurde niemals beobachtet.

Benzophenon lieferte Benzhydrol. — *4-Chlorbenzophenon* lieferte 4-Chlorbenzhydrol. — *2,4,6-Trichlorbenzophenon* wurde gespalten in s-Trichlorbenzol und Benzoesäure. — *4-Brombenzophenon*, F. 82,5°, Kp_{757} 350°, ergab das auch durch Reduktion von 4-Brombenzophenon mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. zu gewinnende *4-Brombenzhydrol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4Br$, farblose Krystalle aus PAe., F. 63,5°. Zum Vergleich mit 4-Brombenzophenon wurde *2-Brombenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, dargestellt (aus 2 Brombenzoylchlorid, Benzol u. $AlCl_3$); es bildet farblose, monokline (JÄGER) Krystalle (aus A.), a : b : c = 0,5045 : 1 : 0,9322, β = 83° 24,5′, und hat F. 42°, Kp_{760} 345°, $D.^{14}$ 1,517. Mit Hydroxylamin reagiert es unter B. von *Phenylindoxazen*, farblose, rhombische (JÄGER) Krystalle aus Ä., a : b : c = 0,7905 : 1 : 1,26, F. 82,5°, $D.^{15}$ 1.295. — Das noch unbekannte *2,4,6-Tribrombenzophenon*, $C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, wurde durch alkoh. Kali gleichfalls zu 4-Brombenzhydrol reduziert; seine Darst. geschah durch Erhitzen von s-Tribrombenzol mit Benzoylchlorid u. $AlCl_3$ auf 150 bis 160°, sowie auch durch Behandlung von 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. Es wird aus Bzl. + PAe. in farblosen, triklinen Krystallen erhalten und zeigt a : b : c = 1,3939 : 1 : 1,1065, α = 130° 36′, β = 122° 59′, γ = 58° 58′, F. 147°, $D.^{15}$ 2,034. — Das als Ausgangsmaterial für die Darst. des 2,4,6-Tribrombenzoylchlorids dienende *2,4,6-Tribrombenzonitril*, monokline Krystalle aus Aceton, hat a : b : c = 1,2113 : 1 : 1,1025, β = 44° 23,75′, F. 128°; das hieraus durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 zu gewinnende *2,4,6-Tribrombenzamid*, monokline Krystalle aus Bzl. oder A., zeigt a : b : c = 2,1655 : 1 : 1,1092, β = 83° 45′, F. 195°; *2,4,6 Tribrombenzoylchlorid*, trikline Krystalle aus PAe., hat a : b : c = 1,9341 : 1 : 1,0041, α = 89° 54,67′, β = 108° 43,75′, γ = 84° 21′, F. 48,5°.

4-Methylbenzophenon ergab bei der Behandlung mit alkoh. Kali 4-Methylbenzhydrol; *2,4,6-Trimethylbenzophenon* blieb bei gleicher Behandlung völlig unangegriffen. — *4-Phenylbenzophenon* (aus Diphenyl und Benzoylchlorid in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$; F. 102°, $Kp._{744}$ 419—420°) gab *4-Phenylbenzhydrol*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 96°. — *Phenyl-α-naphthylketon* gab Phenyl-α-naphthylcarbinol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 327—59. 5/11. Déventer. Chem. Lab. d. Mittelschule.) HENLE.

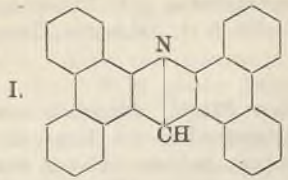
E. Léger, *Über das Aloesol, ein komplexes Phenol, dargestellt aus gewissen Aloearten.* Bei der Einw. von $KClO_3$ auf die salzsaure Lsg. von Kap- oder Ugandaaloe entsteht neben chlorierten Aloinen ein nahezu farbloser Körper von der Zus. $C_{11}H_4O_3Cl_4$, den Vf. anfangs (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1179; C. **1908**. I. 469) als ein Tetrachloroxymethylnaphthochinon ansprach, jetzt aber als das Tetrachlorderivat eines neuen, *Aloesol* genannten Phenols bezeichnet. Das Tetrachloraloesol läßt sich von seinen Begleitern leicht infolge seiner nahezu völligen Unlöslichkeit in A. trennen und durch Krystallisation aus sd. Eg. reinigen; es ist unl. in W., wl. in Ä., etwas mehr in sd. Toluol, l. in h. Sodalsg., k. NH_3 und verd. Alkalilaugen. Überschüssige Alkalilaugen scheiden gelatinöse, aus mkr. Nadeln bestehende Alkaliverbb. ab. Die essigsauren Lsgg. des Tetrachloraloesols sind farblos, die alkal. gelb; auf Zusatz von H_2O_2 färben die letzteren sich weinrot. $BaCl_2$ fällt aus der ammoniakalischen Lsg. eine gelbliche Barytverb. aus. H_2SO_4 löst das Tetrachloraloesol in der Kälte ohne merkliche Rk., HNO_3, D. 1,41, greift es in der Hitze unter B. von Oxalsäure und Perchlorchinon an; ammoniakalische Silberlsg. u. $KMnO_4$ werden durch das Tetrachloraloesol reduziert. Durch Dichromat und H_2SO_4 wird letzteres unter Entw. von Chlorchromsäuredämpfen zu CO_2 verbrannt. Bei der Zinkstaubdestillation bilden sich nur äußerst geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles vom Geruch des schweren Steinkohlenteeröles. Das aus der Kapaloe gewonnene Tetrachloraloesol zeigte den F. 267,7° (korr.), das aus der Ugandaaloe dargestellte den F. 268,9° (korr.); etwas oberhalb dieser Temperatur verflüchtigt sich der Körper.

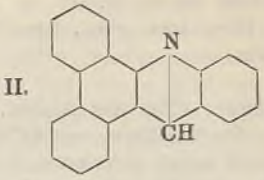
Acetyltetrachloraloesol, $C_{11}H_3(C_2H_3O)O_3Cl_4$, aus dem Tetrachloraloesol u. Acetylchlorid, schwach gelbliche Prismen, F. 125° (korr.), ll. in sd. Eg. — *Dichlorhydroaloesol*, $C_{11}H_8O_3Cl_2$, durch Einw. von Zn auf die sd. Eg.-Lsg. des Tetrachloraloesols, aus farblosen mkr. Nadeln bestehende Körner, F. 275° (korr.), wl. in k. Eg., farblos l. in NH_3, verd. Alkalilaugen und h. Sodalsg.; überschüssige Alkalilauge fällt aus den alkal. Lsgg. feste Alkaliverbb. in Form mkr. Nadeln. Das Dichlorhydroaloesol ist beständiger als das Tetrachloraloesol, es reduziert ammoniakalische Silberlsg. nicht, $KMnO_4$ nicht sofort. $BaCl_2$ fällt aus der ammoniakalischen Lsg des Dichlorhydroaloesols eine Barytverb., $(C_{11}H_7O_3Cl_2)_2Ba$, in farblosen, in W. unl. Nadeln.

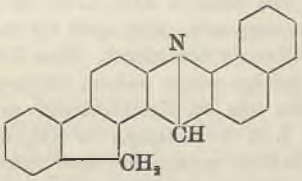
Das Dichlorhydroaloesol bildet mit Essigsäureanhydrid ein *farbloses Acetylderivat*, $C_{11}H_7(C_2H_3O)O_3Cl_2$, prismatische Nadeln, F. 150—151° (korr.), ll. in Eg. u. Chlf., weniger in A., unl. in W., sd. anscheinend unzers., mit Acetylchlorid ein in seinen Eigenschaften dem farblosen völlig gleichendes *gelbes Acetylderivat*. Versetzt man die h., alkoh. Lsg. des gelben Acetylderivats mit der berechneten Menge Na-Äthylat, so erhält man eine *gelbe Modifikation des Dichlorhydroaloesols*, die in ihren Eigenschaften dem farblosen Derivat völlig gleicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 806—8. [2/11.*].) DÜSTERBEHN.

Percy Corlett Austin, *Die Synthese komplizierter Acridine.* (Vgl. SENIER, AUSTIN, Journ. Chem. Soc. London **93**. 63; C. **1908**. I. 963.) Äquimolekulare Mengen von *9-Aminophenanthren* (Darst. in etwas modifizierter Weise nach J. SCHMIDT und LADNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3573; C. **1904**. II. 1403) und Methylen-

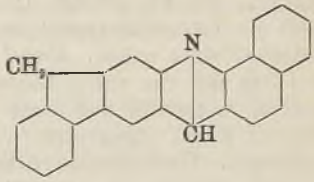
jodid kondensieren sich bei 150° zu *Diphenanthracridin*, $C_{29}H_{17}N$ (I.); unl. in den gewöhnlichen Mitteln, läßt sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren, wird aber am besten durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt; schm. nicht unter 320°. — *Phenophenanthracridin*, $C_{21}H_{13}N$ (II.), gelbe Nadeln aus Bzl., F. 204°, entsteht bei







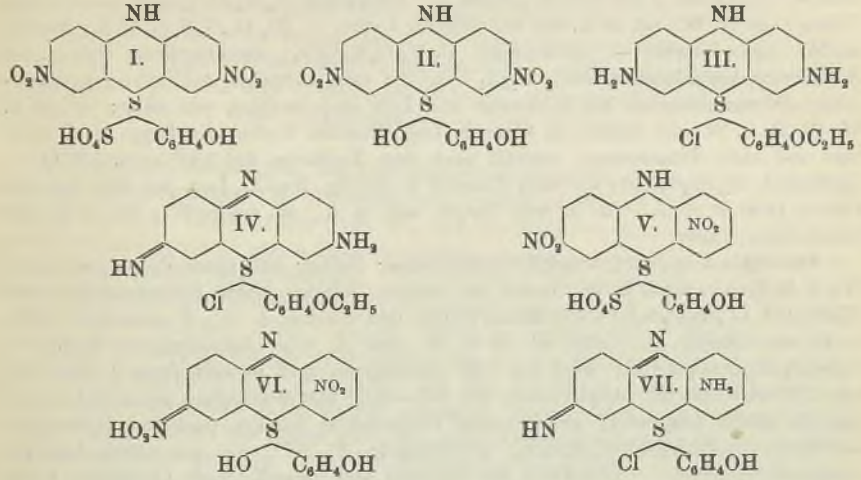
oder:



langsamem Zusatz von 3 g o-Nitrobenzylchlorid zur sd. Mischung von 4 g Phenanthrenchinon, 30 ccm A., 30 g Stannochlorid und 20 ccm konz. HCl; nach dem Waschen mit A., Aceton, sd. konz. wss. KOH, Aceton krystallisiert man aus Bzl. um und destilliert unter vermindertem Druck; die Lsgg. in Bzl. und Eg. fluorescieren. — Beim Eintragen von 1 Mol. Methylenjodid in das erhitzte molekulare Gemisch von α-Naphthol u. *2-Aminofluoren* (Darst. aus 2-Nitrofluoren durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure) erfolgt Kondensation zu einem *Fluoren-[α-N—CH-β]-naphthacridin*, $C_{24}H_{15}N$ (III.); das Prod. der Rk. löst man in sd. A., fügt zur Lsg. überschüssiges wss. KOH, wäscht den Nd. mit Aceton und destilliert ihn unter vermindertem Druck; gelbe Nadeln aus Toluol, F. 259°. — Durch Kondensation von 2-Aminofluoren mit Methylenjodid konnte kein reines Prod. erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 200. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1760—67. Okt. London. Univ. College. Organ. Lab.) FRANZ.

Samuel Smiles und **Thomas Percy Hilditch**, *Derivate von S-Phenylphenazothionium.* II. Teil. (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London **93**. 145; C. **1908**. I. 1561.) Die Vff. geben weitere Beweise der Konstitution dieser Substanzen von einem allgemeineren Standpunkte aus. Sie diskutieren die möglichen Strukturformeln der erhaltenen Prodd. und kommen zum Schluß, daß allein die schon früher gewählte Formel (III.; C. **1908**. I. 1562) übrig bleibt. Die Rk. stellt eine Dehydration und nicht eine Oxydation vor, sie erfolgt nicht ohne dehydratisierende Mittel, selbst bei Ggw. von Oxydationsmitteln ($FeCl_3$). — Aus *Phenol* und *Di-p-nitrodiphenylaminsulfoxyd* mit konz. H_2SO_4 entsteht das grüne Salz (I.), das bei der Hydrolyse das entsprechende rote Hydroxyd (II.) gibt. Die Base ist nicht einheitlich, sie besteht zum größeren Teil aus einer wl. roten Base und einer kleinen Menge einer dazu isomeren, löslicheren Base. Vermutlich beruht die Isomerie auf einer verschiedenen Stellung des Phenolhydroxyls zum S-Atom. Das weniger l. dürfte die p-, das löslichere die o-Verb. sein, die Vff. nennen die beiden Prodd. jedoch bis zu einem weiteren Beweis α- u. β-Verb. Bei der Äthylierung gibt die weniger l. α-Phenolbase eine Verb. von gleicher Zus. wie das früher mittels Phenetol erhaltene Prod.; beide sind jedoch nicht identisch, das Äthylierungsprod. des α-Phenols ist weniger l., und die Lsg. in konz. HCl zeigt eine andere Färbung. Die löslichere β-Phenolbase ähnelt sehr stark dem Phenetolkondensationsprod. und scheint ihm nahe zu

stehen. — Durch Reduktion des Dinitro-S-phenetylphenazothioniumchlorids wird eine gelbe Diaminoverb. (III.) gebildet, und diese gibt bei der Oxydation mit Luft oder $FeCl_3$ ein tiefblaues Chlorid (IV.) von chinoider Struktur. Die Aminosulfoniumbasen sind stärker als die der Dinitroreihe. Das Chlorid des Dinitro-S-phenetylphenazothioniums wird durch h. W. oder k. wss. Lsgg. von Natriumacetat oder -carbonat leicht hydrolysiert, S-Phenetylthioninchlorid wird durch diese Reagenzien nicht angegriffen u. die Base erst durch wss. NaOH oder kochende Alkalicarbonatlsgg. frei gemacht. Danach wird die *Basizität* des *vierwertigen Schwefels* in diesen Verbb. durch die Natur der den Benzothiazinkern substituierenden Gruppe beeinflußt. Bei Eintritt von 4 NO_2-Gruppen wird das Molekül sauer.



Neben dem Di-p-nitrodiphenylaminsulfoxyd entsteht ein leichter l. Isomeres, das *Isodinitrodiphenylaminsulfoxyd*, mit anderer Stellung der NO_2-Gruppen. Die Isoverb. gibt bei der Kondensation mit *Phenol* ein olivgrünes Sulfat (V.), das zu einer indischroten Base (VI.) hydrolysiert werden kann. Durch Reduktion entsteht aus ihr ein Dinitrosalz, das bei der Oxydation einen blauen Farbstoff (VII.) liefert. In diesen Verbb. dürfte eine NO_2-, bezw. NH_2-Gruppe in p-Stellung zur Iminogruppe stehen, der Ort der anderen NO_2-, resp. NH_2-Gruppe ist noch nicht festgestellt. — Das Hydroxyd des Isodinitro-S-phenylphenazothioniums fluoresciert nicht im Gegensatz zum Hydroxyd der Dinitroverb.; in anderen physikalischen Eigenschaften ähneln die beiden einander.

Experimentelles. *Derivate des Dinitro-3,9-* (nicht 3,3'-, wie früher angegeben) *S-phenylphenazothioniumhydroxyds*; *Sulfat* (I.); grün; gibt mit überschüss., wss., k. Na_2CO_3 das löslichere *β-Hydroxyd*, $C_{18}H_{13}O_6N_3S$ (II.); purpurrotes, krystallinisches Pulver, F. 206—208°; gibt eine purpurrote wss. Lsg., die Lsg. in Ä. zeigt intensive, grüne Fluorescenz. — *Chlorid*, $C_{18}H_{12}O_5N_3ClS$; tiefgrünes Pulver; ll. in konz. HCl mit bläulichgrüner Farbe, wl. in k. absol. A. mit blauer Farbe. — *α-Hydroxyd*, $C_{18}H_{13}O_6N_3S$; schokoladefarbiges Pulver, F. 218—220°; wl. in sd. W. mit weinroter, ll. in k. Alkalihydroxyd mit rosenroter Farbe ohne Fluorescenz; die äth. u. alkoh. Lsgg. fluorescieren. — *Chlorid*, $C_{18}H_{12}O_5N_3ClS$; tiefgrünes Pulver; swl. in absol. A. und konz. HCl mit gelblichgrüner Farbe. — $(C_{18}H_{12}O_5N_3S)_2PtCl_6$; grüne, krystallinische Blättchen, zers. sich bei 228° unter Schäumen; die Lsg. in A. zeigt Dichroismus. — Pikrat, $C_{18}H_{11}O_5N_3S \cdot C_6H_3O_7N_3$; olivbraunes Pulver, wird beim Erwärmen grün, zers. sich bei etwa 180°. — Dichromat, $C_{36}H_{24}O_{17}N_6S_2Cr_2$; olivgrünes

Pulver. — Das α-Hydroxyd gibt mit Alkali u. Diäthylsulfat bei 50—60° *α 3:9-Dinitro-S-phenetylphenazothioniumhydroxyd*, $C_{20}H_{17}O_5N_3S$; carminbraunes Pulver, F. 207—208°, wl. in k., konz. HCl mit gelbgrüner Farbe, gibt mit überschüss. NaOH einen rosenroten Nd.; fast unl. in h. W.; gibt bei der Benzoylierung ein unl., rötlichbraunes Pulver. — *S-Phenetylthionin.* Das *Chlorid*, $C_{20}H_{18}ON_3ClS$ (IV.), entsteht, wenn man Dinitro-S-phenetylphenazothionium in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und HCl reduziert unter fortwährendem Schütteln, das Filtrat mit Luft oder konz. $FeCl_3$-Lsg. oxydiert und aussalzt; tiefblaues, metallisch glänzendes Pulver, unl. in Ä., l. in W. und verd. Mineralsäuren; konz. wss. Lsgg. zeigen Dichroismus, verd. sind blau mit roter Fluorescenz; färbt Seide schiefergrau; enthält 3 Mol. Krystallwasser, von denen 2 bei 100° weggehen. — *Hydroxyd*, $C_{20}H_{19}O_2N_3S$, purpurbraunes Pulver, unl. in W., wl. in Ä. mit hellvioletter Farbe. — $(C_{20}H_{18}O_2N_3S)_2PtCl_6$; blaues, in W. unl. Pulver. — Dichromat, $C_{40}H_{38}O_9N_6S_2Cr_2$; dunkelgrünes Pulver. — *S-Hydroxyphenylthioninchlorid*, $C_{18}H_{14}ON_3ClS$; man reduziert α-Dinitro-S-hydroxyphenylphenazothionium mit Zinkstaub und HCl und verfährt wie oben; wl. in k. W., ll. in h. W. mit blauer, in konz. h. Lsg. violetter Farbe; die Lsgg. in A. sind blau mit roter Fluorescenz; enthält nach dem Trocknen bei 100° noch 1 H_2O. — *Hydroxyd*, $C_{18}H_{15}O_2N_3S$; aus dem Chlorid u. 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. bei 60°; braunes Pulver (aus A + Ä.); ll. in wss. NaOH und in A., wl. in h. W., wl. in Ä. mit hellvioletter Farbe.

Isodinitro-S-hydroxyphenylphenazothionium; Sulfat; olivgrünes Pulver, wl. in k. W., l. in h. A., durch h. W., besser mit warmer Sodalsg. leicht hydrolysierbar zum *Hydroxyd*, $C_{18}H_{13}O_6N_3S$; indischrotes Pulver (aus Aceton + Ä.), F. etwa 195—197°; ll. in wss. NaOH, A., Chlf., wl. in h. W. und Ä. mit rötlichbrauner Farbe. — *Chlorid*, $C_{18}H_{12}O_5N_3ClS$; wird bei 100° dunkelgrün und enthält dann 1 Mol. W., bei 150° wird das W. ausgetrieben; bei 205—210° tritt Schmelzen unter Schäumen ein; die alkoh. Lsg. zeigt grünbraunen Dichroismus infolge partieller Hydrolyse. — Pikrat, $C_{18}H_{11}O_5N_3S \cdot C_6H_3O_7N_3$; gelblichgrün, F. 130°; die wss. alkoh. Lsg. ist orange (Hydrolyse). — Reduktion des Chlorids und darauffolgende Oxydation führt zum dunkelblauen *S-Hydroxyphenylisothioninchlorid*, $C_{18}H_{14}ON_3ClS$; blau, metallischglänzend; ll. in A. mit blauer Farbe; die wss. Lsg. ist rötlichviolett, beide Lsgg. ohne Fluorescenz; enthält bei 100° noch 1½ Mol. H_2O; gibt mit Sodalsg. bei 50° das *Hydroxyd*, $C_{18}H_{15}O_2N_3S$; tiefpurpurfarben; l. in organischen Lösungsmitteln, in wss. NaOH mit rötlichbrauner Farbe; enthält bei 100° noch ½ Mol. H_2O. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 199. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1687—99. Oktober. Org. Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Emil Scholl, *Die Reindarstellung des Chitins aus Boletus edulis.* Man kocht die lufttrocknen, fein gepulverten Hüte und Strünke von *Boletus edulis* so oft mit der 20 fachen Menge W. aus, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft, kocht den Rückstand ca. 1 Stde. mit der 10-fachen Menge 10%ig. KOH, dann den abgepreßten Rückstand so lange mit W., bis das Filtrat nicht mehr gefärbt abläuft, u. wiederholt das abwechselnde Kochen mit Lauge und W. ca. 4-mal. Die resultierende, gelblichgraue, plastische, mit W. aufquellende M. wird mit einer 1%ig. Lsg. von $KMnO_4$ stehen gelassen, dann der Filtrierrückstand mit sehr verd. HCl (1 : 40) erwärmt und mit W., dann mit A. u. Ä. gewaschen. Man erhält so *Chitin* in einer Ausbeute von 5—6% der lufttrocknen Pilze. Getrocknet hellgraue Krümel, selbst bei langem Kochen unl. in konz. KOH, unter starker Braunfärbung l. in konz. H_2SO_4. Verhielt sich chemisch wie tierisches Chitin. — Bei der Hydrolyse mit HCl ist nach dem Erwärmen eine Dialyse wie bei der Pilzcellulose nicht notwendig; man erhält aus der konz. Lsg. sofort wohlausgebildete Krystalle von *salzsaurem Glucosamin*; Ausbeute ca. 78% Krystalle. Die Krystalle lassen sich aus

minimalen Substanzmengen mikrochemisch erhalten. — Die Alkalischmelze verläuft quantitativ ähnlich wie beim tierischen Chitin.

Die von WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **19**. 537; **21**. 134; C. **99**. I. 496) etc. angenommene feste Verb. von Chitin mit einem stickstofffreien Kohlenhydrat trifft wenigstens für Boletus edulis nicht zu. Die Befunde erklären sich wahrscheinlich durch die Darstellungsmethode der „Pilzcellulose", bei der sich wohl sekundär aus dem Chitin Kohlenhydrate bilden. — Die Membranen von Boletus edulis bestehen hauptsächlich aus reinem Chitin in höchstens lockerer Bindung mit stickstofffreien Kohlenhydraten. Dies geht auch aus dem mkr. Befund hervor; das Scheinparenchym ist selbst nach dem vierten Auskochen mit KOH noch erkennbar. — Schließlich schlägt Vf. vor, die Bezeichnung „Pilzcellulose" im Sinne DE BARYS fallen zu lassen, um Ungenauigkeiten vorzubeugen, und in allen Fällen, wo das Bestehen der Membranen aus Chitin noch nicht nachgewiesen ist, von Fungin im Sinne BRACONNOTS zu sprechen. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1023 bis 1036. 6/11. [2/7.*] Wien. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

T. Brailsford Robertson, *Die Dissoziation von Lösungen der basischen Natrium- und Ammoniumcaseinate.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. of Physical Chem. **11**. 542; C. **1908**. I. 394) zeigt Vf., daß die *basischen Caseinate*, die alkalisch gegen Lackmus, neutral gegen Phenolphthalein reagieren, ebenfalls dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz gehorchen. Die neutralen Caseinate sind nach den Ausführungen des Vfs. amphotere Salze der kombinierten Base vom Typ $NaX^+{}_+XXOH^-$, während die basischen Salze richtige Salze der kombinierten Base vom Typ $Na^+{}_+XXOH^-$ darstellen. In jeder Caseinatlsg. ist ein Gleichgewichtszustand vom Typ $NaX^+{}_+HXOH \rightleftharpoons Na^+{}_+HXXOH$, der vor der Verdünnung unabhängig ist, sondern durch das relative Verhältnis zwischen Basen und Casein bedingt wird. Bei der Neutralisation der Basen wird nur eine Carboxylgruppe des Caseinmoleküls in Mitleidenschaft gezogen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Caseinions beträgt in Lsgg. des basischen Natriumcaseinats $15{,}2 \times 10^{-5}$ cm per Sekunde, bei einem Potential von 1 Volt pro cm. Derselbe Wert für basisches Ammoniumcaseinat beträgt $9{,}1 \times 10^{-5}$ Sekundenzentimeter. Die Dissoziationskonstante der basischen Natrium- oder Ammoniumcaseinate beträgt 0,0499, bezw. 0,0404. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. of Physical Chem. **12**. 473—83. Okt. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

N. Van Westenrijk, *Über Reaktion des Blutes nach der Indicatorenmethode bei intravenöser Einführung von Säure und Alkali.* Auf Grund einer Reihe von Tierverss., bei denen die Säure- oder Alkalilsg. in die Jugularvene injiziert wurde, konnte Vf. nachweisen, daß die *Indicatorenmethode* sehr einfach ist und leicht bei experimentellen oder klinischen Unterss. durchführbar ist. Man erhält durch dieselbe Aufschluß über Reaktionsveränderungen, da dabei die wirkliche Rk. des Blutes bestimmt wird. Es konnte bewiesen werden, daß die Rk. des Blutes neutral ist und auch bei den nicht sehr großen Schwankungen bei der Pathologie des Menschen neutral bleibt. Änderungen treten ein bei größeren Schwankungen, z. B. bei Säure- oder Alkalivergiftungen. Die früher beschriebenen Reaktionsschwankungen, die nach der alten Titrierungsmethode bestimmt wurden, haben keine direkte Beziehung zu der wirklichen Rk. des Blutes. Alkalivergiftung wirkt herzbeschleunigend, harntreibend und reizend auf den Organismus des Kaninchens. Säurevergiftung wirkt betäubend, herzparalysierend und unterdrückt die Harnabsonderung. Die Rk. im

tierischen Organismus bleibt neutral selbst nach Säurezufuhr dadurch, daß die S. dem Muskelgewebe zugeführt und dort neutralisiert wird. Durch die Indicatorenmethode läßt sich ebenfalls nachweisen, daß bei der Zerstörung der roten Blutkörperchen die Alkalescenz abnimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 517—27. 10/10. Petersburg. Lab. J. PAWLOW.) BRAHM.

M. Jaffé, *Über das regelmäßige Vorkommen von Indol im Destillat des normalen Harns.* Aus normalem Harn von Menschen, Hunden, Kaninchen, Pferden Hühnern konnte durch tagelang fortgesetzte Dest. mit Wasserdampf fortwährend Indol abgespalten werden. 7 l Pferdeharn lieferten 0,384 g rohes, 0,160 g reines Indol. Es gelang Vf. aus normalem Pferdeharn nach zahlreichen Fällungen (vgl. Original) u. nach erschöpfender Behandlung mit Ä. eine wss. Lsg. zu erhalten, die bei der Dest. intensive Indolrkk. gab. Die indolgebende Substanz selbst konnte nicht isoliert werden. Ihre wss. Lsg. ist frei von Indolcarbonsäure und Indolessigsäure. Mit HCl + $FeCl_3$ gibt sei keine Rotfärbung. Sie enthält also auch nicht das Chromogen des Skatolrotes (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 486—97; C. **1905**. II. 1276), das auch imstande ist, bei der Dest. mit W. Indol abzuspalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG - Festschrift. 299—308. 10/10. Königsberg i. Pr.) GUGGENHEIM.

A. Benedicenti, *Über die sich vom Indol ableitenden Harnpigmente.* Vf. bringt weitere Beweise für die Richtigkeit der schon früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 181; C. **1907**. II. 1857) von ihm aufgestellte Hypothese, daß die roten sich vom Indol ableitenden Harnpigmente durch C-alkylierte Derivate bedingt seien, und daß eine Kondensation zu Indigo oder analogen Stoffen nur durch diejenigen Indolderivate stattfinden kann, bei welchen die H-Atome der beiden Methingruppen nicht substituiert sind. 1. Verss. mit Bz. 3. *Methylindol*, das sich Vf. nach der Methode von RASCHEN (LIEBIGS Ann. **239**. 223) herstellte. Er führte vergleichende Rkk. aus mit Lsgg. von Methylindol u. Harn von Tieren, denen dieser Stoff subcutan eingeführt worden war, und zwar wurde speziell die Einw. von Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, unterchlorige S.) auf beide, sowie das Verhalten der KONTOschen Rk. (vgl. CUTTITTA, Boll. Soc. Chim. di Roma 1908) studiert. Ferner wurde festgestellt, daß dieser Harn die MAILLARDsche Indigotinrk. gibt u. im Spektroskop dieselbe Linie wie Indigo zeigt. Alle Rkk. deuteten darauf hin, daß es sich um die B. eines Indigos handelt. Jedoch ließ es sich nicht feststellen, ob wirkliches Indigotin entsteht oder ein dem Methylindol entsprechender Indigo.

2. Verss. mit Bz. 3. Pr. 2. *Dimethylindol*, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > C \cdot CH_3$, hergestellt analog dem Methylketol (FISCHER, LIEBIGS Ann. **236**. 130) durch Schmelzen von Aceton-p-tolylhydrazin mit $ZnCl_2$, Ausziehen der Schmelze mit W. und Destillieren des Rückstandes im Wasserdampfstrom. Es sind krystallinische Schuppen, fast unl. in h. W., sll. in A., Ä. u. h. Eg. Bei den vergleichenden Rkk., die mit der alkoh. Lsg. dieses Dimethylindols und dem Harn von Tieren, denen dieser Stoff injiziert worden war, angestellt wurden, ergab sich, daß eine Indigobildung nicht stattfand, es konnte nur ein rotes Pigment aus dem Harn isoliert werden. Dieses Verhalten des Dimethylindols ist eine Bestätigung obiger Hypothese. 3. Verss. mit *α-Naphthindol*, hergestellt nach der Methode von SCHLIEPER (LIEBIGS Ann. **239**. 229). Es ergab sich bei den Unterss. mit diesem Stoff, daß er nicht ganz unverändert durch den Organismus geht, teilweise verwandelt sich dieses Naphthindol in den entsprechenden Indigo. — Zum Schluß gibt Vf. noch eine tabellarische Übersicht über die Indolderivate, welche ein rotes Harnpigment, und über die, welche einen indigo-

artigen Stoff geben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 64—74. Oktober. [Mai.] Messina. Pharmakol. Inst. der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

C. G. Santesson, *Einiges über die Wirkung von Giften auf enzymatische Prozesse* (vgl. S. 1451). Vf. studiert die *katalytische Zers. des H_2O_2* durch *Froschmuskelextrakt* und *Froschlymphe* und die Beeinflussung dieses Vorganges. Von der anorganischen Katalyse mittels $^1/_{10}$-n. $FeCl_3$ zeichnet sich die enzymatische Wrkg. der Muskelkatalase durch einen wellenförmigen Verlauf ihres Kurvenbildes aus. Muskelkatalase u. Lymphkatalase hemmen einander. Die Temperatur übt bei ca. 26° eine optimale Wrkg. aus, bei 60° hört jede Katalyse auf. NaCl u. noch viel mehr KCN setzt die Katalysewrkg. herab. Alkali hemmt in größerer Konzentration ($^1/_{10}$-n.), bei $^1/_{100}$-n. NaOH tritt eine starke Beschleunigung der O-Entw. auf. Verd. HCl hat eine schädliche Wrkg., ebenso $MnSO_4$-Lsg., wenn diese $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-n. ist, $^1/_{1000}$-n. $MnSO_4$-Lsg. hat einen günstigen Einfluß. (Arch. f. exp. Pathol u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 469—81. 10/10. [Mai]. Stockholm. Pharmakol. Abt. d. Carol. med.-chirurg. Inst.) GUGGENHEIM.

Aladár Schütz, *Untersuchungen über die entgiftende Tätigkeit des Magensaftes, nebst einigen Bemerkungen über ihre Bedeutung bei der Säuglingsernährung und Immunität.* Der Magensaft der Neugeborenen und Säuglinge zerstört *Diphtheriegift*; diese Fähigkeit gehört zu den n. Funktionen des Magens und ist unabhängig vom Alter, der Ernährung und dem Ernährungszustande des Säuglings individuell verschieden ausgebildet (cf. Jahrb. f. Kinderheilk. **61**. Nr. 1). Die neueren Unterss. des Vfs. ließen erkennen, daß die Giftzerstörung von einer organischen Substanz abhängt, neben der auch der Säuregrad von Bedeutung ist. Das Gift wird von einer HCl-Lsg. vernichtet, deren Gehalt an freier S. dem Magensaft eines Säuglings entspricht; die Wrkg. im Glase tritt nach einer gewissen Reaktionszeit (über $^1/_4$ Stunde) ein und dauert, bei einer nach der Vermengung sofort vorgenommenen Impfung, subcutan auf das Gift weiter an. Die durch Hühnereiweiß gebundene HCl ist dem Diphtheriegift gegenüber wirkungslos, die an Pepton gebundene vernichtet es, die an Kuhmilch und gekochte Frauenmilch gebundene ist ohne Wrkg., während die durch natürliche Frauenmilch gebundene dieses Gift zerstört. Die gebundene HCl wirkt jedoch schwächer, als freie HCl. In den meisten Verss. trat die Wrkg. bei den gegebenen Mengen an gebundener S. nach einer gleich großen Reaktionszeit ein, wie in den Verss. mit freier HCl, bei kleineren Mengen gebundener S. ist die Reaktionszeit entsprechend länger. — Die Höhe der antitoxischen Fähigkeit der freien und gebundenen HCl ist ähnlich ihrer antiseptischen Wirksamkeit. Die angewandte Pepsinlsg., deren Konzentration den Pepsingehalt des Magensaftes der Säuglinge 40-mal übertrifft, vernichtet das Diphtheriegift gleich der gebrauchten HCl-Lsg., wobei diese Pepsinlsg. keine freie HCl enthält; die Wrkg. tritt schon innerhalb 1 Minute ein. Die saure Pepsinlsg. beschleunigt demnach die mit gebundener HCl erreichten Resultate und steigert die Kraft ihrer Verdauungswrkg. dermaßen, daß die Vernichtungsfähigkeit der gebundene HCl enthaltenden Pepsinlsg. an jene der freien HCl grenzt. Alk. Pepsinlsg. ist ohne Wrkg. — Das Lab ist auf Diphtheriegift wirkungslos, die Milchsäure vernichtet es.

Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß die Giftstoffe der durch Antisepsis getöteten Bakterien infolge der antitoxischen Funktion des Magensaftes vernichtet werden, und daß die Komponenten des normalen Magensaftes einzeln, in verhältnismäßig kleinen Mengen, fähig sind, Diphtheriegift zu vernichten. Die an Frauenmilch gebundene HCl besitzt eine der freien S. ähnliche antiseptische Wrkg. Die Desinfektion des Magens geht daher bei Brustkindern nicht nur gegen Ende der

Verdauung, sondern schon während derselben vor sich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **61**. 115—47. 3/9. Budapest. Pharmakol. Inst. Ungar. Univ.) PROSK.

Julius Pohl, *Quantitative Versuche über die Exhalation von Alkoholen.* Die tertiären Alkohole, welche von Menschen, Katzen, Hunden nicht wie beim Kaninchen an Glucuronsäure gepaart ausgeschieden werden, finden sich bei diesen Tieren vollständig in der Expirationsluft. Auch das Kaninchen scheidet einen Teil der tertiären Alkohole durch die Atmung aus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 427—34. 10/10. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

K. Spiro, *Die Wirkung von Darmadstringenzien auf den Stoffwechsel.* Es wurde die Zus. des Harns u. des Kotes, speziell der Quotient *C/N* nach Verabreichung von *Bismuthum subnitrium, Tinctura Opii und Tannigen* bestimmt. Die Verss. mit Opium u. Wismutnitrat gaben keinen wesentlichen Einfluß zu erkennen. Nach Verfütterung von Tannigen zeigte sich eine relative Abnahme des C im Kot, während eine bedeutende Zunahme der Kotmenge und eine Vermehrung des Kotrückstandes erfolgte, so daß die absolute C-Ausscheidung vermehrt, und der Quotient *C/N* von 5,55 auf 6,57 erhöht war. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 504—12. 10/10. Straßburg. Physiol. chem. Inst.) GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Über die Wirkungsweise des Chlorbariums, Adrenalins und Peptons Witte auf den peripherischen vasomotorischen Apparat.* Vf. suchte durch seine Unterss. den Nachweis zu erbringen, ob *Bariumchlorid, Adrenalin* u. *Pepton Witte* auf die motorischen Nervenendigungen oder die nach der Peripherie zu gelegenen kontraktilen Gefäßmuskeln einwirken. Am isolierten Herzen konnte Vf. nachweisen, daß die Verstärkung der Herzschläge durch $BaCl_2$ nur in sehr geringem Maße den Blutdruck beeinflußt. Die Verss. mit Adrenalin ergaben, daß am isolierten Säugetierherzen eine gewaltige Vergrößerung und Beschleunigung der Herzschläge stattfindet. Pepton WITTE bewirkt schon in einer Menge von $^1/_2$ ccm der 5%ig. Lsg. pro kg Körpergewicht des Versuchstieres eine *Blutdrucksenkung*. Letztere findet auch nach gleichzeitiger Durchschneidung des Rückenmarks u. der Nervi splanchnici in der Bauchhöhle statt. In gleicher Weise wirkt Darmextrakt. Neben der *Blutdruckerniedrigung* treten Gerinnungsunfähigkeit des Blutes, Hypoleukocytose, Hyperleukocytose u. Immunisation auf. Den Wirkungsmechanismus des $BaCl_2$, Adrenalins und Peptons WITTE auf den peripheren vasomotorischen App. versuchte Vf. durch pharmakologische Methoden aufzuklären u. konnte feststellen, daß Pepton WITTE die Nervenendigungen lähmt, während Adrenalin den Muskelapparat beeinflußt. $BaCl_2$ wirkt durch die Erregung der Muskulatur. Bei der Unters., welcher Körper in dem Pepton WITTE die Blutdruckerniedrigung bewirkt, konnte Vf. nachweisen, daß das wirksame Prinzip kein Pepton ist. Der Körper fällt durch Phosphorwolframsäure, nicht dagegen durch Bleiacetat. Er gibt schwache Biuretrk. und ist in absol. A. l. Erepsin, Magen- und Pankreassaft zerstören den Körper nicht. In alkal. Lsg. wird er durch Sublimat gefällt. Vf. nennt den Körper *Vasodilatin*. Er ist mit dem aus Gehirn-, Darm- u. anderen Organextrakten isolierten Körper, der ebenfalls blutdruckerniedrigende Eigenschaften hat, identisch. Vasodilatin ruft gleichzeitig Ungerinnbarkeit des Blutes hervor. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband SCHMIEDEBERG-Festschrift. 435—42. 10/10. Lemberg. Univ. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

Vincenzo Cervello, *Über die Theorie der Wirkung des Eisens und der Schwer-*

metalle. Die Eigenschaft des Fe und der Schwermetalle, eine oxydierende Wrkg. auf Guajacharz auszuüben, gibt gleichzeitig Aufschluß über ihr Vermögen, die B. des Hämoglobins zu vermehren. Nach des Vfs. Meinung verursachen sie die intraorganische Oxydation und regen die funktionelle Tätigkeit der Gewebe an. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 107 bis 109. Oktober. Palermo. Pharmakol. Inst. der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

E. Poulsson, *Zur Frage über die Wirkung der Radiumemanation. Emanationhaltiges W.* läßt sich so herstellen, daß man kleine Mengen gel. oder feuchtes Ra-Salz (z. B. 0,2 g Radiumbariumbromid, entsprechend 0,5 mg reinem $RaBr_2$), das sich in einem kleinen Gefäß befindet, in einer größeren, mit W. gefüllten Flasche längere Zeit über dem Wasserspiegel verweilen läßt. Es wurde so W. erhalten, von dem 1 ccm etwa $1^1/_2$ l der radioaktivsten Gasteiner Quelle (149,0 M.E.) entspricht. — Kaninchen- und Selbstverss. bewiesen die Unschädlichkeit dieses Emanationswassers. Mit *Diabetikern* wurden Verss. angestellt, ob die *Zuckerausscheidung* durch größere Emanationsdosen beeinflußt wird. In 2 Fällen war die Behandlung mit Emanation erfolglos, in einem dritten Fall trat erhebliche Verminderung der Zuckerausscheidung ein. Endgültige Schlüsse lassen sich aus den beobachteten Resultaten nicht ziehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 443—48. 10/10. Pharmakol. Inst. der Univ. Christiania.) BLOCH.

P. Marfori, *Über die Absorption und Assimilation der „organischen" Phosphorverbindungen.* Vf. gibt eine Übersicht über die Aufnahmefähigkeit des P der künstlichen und natürlichen Glycerinphosphorsäure, der Nucleinsäure und des Nucleins durch den Organismus (vgl. Vf., Archiv di Fisiol. **2**. 217; **5**. fasc. II.). 1. *Synthetische Glycerinphosphorsäure.* Der P wird bei Verabreichung der Salze per os bei Hunden und Menschen leicht absorbiert und assimiliert, anders verhält sich die S. selbst subcutan eingeführt, in diesem Falle wird der P vollständig u. schnell durch den Harn eliminiert, u. zwar in größerer Menge als die Einspritzung enthielt. 2. *Lecithin* (aus Eiern) vermag den Organismus assimilierbaren P, subcutan verabreicht, zu liefern. 3. *Natürliche Glycerinphosphorsäure* (aus Lecithin), als Na-Salz unter die Haut gespritzt, wird teilweise assimiliert. 4. *Nucleinsäure* u. *Nucleine.* Der P dieser Verbb. wird vollständig absorbiert u. durch den Harn in Form von Phosphaten vollständig eliminiert, ebenso tritt dabei eine Vermehrung der Harnsäureabscheidung ein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 378—88. Oktober. Padua. Pharmakol. Inst. der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Sigmund Fränkel, *Über die pharmakologische Bedeutung der bigeminierten Äthylgruppen.* Die Erfahrungen, daß das Radikal C_2H_5 in Beziehungen steht zum Zustandekommen hypnotischer Wrkgg., während die CH_3-Gruppe eine solche Wrkg. nicht besitzt, kann man nicht dahin ausdehnen, daß alle mit Äthylgruppen substituierten Substanzen Schlaf erzeugen, sondern nur in einzelnen Bindungen kann das Vorhandensein der Äthylgruppe mit der hypnotischen Wrkg. in Zusammenhang gebracht werden, wofür sich allgemeine Regeln aber nicht aufstellen lassen. Das Zustandekommen der hypnotischen Wrkg. des *Urethans* z. B. ist in der Weise zu erklären, daß es nicht als Ester einer Aminosäure, sondern als Ester eines Säureamids aufzufassen ist; wollte man es als Aminoameisensäureäthylester auffassen, müßte auch das nächste Homologe, der *Glykokolläthylester*, hypnotische Wrkg. haben; derselbe ist aber ganz wirkungslos. Vf. zeigt noch an einigen weiteren Beispielen, daß eine nicht substituierte NH_2-Gruppe sehr häufig zum Zustandekommen der hypnotischen Wrkg. bei äthylierten Substanzen notwendig ist.

Weiter zeigt Vf., daß die bigeminierte Äthylgruppe, die z. B. im Veronal vorkommt, durchaus nicht in allen Ringsubstanzen hypnotische Effekte hat, daß sie aber jedenfalls wirksame Substanzen schafft, während die einfache Äthylsubstitution dies ebensowenig wie die begiminierte Methylgruppe vermag. — Während *Phloroglucin* physiologisch wenig aktiv ist, desgleichen auch seine Alkylderivate, bei denen nur je ein Kernwasserstoff an einem C durch Alkyl substituiert ist, mit Ausnahme des Monomethylphloroglucins (vgl. STRAUB, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 19; C. **1902**. II. 469), zeigte es sich, daß man beim Eintritt bigeminierter Äthylgruppen für die Kernwasserstoffe Substanzen erhält, die durchaus strychninartig wirken. Die Wrkgg. beim Säugetier und beim Kaltblüter unterschieden sich insofern voneinander, als beim ersteren die reinen Ketoderivate, *Hexaäthyl-* und *Tetraäthylphloroglucin*, nicht reagierten, sondern daß die Wrkg. erst bei Ggw. einer Hydroxylgruppe, also beim *Pentaäthylphloroglucin*, eintrat; beim Frosch dagegen wirkten die Ketoderivate auch bei Abwesenheit der Hydroxylgruppe sehr gut strychninartig; bei der Tetra- und Pentaäthylverb. setzten hier die strychninartigen Krämpfe viel später ein als bei der Hexaäthylverb. u. dauerten nur kurze Zeit. Die übrigen vom Vf. untersuchten Derivate, das symm. *Triäthylphloroglucin* und das *Hexamethylphloroglucin*, waren völlig wirkungslos. — Narkotische Effekte zeigte keine Substanz dieser Gruppe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 181—87. 10/10. Wien. Lab. der L. SPIEGLER-Stiftung.) BUSCH.

C. Jacobj und **Golowinski**, *Ein Beitrag zur Frage der verschiedenen Wirkung des Kaffeins auf Rana esculenta und Rana temporaria.* Von SCHMIEDEBERG war beobachtet worden, daß die Wrkg. des Kaffeins auf Rana esculenta sich namentlich in einer Reflexsteigerung äußert, während bei R. temporaria eine Beeinflussung des Muskels (Muskelstarre) vorwiegt. Diese Erscheinung war durch Annahme einer verschiedenen Zus. des Myoplasmas und durch verschiedene Empfänglichkeit des Rückenmarkes für das Gift bei den beiden Ranaarten erklärt worden. Vff. glauben, daß die verschiedene Wirkungsweise wahrscheinlicher durch eine Verschiedenheit des das Myoplasma einschließenden Sarcolems veranlaßt wird. Für diese Ansicht spricht die Tatsache, daß die bei der Muskelwrkg. auftretende Gerinnung des Myoplasmas bei beiden Froscharten gleich rasch erfolgt, wenn die Kaffeinlsg. (bezw. Theobromin- und Theophyllinlsg.) in die quer zerrissenen Fibrillen von den geöffneten Enden her eintritt. Die intakte Esculentafibrille zeigte sich hingegen dem Kaffein gegenüber 14-mal, dem Theobromin gegenüber 12-mal, dem Theophyllin 9,4-mal weniger empfindlich als die Temporariafibrille. Hingegen ist die Reflexsteigerung bei der Esculenta $2^1/_2$—3-mal größer, da bei ihr das Gift infolge der geringen Durchlässigkeit des Sarcolems nicht wie bei der Temporaria vom Myoplasma fixiert wird, und demnach auf das Rückenmark zu wirken vermag. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG Festschrift. 286—98. 10/10. Göttingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

M. Cloetta, *Über das Verhalten des Atropins bei verschieden empfindlichen Tierarten.* Vf. versucht, in vorliegender Arbeit einen Beitrag zur Erklärung der ausgesprochenen Speziesimmunität des Atropins, von dem für Kaninchen 0,5 g pro kg subcutan, für Katzen schon 0,03 g pro kg, für Hunde etwas mehr die minimal letale Dosis ist, zu geben. — Kaninchen, Hunde u. Katzen wurden mit verschieden großen Dosen Atropin vergiftet; dabei ergab sich, daß sich in der Geschwindigkeit, mit der das Atropin aus dem Blute verschwindet, kein Unterschied erkennen läßt; vor allem ließ sich aber niemals eine Spur Atropin im Gehirn (eine Ausnahme 0,04 mg) mittels der VITALIschen Rk., deren Grenze bei 0,01 mg liegt, nachweisen.

In der Leber, im Harn und im Magendarminhalt ließ sich unter Umständen bei allen drei Tierarten Atropin nachweisen; im Harn von Katzen nur nach letaler Dosis; am schnellsten scheint die Ausscheidung beim Kaninchen vor sich zu gehen. Auch diese Verss. zeigten also keinen nennenswerten Unterschied bei den verschiedenen Tierarten, der eine Erklärung für die natürliche Immunität gestatten würde. — Aus weiteren Verss. des Vfs. geht unbedingt die Möglichkeit der Zerstörung des Atropins durch das Gehirn und die Leber hervor, und zwar am ausgeprägtesten beim Kaninchen-, am geringsten beim Katzenhirn; dies kann aber nur scheinbar u. nicht übereinstimmend mit dem vitalen Vorgang sein, indem das Kaninchenhirn vielleicht für überlebende Experimente ausdauernder ist. — Eine befriedigende Erklärung für die verschiedene angeborene Empfindlichkeit der Arten hat sich somit nicht ergeben. Das konstante Fehlen des Atropins im Gehirn ist aber jedenfalls durch die Zerstörung daselbst zu erklären, u. die Ansicht, daß das Atropin am Orte seiner Einw. nicht chemisch verändert werde (katalytisch wirkend), zu korrigieren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 119—25. 10/10. Zürich. Pharmakol. Inst.) BUSCH.

R. Gottlieb und **A. v. d. Eeckhout**, *Ein Beitrag zum Vergleiche der Opium- und Morphinwirkung.* Zur Feststellung der Beeinflussung der Morphinwirkung durch die Kombination mit den Nebenalkaloiden des Opiums war ein Vergleich einer Opiumlsg. von genau bekanntem Morphingehalt mit den entsprechenden Morphindosen erforderlich, außerdem die Feststellung der Wirksamkeit der Gesamtsumme der in dem angewandten Opium enthaltenen Bestandteile ohne das Morphin. Eine *morphinfreie Opiumtinktur*, die die übrigen Alkaloide in ihrer ursprünglichen Konzentration enthielt, bereiteten Vff. nach einem von **Vieth** ausgearbeiteten Verf.: 500 g Tinct. opii simplex, hergestellt nach den Vorschriften des Arzneibuches, werden auf 150 g eingedampft, 230 ccm W. zugegeben, unter einmaligem Umschütteln 20 ccm $^1/_1$-n. NH_3 zugegeben und abfiltriert; der Rückstand enthält das Narkotin und Papaverin; das Filtrat versetzt man mit 100 ccm Ä., schüttelt um, fügt 50 ccm $^1/_1$-n. NH_3 zu und läßt nach gründlichem Umschütteln 14 Stdn. stehen, trennt dann den Ä. von der wss. Lsg., schüttelt diese nochmals mit 25 ccm Ä. aus, wodurch die größte Menge Morphin entfernt wird, filtriert die wss. Lsg. u. schüttelt, um den letzten Rest zu entfernen, zuerst zweimal mit Chlf., dann zweimal mit Amylalkohol aus; die Chlf.-Extrakte werden eingedampft, die Rückstände mit wenig W. und etwas HCl aufgelöst und der wss. Fl. wieder beigefügt, desgl. obige erste Fällung von Narkotin u. Papaverin mit W. u. 20 ccm $^1/_1$-n. NH_3; das Ganze wird dann im Vakuum auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Geruch nach Amylalkohol mehr nachweislich ist, und dann mit A. u. W. wieder auf 500 g aufgefüllt, so daß die Opiumtinktur, die nur noch unbestimmbare Mengen Morphin enthält, aber 0,14% Narkotin, wie die ursprüngliche, 30% A. enthält.

Während beim Frosch nach 0,005 g Morphin meist leichte Narkose ohne Respirationsstillstand eintritt, ruft $^1/_2$ ccm einer 1% Morphin enthaltenden Opiumtinktur volle Narkose, Respirationsstillstand, Tetanus und Tod hervor; desgl. wirkt schon $^1/_2$ ccm der morphinfreien Opiumtinktur narkotisch u. tetanisch. Die schwachen Nebenalkaloide wirken also in Kombination miteinander weit stärker als den geringen Einzelwrkgg. der bekannten Komponenten (vgl. v. SCHRÖDER Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **17**. 96. [1883]) entspricht. Es müssen also entweder im Opium noch andere, bisher unbekannte Alkaloide von narkotischer Wrkg. vorhanden sein, oder die Ggw. der Nebenalkaloide läßt die narkotische Wrkg. kleinster Morphingaben stärker hervortreten (vgl. SPITZER, VIRCHOWs Archiv **123**. [1891]). Am auffallendsten war, daß kleine für sich noch unwirksame Morphingaben (1,25 mg, die sich in $^1/_8$ ccm Opiumtinktur finden) und für sich unwirksame Gaben der Neben-

alkaloide (in $^1/_8$ ccm morphinfreier Tinktur) in der Wrkg. der morphinhaltigen Opiumtinktur am Frosch sich zu einer erheblichen Toxizität, Narkose und Tetanus, steigern.

Bei der Unters. der Wrkg, auf Warmblüter ergab sich, daß an der Katze die Nebenalkaloide stark exzitierend wirken und sich scheinbar zur gleichsinnigen Wrkg. des Morphins hinzuaddieren. Beim Kaninchen ist die Gesamtmenge der Nebenalkaloide sehr wenig giftig, und beim Hund sind die Nebenalkaloide in einer Dosis, die in einer schon recht tief narkotisierenden Gabe der gewöhnlichen Opiumtinktur enthalten ist, völlig unwirksam. — Bei der Unters. der Wrkg. der morphinfreien Opiumtinktur auf den Darm zeigte sich an der Katze unter gewissen Umständen bei der Anwendung per os eine stopfende Wrkg., die schwächer als die der morphinhaltigen war. Die Resorptionsverzögerung scheint also nicht die einzige Ursache der stärkeren stopfenden Wrkg. des Opiums im Vergleich mit den entsprechenden Morphingaben zu sein; sondern es summieren sich im Opium die stopfende Wrkg. des Morphins u. die anderer Opiumbestandteile. — Dies gilt aber bisher nur für jene Form des Durchfalls, welche bei der Katze durch fortgesetzte Milchfütterung entsteht. Vorläufige Verss. am Menschen scheinen dafür zu sprechen, daß der morphinfreien Tinktur nur eine geringe stopfende Wrkg. bei pathologischen Zuständen des Darms zukommt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. Schmiedeberg-Festschrift. 235—45. 10/10. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) Busch.

A. Bittorf und **L. Steiner**, *Über die Beeinflussung der Pleuraresorption durch lokale Wärmeeinwirkung.* Vff. konstatierten, daß unter dem *Einfluß lokaler Wärmewirkung* (elektrische Bestrahlung) nach Injektion von Methylenblau- und J-Lsgg. in die Pleurahöhle ganz übereinstimmend eine Beschleunigung der Resorption u. der Ausscheidung der injizierten Fll stattfindet. Die thermische Einw. scheint demnach die Resorption seröser Häute zu beeinflussen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 379—83. 22/10. Leipzig. Med. Univ.-Poliklinik.) Guggenheim.

Erich Harnack und **Hermann Hildebrandt**, *Über postmortale Wirkung von Ätzgiften im Magen.* Die eigentlich gewebszerstörende Wrkg. der Ätzmittel ist gegenüber der toten Magenschleimhaut viel stärker ausgesprochen als gegenüber der lebenden, namentlich auch, wenn das Ätzmittel erst in den toten Magen gebracht wird. Hochgradige Zerätzung des Magens bei Vergiftung durch Ätzmittel spricht deshalb dafür, daß nach dem Tode sich noch genügend reichlich von dem Ätzmittel im Magen befunden hat. Die lebende Magenschleimhaut ist vor der intensiven Wrkg. der Gifte durch die Vorgänge der vitalen Rk. (sekretorische und motorische Funktionen) geschützt, bei der Einw. auf den toten Magen fehlen alle diese reaktiven Erscheinungen. Die Wrkg. des KCN auf den Blutfarbstoff (leuchtend rote Färbung) geschieht auch postmortal und ist daher eine rein chemische; die diffus rote Durchtränkung der Magenschleimhaut bei der NH_3-Vergiftung ist dagegen durch vitale Vorgänge bedingt und findet im toten Magen nicht mehr statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. Schmiedeberg-Festschrift. 246—52. 10/10. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) Guggenheim.

Paul Pellacani und **Folli**, *Über das sogenannte Entgiftungsvermögen der animalischen Gewebe für das Strychnin.* Es gelingt den Vff., aus verschiedenen Organen zugesetztes Strychnin annähernd quantitativ wieder zu isolieren. Eine Entgiftung oder Zers. des Strychnins findet demnach nicht statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. Schmiedeberg-Festschrift. 419—26. 10/10. Bologna.) Guggenheim.

L. Rieß, *Über Vergiftung mit chlorsaurem Kalium nebst Bemerkungen über Hämoglobinausscheidung in den Nieren.* Vf. betont, daß bei der $KClO_3$-Vergiftung in einem Teil der Fälle eine von den bekannten häufigeren Formen der Hämolyse abweichende Blutkörperchenzerstörung stattfindet, infolge welcher auch eine abnorme Hämoglobinausscheidung in den Nieren stattfindet. Diese Vorgänge sind geeignet, die Pernicosität der Vergiftung zu bedingen oder wenigstens zu erhöhen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 460 bis 468. 10/10. Berlin.) GUGGENHEIM.

Arthur R. Cushny, *Über die Wirkung oxydierender Salze.* Eine Anzahl von Oxydationsmitteln wird auf ihr relatives Oxydationsvermögen gegenüber Pyrogallol und Guajaconsäure geprüft und folgende Gruppe mit der Reihenfolge nach steigender Oxydationskraft erhalten: Nitrate, Arsenate, Chlorate, Jodate, Bichromate, Permanganate und Ferricyanide. Vf. suchte nun zu entscheiden, ob sich die oxydierende resp. schädigende Wrkg. dieser Salze im Organismus in derselben Reihenfolge steigert. Es wurde die Methämoglobinbildung, die hämolytische Wrkg., die Wrkg. auf das Muskelgewebe (Gastronomius und Sartorius des Frosches) und auf Epithelgewebe (Flimmerepithel der Muschel) zum Vergleich herbeigezogen. Die Giftigkeit gegenüber Muskel- und Flimmerepithel entspricht mit Ausnahme des Arsenats der oxydierenden Kraft der untersuchten Salze. Die *Hämolyse* und die *B. von Metahämoglobin* zeigen nur teilweise Übereinstimmung mit der relativen Oxydationsfähigkeit gegenüber Pyrogallol und Guajaconsäure. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 126—37. 10/10. London. Univ. Coll.) GUGGENHEIM.

Alessandro Baldoni, *Über das Verhalten des Natriumsalicylats im Organismus.* Bei Hunden und bei Anwendung von nicht zu großen Dosen bleibt das Salicylat größtenteils unverändert, ein kleiner Teil aber bildet 2 neue Derivate der Salicylsäure, die sich aus dem Harn isolieren lassen: 1. Ein N-freier Stoff, $C_{15}H_{14}O_8$, den man seiner Entstehung nach *Ursalicylsäure* nennen kann, er krystallisiert in seidenglänzenden, etwas gelb gefärbten Nadeln, schm. unter Zers. bei 187—188°, wird durch Alkalien in Alkalisalicylat und einen schnell verharzenden Stoff gespalten, gegen verd. H_2SO_4 u. HCl ist er selbst beim Kochen beständig. Am reichlichsten bildet sich dieser Stoff, wenn mit dem Natriumsalicylat gleichzeitig Natriumbenzoat verabreicht wird. Durch Einleiten von trocknem NH_3 in eine äth. Lsg. entsteht das Ammoniumsalz, ein weißes, amorphes Pulver, F. 195°. Andere Salze konnten nicht erhalten werden. 2. Ein N-haltiger Stoff, $C_{16}H_{16}NO_8$, der die Gruppe NH_2 nicht enthält und als *Uraminsalicylsäure* bezeichnet werden kann, er krystallisiert in kurzen, dünnen Nadeln, schm. unter Zers. bei 169—170°. Die wss. Lsg. besitzt stark saure Rk., die alkoh. eine blaue Fluorescenz, bei der Behandlung mit Basen verharzt er. Beide Stoffe lösen sich in W. und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit $FeCl_3$ färben sich die Lsgg. beider mehr oder minder deutlich blau, ihre alkoh. Lsgg. nehmen durch Kalk- oder Barytwasser eine blaue Färbung an. FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. werden durch beide Stoffe reduziert. Bei 140—150° sublimieren sie teilweise. Ein Unterschied beider Säuren besteht darin, daß sich mit $FeCl_3$ die Lsg. in Methylalkohol der N-freien Substanz flaschengrün, die der N-haltigen violett färbt. — Die Synthese der Salicylsäure mit dem Glykokoll zur *Salicylursäure* findet, zum Unterschiede vom Menschen, beim Hunde nicht statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 54—63. Oktober. Rom. Pharmakol. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. H. Kastle, *Peroxydaseacceleratoren und deren mögliche Bedeutung für biologische Oxydationen.* Im Anschluß an die mit MADISON B. PORCH (Journ. of Biol. Chem. **4**. 301—20; C. **1908**. I. 2107) ausgeführten Unterss. teilt Vf. eine Reihe von Verss. mit, in denen die *Peroxydasemengen der frischen Milch* colorimetrisch quantitativ bestimmt wird. Als Acceleratoren dienten Trikresol und β-Naphthol, als zu oxydierender Körper Phenolphthalin als neutrales Na-Salz bei Ggw. von H_2O_2. Die Oxydation des Phenolphthalins wird durch diese Acceleratoren sehr beschleunigt. Die Geschwindigkeit ist aber noch sehr schwankend und hängt außer von verschiedenen noch unbekannten Faktoren von der individuellen Natur der rohen Kuhmilch ab. Trikresol steigert die Oxydationsfähigkeit um das 30fache, β-Naphthol um das 100fache. In ersterem Falle wird 3 mal, in letzterem Falle 8 mal soviel Phenolphthalin oxydiert als durch H_2O_2 allein. Auch durch Guajacum und p-Phenylendiamin wird die Peroxydaseaktivität erheblich gesteigert. Diese Eigenschaft ist eine Eigentümlichkeit aller *Peroxydasen* jeglichen Ursprunges und nicht auf die Milchperoxydase beschränkt. Vf. wies dies an der Meerrettichoxydase nach und prüfte den Einfluß von Phenol, Resorcin, Tannin, β-Naphthol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Eugenol, Thymol, Guajacol, Benzoesäure, Salicylsäure, Trijodphenol, Trikresol als Acceleratoren.

Thymol, Eugenol, Tannin und Guajacol sind ohne Einfluß auf die Oxydation von Phenolphthalin durch Meerrettichoxydase und H_2O_2. Trijodphenol, Benzoesäure u. Salicylsäure beschleunigen nur wenig, während Phenol, die drei Kresole, Resorcin und β-Naphthol in geringen Spuren die 5—15fache Menge Phenolphthalin zu oxydieren vermögen. Die Peroxydasen aus Kartoffeln, Mohrrüben und anderen Pflanzen, aus Speichel, anormalem Harn, aus Eiter verhalten sich ähnlich. Die Verss. mit frischem Malzauszug und menschlichem Speichel werden noch ausführlich beschrieben. Die Körper, die auf die Peroxydase einwirken, teilt Vf. in 3 Klassen ein. In Körper, die eine Beschleunigung hervorrufen, in solche, die wenig oder keine Einw. haben, und in Körper, die eine Verzögerung bedingen. Zur ersten Gruppe gehören Phenol, die Kresole, β-Naphthol, Resorcin, Vanillin, ferner Jod und Wasserstoffionen. In die zweite Gruppe gehören Thymol, Eugenol, Guajacol, Benzoesäure, Salicylsäure, Tannin und Benzylalkohol. Der letzten Gruppe sind die Tannine, gewisse Zucker, Hydroxylamin, Hydrazin, Cyanwasserstoffsäure und in bestimmter Konzentration SS. und Alkalien zuzuzählen. Eine scharfe Grenze ist noch nicht zu ziehen, da die Wrkgg. durch die Versuchsbedingungen beeinflußt werden. Vf. bespricht dann noch eingehend den Einfluß der Peroxydasen in den tierischen Zellen und glaubt, daß auch in letzteren eine ganze Reihe von Körpern vorkommen, die einen accelerierenden Einfluß ausüben. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Amer. Chem. Journ. **40**. 251—66. September. Washington, D. C. Division of Chem. Hygienic Lab. U. S. Public Health and Marine Hospital Service. März.) BRAHM.

J. Fiehe, *Über die Zusammensetzung einiger Naturweine von Südfrankreich.* Ergebnisse einer Reihe von Unterss. weißer und roter, naturreiner südfranzösischer Weine, die zum Teil in bezug auf ihren Gehalt an Extrakt und freier Weinsäure ganz abnorme Zahlen aufweisen; ersterer entspricht öfters nicht den in Deutschland gültigen Mindestforderungen, der Gehalt an letzterer steigt bis zu 0,263 g in 100 ccm (nach dem deutschen Verf. bestimmt). Der wichtigste Grund für diesen hohen Gehalt an freier Weinsäure ist wohl der, daß in Südfrankreich früh geherbstet wird. Die Unterss. des Vfs. gestatten zugleich einen Vergleich der in

Deutschland und in Frankreich zur Best. des Gehaltes an freier und gebundener Weinsäure gebräuchlichen Verff. Danach ist keines dieser Verff. vollkommen. (Chem.-Ztg. **32**. 1105—6. 11/11. Straßburg.) RÜHLE.

W. D. Richardson und **Erwin Scherubel**, *Das Verderben und die technische Konservierung animalischer Nahrungsmittel.* 1. Mitteilung. *Allgemeine Einführung und Versuche mit gefrorenem Rindfleisch.* Vff. besprechen zunächst die Faktoren, die das Verderben des Fleisches veranlassen, und die Prinzipien der Konservierung. Dann wird eingehend über Verss. mit *gefrorenem Rindfleisch* berichtet. Die Ergebnisse, zu denen diese Verss. in chemischer, histologischer und bakteriologischer Beziehung geführt haben, zeigen, daß das Aufbewahren bei Tempp. unter wenigstens —0,9° eine geeignete u. befriedigende Methode darstellt, um Rindfleisch mindestens für eine Periode von 554 Tagen und wahrscheinlich für eine bedeutend längere Zeit zu konservieren. Der Geschmack von Rindfleisch, das 610 Tage in gefrorenem Zustande aufbewahrt worden war, konnte nach dem Kochen von frischem Rindfleisch nicht unterschieden werden. Die Abhandlung enthält zahlreiche Mikrophotogramme, die die Beschaffenheit des Gewebes in gefrorenem Zustande u. nach dem Auftauen illustrieren. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1515—64. Okt. Chicago. Lab. of SWIFT and Co.) ALEXANDER.

Pfuhl, *Über die Verunreinigung des Inhalts von Konservenbüchsen nach der Sterilisation.* Vf. fand eine Reihe von Konservenproben keimhaltig. Die Keime müssen, den obwaltenden Umständen nach, und da sie nicht sporenbildende waren, erst nach der Sterilisation in die Büchsen hineingelangt sein, und zwar konnte dies nur durch Undichtigkeiten in den Falznähten geschehen sein. Diese können bei manchen Büchsen auseinander gezerrt werden, wenn am Ende der Sterilisation der Dampf aus dem Kochkessel abgelassen wird, u. die Deckel u. Böden der Büchsen sich infolge des höheren inneren Druckes verwölben. Die größeren Büchsen zu 2000 g werden häufiger an den Falznähten auseinander gezerrt und undicht, als die kleineren zu 100—300 g Inhalt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **61**. 209 bis 212. 6/10. Berlin.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

P. Morawitz und **R. Siebeck**, *Untersuchungen über die Blutmenge bei Anämien.* Mittels einer von den Vff. ausgearbeiteten plethysmographischen Methode der Gesamtblutbest. wurden folgende Resultate erhalten: In 6 Fällen schwerer Anämie erwies sich die Blutmenge stark herabgesetzt (ca. $^1/_2$—$^2/_3$ der normalen.) In geringerem Grade ließ sich eine Herabsetzung auch bei zahlreichen leichteren Anämien nachweisen. Bei mehreren Patienten mit Carcinom und Tuberkulose war die Blutmenge ebenfalls stark vermindert. Die meisten blaß aussehenden Menschen (Pseudoanämien), die keine zehrende Krankheit haben, zeigen eine normale Blutmenge. Bei 3 dieser Patienten konnte eine Verminderung der im Arm befindlichen Blutmenge nachgewiesen werden. Vff. halten es demnach für wahrscheinlich, daß es echte Oligämien gibt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 364—78. 22/10. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Riccardo Luzzatto, *Untersuchungen bei einem Falle von Pentosuria cronica.* Vf. hat beobachtet, daß in einem Fall von Pentosurie eine optisch-aktive Pentose (*l-Arabinose*) ausgeschieden wurde. Durch Verss. stellte er die Einflüsse ver-

schiedener Faktoren auf diese l. Arabinosuria cronica fest. a) Alkalien, $NaHCO_3$, vermehren, SS. vermindern die Ausscheidung der Pentose, b) angestrengte geistige Arbeit ruft eine Zunahme der l. Arabinose hervor, c) ebenso die Einführung von Galaktose. Vf. weist auf die Wichtigkeit dieser Tatsachen in bezug auf die NEUBERGsche Theorie über die Entstehung der Harnpentose hin, d) Muskelarbeit scheint die Pentose zu vermindern, e) Glucose, Saccharose, Stärke etc. verändern den Verlauf der Pentosurie nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 366—77. Oktober. [Mai.] Camarino. Pharmakol. Inst. der Univ.) HEIDUSCHKA.

Gaetano Gaglio, *Einfluß der Temperatur auf die toxische Glucosurie.* Die Glucosurie der warmblütigen Tiere nimmt mit der Zunahme der Temp. ab, bei Fiebertemp. hört sie ganz auf, weil der Zucker dann leichter oxydiert wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 224 bis 227. Oktober. Rom. Pharmakol. Inst. der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Y. Seo, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf die Zuckerausscheidung beim Pankreasdiabetes.* Vf. suchte den Verlauf der Glucosurie unter solchen Umständen näher zu verfolgen, die auch unter normalen Verhältnissen eine Steigerung des Kohlenhydratstoffwechsels bedingen. Zu diesem Zwecke wurde an einer größeren Anzahl von Hunden mit partieller u. totaler Exstirpation des Pankreas der Einfluß der gesteigerten Muskelarbeit auf den Ablauf der Zuckerausscheidung untersucht. Die Verss. gaben folgende Resultate: Nach unvollständiger Exstirpation des Pankreas wurde regelmäßig durch Muskelarbeit ein Sinken der Zuckerausscheidung hervorgerufen, in den leichteren Diabetesfällen konnte in der Arbeitsperiode sogar ein völliges Verschwinden der Glucosurie beobachtet werden. Die Abnahme der Zuckerausscheidung betrifft sowohl die absol. Menge des Harnzuckers wie auch die Größe des Quotienten D : N. Nach vollständiger Exstirpation des Pankreas kann auch durch vermehrte Muskelarbeit kein Einfluß auf die Zuckerausfuhr ausgeübt werden. Der Zuckergehalt des Harnes in den Ruhe- und Arbeitstagen zeigt keine erheblichen Differenzen. Die vermehrte Arbeit bewirkte im Gegenteil ein Ansteigen des Quotienten D : N über die beim Pankreasdiabetes als maximal angesehene Grenze (bis zu 3,6—4,3) in den Fällen, wo nach der Totalexstirpation infolge langdauernden Hungers, Wundeiterungen oder vorgeschrittener Kachexie der Diabetes sich vermindert hatte. Der durch die Muskelarbeit erhöhte Energiebedarf vermochte also in diesem Fall nur die darniederliegende zuckerbildende Funktion wieder anzuregen, nicht aber den Zuckerverbrauch zu steigern. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59** 341—63. 22/10. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

O. Minkowski, *Zur Kenntnis der Funktion des Pankreas beim Zuckerverbrauch.* Vf. bespricht die neueren Resultate im Studium der Pankreasfunktionen. (Innere Sekretion, Unabhängigkeit der inneren Sekretion von der äußeren, Glykosurie bei totaler Exstirpation, Beeinflussung der Glucosurie durch erhöhten Energiebedarf.) (Vgl. auch vorst. Ref.) (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 395—406. 10/10. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Ed. Allard, *Die Acidose beim Pankreasdiabetes.* (Vgl. S. 1282.) Aus den Beobachtungen des Vfs. ergab sich, daß auch der Pankreasdiabetes des Hundes mit einer beträchtlichen Acidose einhergehen kann, die mit den Erscheinungen des Coma diabeticum tödlich endet. Durchblutungsverss. zeigten, daß die Leber des pankreasdiabetischen Hundes sich in einem Zustand befindet, der zu vermehrter Acetessigsäurebildung führt. Dieser Zustand besteht auch, wenn keine Acidose-

körper im Urin ausgeschieden werden. Die Acidose kommt nach des Vfs. Anschauung erst durch komplizierende krankhafte Veränderungen der Leber u. vielleicht anderer parenchymatöser Organe zustande. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 388—96. 22/10. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Oscar Gross und **Eduard Allard**, *Experimenteller Beitrag zur Pathogenese der Ochronose.* Vff. hatten an einem Alkaptonuriker *Ochronose* (Einlagerung eines dunklen Farbstoffs in das Knorpelgewebe) vorgefunden. Sie brachten dies mit der beim Alkaptonuriker abnormen Abscheidung von Homogentisinsäure in Zusammenhang. Sie konnten experimentell in vitro feststellen, daß die Homogentisinsäure spezifische Beziehungen zum Knorpelgewebe hat. Diese äußern sich nach den Befunden der Vff. in vivo und in vitro darin, daß das Knorpelgewebe die gel. Homogentisinsäure absorbiert u. daraus farbige Abbauprodd. bildet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 384—87. 22/10. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Otto Loewi und **Hans Meyer**, *Über Tetanusgiftempfindlichkeit und Überempfindlichkeit.* Vff. teilen das an Kaninchen und Katzen ermittelte Wirkungsverhältnis der intraneural u. der subcutan eben noch erkennbaren wirksamen Giftmengen mit. Dabei zeigte sich, daß zur Hervorrufung von lokalem Tetanus bei subcutaner Injektion an der vorderen Extremität eine bedeutend kleinere Giftdosis (6 — 10 + ms pro g Körpergewicht) genügte, als bei der Injektion an der hinteren Extremität (25 + ms pro g), was durch die anatomischen Unterschiede (relativ größere Masse nicht nervösen Gewebes, raschere Fortschaffung durch die Lymphbahnen etc. am Hinterschenkel) erklärt wird. Die Mengen von Tetanusgift, die bei intraneuraler Injektion zur Erzeugung des lokalen Tetanus genügen, betragen einen sehr kleinen Bruchteil der bei subcutaner erforderlichen. Bei der intraneuralen Vergiftung mit kleinen Tetanustoxinmengen konnten neben der lokalen Lähmung zwei typische Symptome beobachtet werden. 1. Ein mit krampflosem Tod endender Marasmus der vergifteten Tiere, bisweilen auftretend, und 2. eine fast immer auftretende hochgradige, mehrere Tage andauernde Überempfindlichkeit gegenüber dem subcutan injizierten Gift. Vf. erklärt sich diese Erscheinung durch die Annahme, daß ein kleiner Teil des die lokale Lähmung veranlassenden Giftes eine unmittelbare Zustandsänderung der grauen Substanz des Rückenmarks hervorruft. Diese Schädigung würde dann durch eine nachfolgende Injektion gesteigert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 355—65. 10/10. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

C. Raimondi, *Über die Wirkungsweise der Antitetanussera und einiger chemischer Präparate bei Strychninvergiftungen.* Die Resultate der Unterss. des Vfs. sind folgende: Es gibt Substanzen, welche infolge ihrer antagonistischen physiologischen Wrkg. dem Strychnin gegenüber oder durch eine biochemische Einw. auf das Strychninmolekül imstande sind, die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen dieses Gift zu vermehren und sie auf kurze Zeit zu immunisieren. Auf die erste Weise würden die Antitetanussera, auf die 2. Cholesterin, Lecithin und Neuroprin wirken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschr. 449—59. Oktober. [Mai.] SIENA. Pharmakol. Lab. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Pharmazeutische Chemie.

O. Schweissinger, *Chlornatrium in Kruken aus hessischem Ton.* Der bei den noch vielfach gebrauchten Salbenkruken aus hessischem Ton (sog. Almeroder) häufig

an der Innenseite vorhandene, weiße, fast wollig aussehende Beschlag, u. Mk. Nadeln, hat sich als Chlornatrium erwiesen. Für Entfernung des NaCl vor dem Gebrauch ist natürlich Sorge zu tragen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 955—56. 19/11. Dresden. Lab. der Johannesapotheke.) BUSCH.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Dipropäsin*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_3H_7)_2$, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, F. 171—172°, unl. in W., ll. in A., swl. in den übrigen Lösungsmitteln, wirkt erst im Magen und Darm anästhesierend. — *Propäsin* ist der p-Aminobenzoesäurepropylester, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_3H_7$, weiße, etwas lichtempfindliche Krystalle, F. 74°, swl. in W., ll. in A., Ä. etc., l. zu 7% in fetten Ölen, wirkt auf Schleimhäute und freiliegende Nervenendigungen stark anästhesierend. — *Coryloform* besteht aus Chloräthyl, Chlormethyl und Bromäthyl. — *Aperitol* ist ein Gemisch aus gleichen Teilen des Isovaleriansäure- und Essigsäureesters des Phenolphthaleins. — *Camphosan* ist eine Lsg. von 15 Tln. des neutralen Camphersäuremethylesters (D.R.P. Nr. 189840 u. 196152; C. **1908**. I. 424. 1504) in 85 Tln. Santalol, klare, ölige Fl., $D.^{18,5}$ 0,991, $[\alpha]_D = -8°$. — *Meligrin*, ein Migräninersatzmittel, soll durch Kondensation von Dimethyloxychinizin mit Methylphenylacetamid entstehen. — *Thiozon* ist das Einwirkungsprod. von Natriumsulfid auf das Thiozonid des Linalylacetats. — *Valisan* ist eine Bromverb. des Bornyvals mit 25,2% Brom. — *Thyresol* ist der Santalylmethyläther, $C_{15}H_{23}OCH_3$, nahezu farblose Fl. von cedernholzartigem Geruch und schwach aromatischem Geschmack, $D.^{15}$ 0,93—0,94, $Kp._{16}$ 149—156°, $Kp._9$ 145—150°, l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — *Bromvalidol* sind Tabletten aus 1 g NaBr, 0,1 g MgO und 5 Tropfen Validol. — *Lactoferrol-Kuptsche* ist Milch mit einem Eisengehalt von 0,02%. — *Asiphyl* ist p-aminophenylarsinsaures Hg. (Pharmaz. Ztg. **53**. 817—18. 14/10.; 827. 17/10.; 841. 21/10.; 868. 31/10.; 901—2. 11/11. 911. 14/11.) DÜSTERB.

F. H. Alcock, *Lithiumcitrat.* Lösen sich *Lithiumcarbonat* und Lithiumcitrat in ganz starker wss. HCl, ohne daß sich bei längerem Stehen ein Nd. bildet, so kann weder K, noch Na in wesentlicher Menge vorhanden sein. Ist diese Lsg. gelblich gefärbt, so ist dies ein Zeichen für die Ggw. von Fe. (Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 586. 7/11.) HEIDUSCHKA.

M. Dittrich, *Über Jod- und Bromglidinetabletten. Jodglidine*tabletten von der chemischen Fabrik von Dr. VOLKMAR-KLOPFER in Dresden-Leubnitz enthielten im Durchschnitt 0,05 g Jod, wie auch in den Prospekten angegeben; die Best. erfolgt am besten nach CARIUS im Rohr, doch genügt Erhitzen auf 180° zur völligen Zerstörung der Substanz. *Bromglidine*tabletten der gleichen Firma hatten einen Durchschnittsgehalt von 0,06 g Brom. Durch Dialyse ließ sich aus beiden Präparaten weder Jod- oder Brom-, noch Jod- oder Bromwasserstoffabspaltung nachweisen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 932—33. 12/11. Heidelberg. Lab. des Vfs.) DITTRICH.

Agrikulturchemie.

Oswald Schreiner und **Edmund C. Shorey**, *Die Isolierung von Dioxystearinsäure aus Böden.* Aus dem Boden von Takome Park Md., aus dem Vff. früher (S. 1461) Picolincarbonsäure isoliert haben, u. anderen mehr oder weniger unfruchtbaren Böden haben Vff. auf die folgende Weise *Dioxystearinsäure* isoliert. 800 g des Bodens wurden unter häufigem Schütteln 24 Stdn. lang mit 2 l 2%ig. NaOH behandelt. Nach dem Absetzen wurden 1000 ccm der überstehenden klaren Fl. mit Essgsäure schwach angesäuert und filtriert. Das Filtrat wurde zweimal mit Ä. aus-

geschüttelt, der Ä. auf der Oberfläche einer kleinen Menge W. verdampft, das W. zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus dem Filtrate scheidet sich *Dioxystearinsäure* in sehr kleinen, sternförmig angeordneten Platten oder Blättchen aus. F. 98—99°, wl. in k., l. in h. W., ll. in A., Ä. Durch Zers. der entsprechenden Carbonate werden leicht das Ca- und Ba-Salz gebildet, die in k. W. wl., in h. W. ll. sind. Das Ag Salz ist amorph und unl. in W. Diese S. ist identisch mit der von SAYTZEFF (Journ. f. prakt. Ch. **50**. 76) aus Elaidinsäure durch Oxydation dargestellten Dioxystearinsäure. Aus einem Tenesseeboden wurden 0,05 g S. pro kg Boden isoliert, doch ist die tatsächlich vorhandene Menge bedeutend größer. Die toxische Wrkg. der S. wurde durch Kulturverss. mit Weizensämlingen nachgewiesen. Die Atmung der Versuchspflanzen war nach 10-tägigem Wachstum in einer Lsg., die 100 Tle. Dioxystearinsäure per Million enthielt, auf ca. $^1/_5$ der Atmung der Kontrollpflanzen in dest. W., das Gewicht der grünen Teile auf ca. die Hälfte herabgesetzt. Nach 12—15 Tagen gingen die Pflanzen ein. Die Toxizität einer Lsg., die 200 Tle. per Million enthält und deshalb annähernd gesättigt ist, ist ungefähr die gleiche. Bei einer Lsg., die nur 20 Tle. per Million enthält, ist die toxische Wrkg. schon deutlich bemerkbar. Kulturverss. mit künstlich aus Elaidinsäure dargestellter Dioxystearinsäure führten zu denselben Ergebnissen, wie die Verss. mit der aus dem Boden isolierten S.

Die B. der Dioxystearinsäure kommt nach Ansicht der Vff. im Boden in ähnlicher Weise zustande, wie im Laboratorium. Ölsäure ist als Teil des komplexen Moleküls der Fette und leicht zersetzbarer Lecithine in allen lebenden Pflanzen vorhanden, salpetrige S., durch welche Ölsäure in Elaidinsäure umgewandelt wird, entsteht immer im Boden als Prod. der Denitrifizierung oder als Zwischenprod. der Nitrifizierung. Die Oxydation wird durch oxydierende Agenzien (Luft, Enzyme in den lebenden Pflanzenwurzeln, Mikroorganismen) bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1599—1607. Okt. Washington, D. C. Bureau of Soils. Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

Dybowski, *Über die Konservierung der Cocosnüsse.* Gasförmige *schweflige Säure* konserviert Cocosnüsse für unbestimmte Zeiten, ohne daß eine Änderung im Aussehen, im Geruch eintritt. Das daraus zu gewinnende Cocosfett wird reiner als bei nicht mit SO_2 konservierten Früchten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 756 bis 757. [26/10.*].) BLOCH.

Klein, *Fütterungsversuch mit Cocosfettemulsion, bezw. homogenisierter Magermilch, unverzuckerter und verzuckerter Stärke bei Ferkeln.* (Vgl. Vf., S. 821.) Es sollte die Wrkg. künstlicher Fettemulsion sowie von Stärke in gewöhnlicher und in verzuckerter Form bei der Verfütterung an junge Schweine, als Ersatzmittel für das durch Entrahmung der Milch entzogene Fett, miteinander verglichen werden.

Die Verss. ergaben, daß der Wirkungswert reinen Cocosfettes dem 2,1-fachen reiner unverzuckerter Stärke entspricht. Verzuckerter Stärke kommt eine höhere Wrkg. als nicht verzuckerter zu, doch ist der Unterschied nicht bedeutend. Das Verzuckerungsverf. erscheint mehr für den Kleinbetrieb als den Großbetrieb geeignet. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 481—88. Nov. Proskau.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Albert Schmidt, *Eisenglanz und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge.* Der Vf. beschreibt V. u. Eigenschaften des Erzes, besonders am Südabhang des Ochsenkopfs beim Dorfe Fichtelberg. Es ist besonders an Quarz u. jüngeren Ganggranit (Steinachgranit) gebunden. Jedenfalls haben Thermen das Erscheinen von Eisen-

glanz hervorgerufen. Das V. am Gleisinger Fels hat Zus. 1, zeisiggrün gefärbter *Onkosin* Zus. 2:

	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Kali	SiO_2	geb. H_2O	Gangart	Feuchtigkeit
1.	95,16	—	0,90	0,26	0,15	—	0,05	0,05	3,35	0,02
2.	—	0,80	30,88	3,82	—	6,38	52,52	—	—	4,60

Es wurde eine Pseudomorphose von Eisenglanz nach Feldspat gefunden. — Vf. schildert dann die Geschichte des Bergbaues bei Fichtelberg. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 362—69. September. Wunsiedel i. Bayern.) BLOCH.

Emil Dittler, *Die Erstarrungskurven einiger Silicatschmelzen.* Vf. untersuchte im Anschluß an DOELTERs Arbeit (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. I. 1329; C. **1908**. I. 160) Mischungen von Ägirin-Nephelin, Labrador-Nephelin u. Labrador-Diopsid. Neubildung von Magneteisen und Augit, Ca-Aufnahme oder Abgabe beim Plagioklas zeigte die Dissoziation als wichtigen Faktor der Mineralbildung. Daher, sowie wegen der oft verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeit, Unterkühlung und starken Lösungskonzentration ist die Anwendbarkeit der eutektischen Lehre unsicher bei den Silicatmineralien. Die Ausscheidungsfolge war: Magnetit, gemeiner Augit, Ägirin, Labrador, Diopsid u. Nephelin, endlich reiner Natronaugit (Akmit), war also nicht abhängig vom Mengenverhältnis der Komponenten und steht in gutem Einklang mit der ROSENBUSCHschen Regel. Trennung der femischen und salischen Bestandteile trat vielfach ein; wo sie ausblieb, mag die Schmelze bereits zu zäh gewesen sein. Eigentliche eutektische Ausbildung wurde nie gefunden, statt der Eutektstruktur trat Differenziation ein. Form und Struktur stimmten bei den natürlichen und künstlichen Mineralgemengen und den in diesen enthaltenen Krystallen im wesentlichen überein. Korrosion tritt bei natürlichen Mineralgemengen stärker hervor als bei den künstlichen Schmelzen und wird durch die bei der Krystallisation freiwerdende Wärmemenge u. die lösenden Eigenschaften des später erstarrenden Glases bedingt. In der Reihe Labrador-Diopsid erfolgte Krystallbildung von 1120—1190°, in der Labrador-Nephelin von 1120—1200°. In der ersten Reihe trat bei künstlichen Schmelzen völlige Erstarrung bei ca. 1040° ein, natürliche Gemenge blieben bis ca. 1000° weich. Bei letzteren konnte bei 1125° noch keine Ausscheidung bemerkt werden, bei den künstlichen trat sie schon bei 1150° ein. In der Reihe Labrador-Nephelin trat bei chemischen Mischungen Ausscheidung bei 1140°, Erstarrung bei 1050° ein, für natürliche Mischungen lauten die Zahlen 1110 und 950. Die Zeittemperaturkurven verlaufen bei den natürlichen Gemengen etwas weniger steil, Knickpunkte treten zwar auf, treffen aber nicht auf die Stellen, an denen das Krystallisationsmikroskop den Beginn der Ausscheidung anzeigt; zwischen F. und E. liegt ein Intervall von 100—150°, in dem die Unterkühlung wirksam ist. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1037—74. 6/11. [19/6.*].) ETZOLD.

H. Stremme, *Über Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit.* Bei vielen im Original genau geschilderten Verss., aus gemischten Lsgg. von Tonerde- und Kieselsäureverbb. Ndd. zu erhalten, bekam Vf. Kolloide (Gels) von wechselnder Zus. Aus sich neutralisierenden Lsgg. fiel stets die gesamte Tonerde und Kieselsäure aus, so daß mit Hilfe der Neutralisation Ndd. von jedem gewünschten Gehalte an beiden Komponenten erhalten werden konnten. Aus sauren Lsgg. entstanden Trübungen, Ndd. und klare Fll. Diese Phasen wurden für einige bestimmte Verhältnisse festgestellt. Die aus sauren Lsgg. entstandenen Gels waren reicher an Kieselsäure als die aus neutralen Lsgg. erhaltenen. Durch Vergleichs- und Löslichkeitsverss. wie durch theoretische Erwägungen ließ sich wahrscheinlich machen, daß die nieder-

geschlagenen Kolloide nicht Verbb. von Tonerde und Kieselsäure, auch nicht deren isomorphe Mischung, sondern Gemenge der einzelnen Gels sind. Als durchaus widerlegt darf die Annahme salzartiger Verbb. (Aluminiumsilicate) in den Gels gelten, zum mindesten als unwahrscheinlich die von komplexen Verbb., SS. oder Basen. — „Die amorphen ‚*wasserhaltigen Silicate*' wie *Allophan*, *Halloysit* und *Montmorillonit* zeigen in chemischer und physikalischer Beziehung so große Übereinstimmung mit den künstlichen Gelgemengen von Tonerde und Kieselsäure, daß die Annahme HINTZEs berechtigt ist, auch diese Körper seien nicht chemische Verbb., also auch keine Silicate, sondern Gemenge, und zwar sind sie als Gemenge der Gels von Tonerde und Kieselsäure zu betrachten." (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 622—32. 15/10. 661—69. 1/11. Berlin.) ETZOLD.

E. T. Allen und **J. K. Clement**, *Die Stellung des Wassers beim Tremolit und einigen anderen Mineralien.* Die in einem Strom trockener Luft ausgeführten Verss. ergaben, daß alle Tremolite 1,7—2,5% H_2O enthalten u. dasselbe in höherer Temp. unter geringer Änderung der optischen Eigenschaften und ohne Verlust der Homogenität allmählich abgeben. Das W. ist also nicht chemisch gebunden, obwohl es nicht unter 900° völlig entweicht, vielmehr muß der Tremolit als feste Lsg. gelten. Auch Diopsid aus metamorphem Kalkstein enthielt 1% H_2O und verhielt sich entsprechend, obgleich der Diopsid der Eruptivgesteine wahrscheinlich wasserfrei ist. Kupfferit u. Beryll gaben ihre 3,8, resp. 2,5% W. erst langsam bei verhältnismäßig hohen Tempp. ab, blieben homogen und konnten innerhalb der Versuchszeit überhaupt nicht vollkommen wasserfrei gemacht werden. Alle diese Mineralien zeigen Ähnlichkeit mit den Zeolithen, unterscheiden sich aber dadurch, daß sie bei niedrigem Druck nicht mit Wasserdampf Gleichgewicht liefern. Wahrscheinlich sind alle Amphibole als feste Lsgg. aufzufassen. — *Kupfferit* von Edwards, N.-Y., hatte Zus. 1., *Diopsid* von Ham, Island, Alaska, 2.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F[1])	H_2O
1.	59,29	0,03	0,59	0,29	0,06	2,77	30,98	1,26	0,37	0,19	0,20	3,80
2.	54,65	—	—	0,13	—	—	18,78	25,27	0,03	0,07	—	1,45.

[1]) O = F 0,8%.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 101—18. August. CARNEGIE Institution. Washington.) ETZOLD.

W. E. Ford und **E. W. Tillotson**, *Ungewöhnlicher Habitus von Orthoklaszwillingen.* Die bis 4 Zoll langen, rötlich oder grünlich angelaufenen Krystalle bilden Einsprenglinge in einem Tinguaitporphyr. Der Habitus der Zwillinge ist insofern abweichend, als die Individuen mehr nach Art von Kontaktzwillingen verwachsen sind oder das eine im oder am anderen sitzt; beide sind also nicht so symmetrisch verwachsen und gleichmäßig entwickelt wie bei den gewöhnlichen Bavenoer Zwillingen. TILLOTSON fand 64,01 SiO_2, 20,19 Al_2O_3, 10,48 K_2O, 5,37 Na_2O. Die stereographische Projektion s. im Original. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 149—54. August. Yale-University. New-Haven.) ETZOLD.

J. Volney Lewis, *Der Palissadendiabas von New-Jersey.* Das Gestein ist nach der alten Bezeichnungsweise Quarzdiabas, Diabas u. Olivindiabas zu nennen und bildet in seiner Hauptmasse im amerikanischen System als *Palisadose* eine besondere Unterordnung. So wie die chemische Zus. stark schwankt, indem beispielsweise SiO_2 von weniger als 50 bis über 60% hinaufsteigt, so schwankt naturgemäß auch die mineralische. Eine 10—20 Fuß dicke Lage enthält 15—20% Oli-

vin, die Hauptmasse aber etwa 50% Augit, 40% Feldspäte (Orthoklas u. Albit bis zu basischem Labradorit), 5% Quarz, 5% Erze. Apatitsäulen bilden Einschlüsse im Feldspat und Quarz. Der *Augit* aus dem Gestein von Rocky Hill, N.-J., hat Zus. 1, der von West Rock, New-Haven, Conn., 2. Abgesehen von einem kleinen Mangel an SiO_2 bei 1 verhalten sich demnach in dem Augit die Moleküle von Akmit zu Hypersthen zu Diopsid zu den tonerdehaltigen, also $NaFe(SiO_3)_2$: $(Mg, Fe)SiO_3$: $Ca(Mg, Fe)(SiO_3)_2$: $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2SiO_6$ bei 1 wie 1 : 5,93 : 7,56 : 1,47, bei 2 wie 2 : 8 : 15 : 1. Daraus ergibt sich für diesen Augit eine ganz auffällige Zus. in dem großen Überschuß von FeO u. MgO über CaO, Al_2O_3 u. Fe_2O_3.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO
1.	47,72	3,44	5,93	18,34	12,89	11,40
2.	50,71	3,55	nicht best.	15,30	13,63	13,35

	Na_2O	K_2O	MnO	Glühverl.	Summe
1.	0,86	0,37	nicht best.	—	100,95
2.	1,48[1])		0,81	1,17	100,00.

[1]) aus der Differenz.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 155—62. August.) ETZOLD.

E. Molinari und **P. Fenaroli**, *Eine neue Reaktion des Petroleums.* Die natürlichen Rohpetroleumsorten und die gereinigten des Handels addieren bei der Behandlung mit ozonisierter Luft bei 10° unter Gewichtszunahme Ozon. Sie verhalten sich hierbei wie ungesättigte Verbb. mit doppelter Bindung. Nach ca. 1 Stunde scheiden sie eine weiße, flockige, unl. Substanz ab. Eine genaue, charakteristische Ozonzahl läßt sich nicht ermitteln, da bei längerer Einw. von Ozon neben der Addition eine Oxydation unter B. von sauren Verbb. und Entw. von CO_2 erfolgt. — Aus einem russischen, gereinigten Petroleum (Handelsmarke „Adriatic") wird ein *Ozonid* als weißes oder gelbrotes Pulver gewonnen, das in k. Ä., Chlf. oder Bzl. l. ist und aus der Lsg. durch PAe. unverändert gefällt wird. Es zeigt schwache Aldehydrk., hält sich einige Tage in der Kälte, zers. sich bei 20°, wird von Alkalien unter Braunfärbung und Entw. von Terpengeruch teilweise gel., scheidet J aus KJ aus. Das Ozonid hat die *Zus.* $C_{17}H_{20}O_6$ und leitet sich von einem KW-stoff, $C_{17}H_{20}$, der Naphthenreihe mit zwei doppelten Bindungen ab, der in der bei 295—300° sd. Petroleumfraktion enthalten ist. — Die optische Aktivität des Petroleums erleidet auch nach Abscheidung des Ozonids keine Veränderung; demnach reagieren nicht die optisch wirksamen Verbb. des Petroleums mit Ozon, es kann in Petroleum kein unverändertes *Cholesterin* enthalten sein, was allerdings die Ggw. seiner Zersetzungsprodd. nicht ausschließt (vgl. MARCUSSON, S. 92). — Das obige Ozonid wurde auch aus einem rumänischen Rohpetroleum durch Fraktionierung und nachfolgende Ozonisierung der Fraktion 140—285° erhalten. — Aus einem optisch-inaktiven Rohpetroleum von Velleja (Provinz Piacenza, Italien) wurde durch Ozonisieren der Fraktion vom Kp. 140—265° ein *Ozonid*, $C_{15}H_{16}O_6$, gewonnen. Es würde sich um einen KW-stoff, $C_{15}H_{16}$, mit 2 doppelten Bindungen, ein niederes Homologes des im russischen und rumänischen Petroleum gefundenen KW-stoffs, handeln, das der optisch-inaktiven Reihe C_nH_{2n-14} angehört.

Mit Hilfe der Ozonrk. kann Petroleum verschiedener Provenienz unterschieden werden, einerseits durch Ozonzahl, andererseits durch die Beschaffenheit des KW-stoffs, aus dem das Ozonid entsteht. Mit Hilfe des Ozonids gelingt die Abscheidung dieses KW-stoffs aus dem Petroleum. Im Petroleum ist kein unverändertes Cholesterin enthalten; die optische Aktivität des Petroleums ist nicht Verbb. mit

doppelter Bindung zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3704—7. Mailand. Lab. der Ges. zur Förderung d. Künste und Gew.) SCHMIDT.

Rudolf Delkeskamp, *Fortschritte auf dem Gebiete der Erforschung der Mineralquellen.* Vf. weist auf unsere noch recht unzulängliche Kenntnis vom Wesen der Mineralquellen hin und behandelt dann auf Grund seiner Erfahrungen u. der weit verstreuten Literatur folgende Kapitel: Gesetzmäßigkeiten im Auftreten der Mineralquellen, Abhängigkeit vom geologischen Bau und der Oberflächengestaltung des Bodens. Herkunft des W., der Salze und Gase. Ursache der Steigkraft u. Temp. Beziehungen zum Grundwasser. Chemische und physikalisch-chemische Analyse, bakteriologische Unters., Radioaktivität, physiologische Wirkung. Sedimente der Mineralquellen. Quellenbeobachtung. Systematik. Quellenschutz. Erschließung und Fassung. Verwendung und Propaganda. Bei der chemischen Unters. wird die Wichtigkeit der Ermittlung des Dissoziationsgrades betont und hervorgehoben, daß von dem W. die Zus. in dem Zustande angegeben werden muß, in dem es zur Verwendung gelangt, also bei den Versandwässern die Zus. des Flascheninhalts, nicht die der Quelle. Bei der Beobachtung der Mineralquellen gibt Vf. ein ausführliches Programm, wie dieselbe durchzuführen sei. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 401—43. 20/10.) ETZOLD.

Répin, *Neue Untersuchungen über die Radioaktivität der kropfbildenden Quellen.* Der Vf. hat seine früheren Unterss. (S. 1287) auf eine Anzahl *kropfbildender Quellen* in den *Alpen* ausgedehnt. Diese erwiesen sich als merkbar radioaktiv; zum großen Teil ist ihre Aktivität auf *Radiothor* zurückzuführen. Nach 36—40 Stdn. hatte das W. meist seine Aktivität verloren. Zur Kontrolle und zum Vergleich wurde ferner das W. von nicht kropfbildenden Quellen und Strömen untersucht, das sich als nicht aktiv erwies. Daraus schließt der Vf., daß das Vorkommen des Kropfes in gebirgigen Gegenden, in denen das W. aus großer Tiefe kommt, in Beziehung zu dessen Radioaktivität steht. Neuerdings haben englische Ärzte in der Kropfbehandlung dadurch Erfolge erzielt, daß sie den Kranken zum Trinken nur dest. W. gestatteten. Dies wird ebenfalls zugunsten der oben erwähnten Theorie angeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 703—5. [19/10.*].) BLOCH.

Albert Schmidt, *Radioaktives aus dem Fichtelgebirge.* Am Epprechtstein im Fichtelgebirge finden sich auch die beiden Uranglimmer, der Kalkuranit und der Kupferuranglimmer (Chalkelit). Sie sitzen auf Turmalin, Zinnwaldit, mitunter auch direkt auf dem feldspatigen Untergrund der Drusen. Deswegen und auch wegen des Zusammenhanges des Fichtelgebirges mit dem Erzgebirge dürfte sich auch in den Gewässern des Fichtelgebirges Radioaktivität nachweisen lassen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2368—69. 13/11. [10/10.] Wunsiedel in Bayern.) BLOCH.

Analytische Chemie.

Julius Donau, *Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen.* Zu den sowohl mit dem gewöhnlichen Spektralapp. als auch mit dem ABBEschen Spektralokular durchgeführten Verss. dienten die von EMICH vorgeschlagenen *Capillaren* (aus schwarzem Glas), ähnlich wie S. 475 angegeben montiert. Aus einer Tabelle, welche die mit $KMnO_4$-, Neodymnitrat-, Praseodymnitrat- und Erbiumchloridlsg. erhaltenen Resultate enthält, ist ersichtlich, wenn kleine Stoffmengen mit Hilfe der Capillaren nachgewiesen werden können. — Mit dem Spektralokular wurden noch Boraxperlen untersucht. Die blaue Neodymperle u. die grüne Praseodym-

perle zeigten die charakteristischen Spektren, während bei der farblosen Erbiumperle keine Absorptionsstreifen zu bemerken waren. (Monatshefte f. Chemie **29**. 959—63. 6/11. [9/7.*] Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

A. Bolland, *Mikrochemische Studien.* Vf. unternimmt die Bearbeitung der gerichtlichen Analyse vom Standpunkte der mikrochemischen Analyse aus. Zunächst wird die Mikrochemie derjenigen Verbb. besprochen, welche in verdorbenen Nahrungs- und Genußmitteln, sowie in Leichenteilen vorkommen: Amine: Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Äthyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin. Diamine: *Äthylen-* und *Pentamethylendiamin.* Hydramine: *Cholin* und *Betain.* Guanidine: *Methylguanidin.* Aminosäuren: *Aminovaleriansäure.* Pyridinderivate: *Parvolin.* — Der 2 Teil enthält die Mikrochemie der in der gerichtlichen Praxis vorkommenden, von BEHRENS (Anleitung zur mikrochemischen Analyse, II. Aufl.) nicht berücksichtigten Alkaloide. Pflanzenalkaloide von bekannter Konstitution: Pilocarpin, Piperin, Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin, Hyoscin. Pflanzenalkaloide von unbekannter Konstitution: Cornutin, Ergotinin, Colchicin, Emetin, Lobelliin, Solanin, Solanidin, Chelidonin, Chelerytoin, Sanguinarin. Glucoside: *Strophantin* und *Digitalin.* — Andere Bitterstoffe: *Pikrotoxin, Santonin.* — Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden.

Die Brechungsindizes der krystallinischen Tartrate (vom Vf. nach der Einbettungsmethode bestimmt) können zur Identifizierung von *Alkaloiden* dienen. In den nachstehenden Tabellen bezieht sich die 1. Zahl auf den Brechungsindex in der vertikalen Richtung der Prismenkante; dieselbe fällt zusammen mit der der kürzeren Diagonale des polarisierenden Nicols entsprechenden Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes. Aus beiden Zahlen ist also das optische Zeichen des Krystalles ersichtlich:

Morphintartrat	1,54	1,64	*Coniintartrat*	1,53	1,64
Thebainditartrat	1,59	1,62	*Nicotintartrat*	1,57	1,56
Chinintartrat	1,67	1,61	*Hydrastintartrat*	1,58	1,54
Cinchonidintartrat	1,58	1,56	*Cocaintartrat*	1,52	1,56

Brechungsindizes der freien Alkaloide nach der Einbettungsmethode (in Ergänzung der Angaben von KLEY, Ztschr. f. anal. Ch. **43**. 160; C. **1904**. I. 1624):

Solanin	1,52	1,53	*Pseudoconhydrin*	1,55	1,55
Solanidin	1,49	1,53	*Ergotinin*	1,58	1,59
Colchicin	1,63	1,65	*Santonin*	1,62	1,61
Conhydrin	1,55	1,54			

(Monatshefte f. Chemie **29**. 965—93. 6/11. [9/7.*] Tarnopol.) HÖHN.

R. Ehrenfeld, *Über Oxydationen mittels Kupferoxyduls in stark alkalischen Lösungen.* Berichtigung zu S. 981. Nach der schon von PROUST aufgefundenen Einw. von verd. H_2SO_4 auf Kupferoxydul nach $Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O$ bildet sich im Verlauf der Autoxydation des Cu_2O bei Ggw. von verd. H_2SO_4 metallisches Cu, das bei Ausschluß von O als solches fein verteilt zurückbleibt. Damit tritt dieser Fall von Autoxydation mit der Autoxydation des Cu in Parallele. (Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 208. 17/11. [23/9.] Lab. f. allg. u. analyt. Chemie der Techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

R. Nowicki, *Über die Bestimmung des Ätzkalks.* $CaCO_3$ ist nicht indifferent gegen NH_4Cl-Lsg.; die Menge des hierdurch ausgetriebenen NH_3 steigt mit der

Kochdauer u. der Menge des vorhandenen $CaCO_3$ (vgl. PÖPEL, S. 1538). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2318. 6/11. M.-Ostrau.) RÜHLE.

Ralph W. Langley, *Bestimmung kleiner Bariummengen in Gesteinen.* Vf. zeigt, daß man das Barium in der Gesteinsanalyse nicht aus einer besonderen Probe zu bestimmen braucht. Er verd. das Filtrat von der Kieselsäure auf 400 ccm und neutralisiert den größten Teil der HCl mit Ammoniak. Zur kochenden Lsg. fügt er dann 2 ccm H_2SO_4 (25%) und filtriert nach 10 Stdn. das Bariumsulfat auf ein kleines Filter, das dann im Platintiegel verascht wird, während man den Rückstand in 5 ccm konz. H_2SO_4 ganz oder fast ganz löst unter Erwärmen über der freien Flamme. Die abgekühlte Lsg. wird in 100 ccm H_2O geschüttet und das Bariumsulfat nach 10-stdg. Stehen wie gewöhnlich gewogen (unter Hinzunahme des ersten Filtrats). Die Reinigung des Bariumsulfats mit konz. H_2SO_4 ist notwendig. Kontrollanalysen an Gesteinen zeigten die Brauchbarkeit der Methode und lehrten gleichzeitig, daß MgO zu hoch ausfällt, wenn das Barium nicht rechtzeitig entfernt wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 123—24. August. Sheffield Chemical Laboratory.) ETZOLD.

Graham Edgar, *Die jodometrische Bestimmung von Chrom- und Vanadinsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit.* Vf. erwähnt die Schwierigkeiten, welche die Lsg. dieser Aufgabe den älteren Autoren bereitet hat, und verweist auf den Weg, den FRIEDHEIM und EULER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2067; C. **95**. II. 738) mit dem Hinweis auf die gradweise Reduzierbarkeit der Vanadinsäure durch HBr und HJ angedeutet haben. Diesen hat Vf. quantitativ erforscht und in folgender Weise als brauchbar erkannt. Die zu bestimmenden Mengen V_2O_5 und Cr_2O_3 werden in einen mit Ansatz versehenen Kolben gebracht. Dazu gibt man KBr (2 g) und verbindet mit einer mit alkal. KJ-Lsg. beschickten Vorlage. Durch den Schütteltrichter auf dem Kolben fügt man 15—20 ccm HCl hinzu und destilliert 10 Min., bis die Reduktion vollendet ist. Dabei schickt man einen H_2-Strom durch den App. Die Fl. in der Vorlage wird nach dem Ansäuern mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Vorlage wird dann wieder mit KJ-Lsg. beschickt, durch die Trichterröhre der Kolben mit 10—15 ccm konz. HCl und 3 ccm sirupöser Phosphorsäure beschickt und dann die Lsg. wieder auf 10—12 ccm eingedampft. Nach der Abkühlung titriert man wie früher. Die erste Titration ergibt die Summe des anwesenden $V_2O_5 + CrO_3$, die zweite die Menge des anwesenden CrO_3. Bei Mengen von 0,2000 NaV_2O_5 und 0,1370 $K_2Cr_2O_7$ erhält man eine Genauigkeit bis $\pm$0,0000 und —0,0001. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 333—36. Okt. Kent. Chem. Lab. of YALE-Univ.) MEUSSER.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Nickel- und Kobaltmolybdate.* GROSSMANN (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 14; C. **1908**. I. 1089) hat gelegentlich einer Besprechung des vom Vf. zur *Best. von Ni* ausgearbeiteten Molybdatverf. behauptet, die fraglichen Molybdate seien bereits von MARCKWALD beschrieben worden. Demgegenüber hat MARCKWALD dem Vf. brieflich angegeben, sich niemals mit den Molybdaten des Ni oder Co beschäftigt zu haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1012. 20/10.—5/11.) HENLE.

Paul Nicolardot, *Trennung der Wolfram- und Kieselsäure.* (Vgl. F. BOURION, S. 201.) Ein Gemisch von WO_3 u. SiO_2 läßt sich am einfachsten dadurch trennen, daß man es bei 500° mit einem Gemisch von Chloroformdämpfen und nicht völlig trockener Luft behandelt. SiO_2 wird hierbei nicht angegriffen, während WO_3 in Form von Oxychlorid überdestilliert. Die vom Vf. kürzlich für die *Analyse von Wolframmineralien* vorgeschlagene Arbeitsweise (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**.

859; C. **1907**. II. 91) ist daher wie folgt abzuändern. Man schm. das Material in einem Platintiegel mit NaOH über einer Alkoholflamme, oxydiert die alkal. Lsg. mit Brom nach vorausgegangener Filtration, neutralisiert mit HCl, erhitzt, um die event. abgeschiedenen Oxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 etc.) zu sammeln und filtriert. Man säuert schwach an, um den S mit $BaCl_2$ zu bestimmen, schm. den Nd. noch einmal, um reines $BaSO_4$ zu erhalten, behandelt die Fl. mit H_2S, filtriert und konzentriert. Sobald jeglicher Geruch verschwunden ist, setzt man überschüssige HNO_3 zu, dampft zur Trockne, erhitzt auf 120°, filtriert und behandelt das WO_3-SiO_2-Gemisch bei 500° mit einem Gemisch von Luft und Chloroformdämpfen. Die übrigen Elemente werden in der l. c. angegebenen Weise bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 795—97. [2/11.*].) DÜSTERBEHN.

W. C. Reibling und **L. A. Salinger**, *Portlandzementuntersuchung*. Die Unters. von Portlandzement ergibt erfahrungsgemäß in den Händen verschiedener Experimentatoren beträchtlich voneinander abweichende Resultate, eine Erscheinung, die in erster Linie darauf beruht, daß die für die Unters. von *Zement* geltenden Vorschriften nicht genügend bis in alle Einzelheiten ausgearbeitet sind. Unter anderem hängt das Untersuchungsresultat wesentlich davon ab, in welcher Weise das Muster vor der Unters. aufbewahrt war, wie das Pulverisieren erfolgt, bei welcher Temp. die Unters. geschieht etc. Die Vff. haben — unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in tropischen Klimaten — eine Reihe detaillierter Vorschriften zur chemischen, physikalischen u. technischen Unters. von Portlandzement ausgearbeitet, bei deren gewissenhafter Beobachtung die Abweichungen, welche die Unters. ein und derselben Zementprobe in den Händen verschiedener Experimentatoren ergibt, auf ein Minimum reduziert werden. — Ein für Verwendung in tropischem Klima geeigneter Zement soll 22—24% SiO_2, 5—7% Al_2O_3, 62—65% CaO, 0—4% MgO, 1—2% SO_3 u. 0,5—3% H_2O u. CO_2 enthalten. (The Philippine Journ. of Science **3**. Section A. 137—85. Juni. Manila.) HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Über die neueren Wasserbestimmungsverfahren mit Hilfe der Destillation*. (Vgl. HOFFMANN, S. 1538.) Bei dem App. des Vfs. ist Erneuerung des Kühlwassers während einer Dest. erforderlich. Vorteilhaft ist Kühlung des Meßgefäßes nach THÖRNER, da dann die Kondensation der Dämpfe in einem durchsichtigen Raum vor sich geht, und ein Hängenbleiben von Wassertröpfchen nicht übersehen werden kann. Unbedingt erforderlich ist völlige Fettfreiheit der Wandungen des Kondensationsraumes. — Die Heizflüssigkeit muß derart gewählt werden, daß bei dichten Materialien durch Erhitzung weit über 100° die Dampfspannung des W. so groß gemacht wird, daß die Dampfblasen den Widerstand des Materials überwinden und in die sd. Heizflüssigkeit gelangen können. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2311—12. 6/11. [13/10.] Darmstadt.) HÖHN.

L. Gowing-Scopes, *Die Bestimmung der Weinsäure in Gegenwart von Äpfel- und Bernsteinsäure*. Das Verf. von v. FERENTZY (Chem.-Ztg. **31**. 1118; C. **1907**. II. 2083) zur Best. der Weinsäure in Ggw. von Äpfel- und Bernsteinsäure ist glatt und scharf. Da jedoch das Trocknen und Glühen des Nd. des basischen Magnesiumtartrats schwer ohne Verlust möglich ist, empfiehlt Vf., das basische Magnesiumtartrat mit Kaliumpermanganat zu titrieren (vgl. CHAPMAN u. WHITTERIDGE The Analyst **32**. 163; C. **1907**. II. 185). Auf diese Weise konnte *Weinsäure in Fruchtsäften* genau *bestimmt* werden, desgl. auch in *Weinen* nach vorheriger Entfernung der Gerbsäure aus denselben. — Bei der Ausführung soll die Lsg. nicht weniger als 0,05 und nicht mehr als 0,10 g Weinsäure enthalten; eventuell wird sie, so in Ggw. von A., auf ca. die Hälfte eingedampft; zu der abgekühlten Lsg. fügt man

dasselbe Vol. absol. A., filtriert die bei Fruchtsäften u. Weinen entstehenden Ndd. ab und wäscht mit A. (50 Vol.-%) nach; zum Filtrat werden 10 ccm Ammoniak u. 10 ccm absol. A. gefügt, ein ev. gebildeter Nd. wird abfiltriert und ausgewaschen; zu dem Filtrat werden 10 ccm Magnesiamischung und schließlich 10 ccm absol. A. unter Umrühren gefügt; nach dem Stehen über Nacht wird filtriert u. mit 50%ig. A. ausgewaschen; der gut getrocknete Nd. wird auf dem Filter mit ca. 400 ccm sd. W. gel., wobei gewöhnlich auf dem Filter ein unl., dunkler Nd. von organischer Substanz zurückbleibt; zu dem auf ca. 200 ccm eingedampften, von A. befreiten und abgekühlten Filtrat werden 10 ccm konz. H_2SO_4 gegeben und die Lsg. auf 350—400 ccm verd., dann auf 90° erhitzt und mit Permanganat titriert, wobei dieses in sehr kleinen Mengen zurzeit zugefügt werden soll. (The Analyst **33**. 315—19. August.) BUSCH.

S. Fokin, *Die „Wasserstoffzahl", eine Methode zur Bestimmung ungesättigter Verbindungen, analog der Jodzahl nach Hübl und Wijs.* Unter Wasserstoffzahl versteht Vf. die Anzahl ccm Wasserstoffgas von 0° und 760 mm, die mit 1 g der gegebenen Substanz in Rk. treten. Die ältere Best. der Jodzahl ergibt oft Fehler, und die Methode ist nicht immer anwendbar. Aus mehreren Vergleichstabellen läßt sich die Anwendbarkeit der neuen Methode übersehen. Die Best. selbst wird folgendermaßen ausgeführt. Auf dem Boden des Gefäßes *A* (50—150 ccm Inhalt) (Fig. 72) ist das Gläschen *a* angeschmolzen, in dem sich der Katalysator, 0,1—0,02 g molekulares Platin, befindet, während die Substanz selbst u. 20—30 ccm A. in das Gefäß *A* gebracht wird, welches durch den Gummischlauch *b* gut evakuiert wird. Über dem Quecksilber in der Bürette *B* befindet sich etwas A., das durch Heben des Gefäßes *C* in den Röhren *c*, *g* verteilt wird. Darauf verschließt man den Schlauch *b* mit einem Quetschhahn u. zieht ihn über das Rohrende *c*. Durch Senken von *C* und Öffnen der Kräne *F* und *K* bringt man den A. zurück in die Bürette *B*, öffnet darauf den Quetschhahn auf *b*, läßt Wasserstoffgas aus dem Gasometer hinein, stellt in *C* und *B* gleiches Niveau her und schließt den Hahn *K*. Jetzt wird durch Schütteln die Rk. in *A* in Gang gebracht. Bei der Berechnung ist der Dampfdruck des A. in Betracht zu ziehen, sowie Temp. u. Druck. Die verschwundene Anzahl ccm Wasserstoffgases gibt die gesuchte „Wasserstoffzahl". (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 700—9. 20/5.) LUTZ.

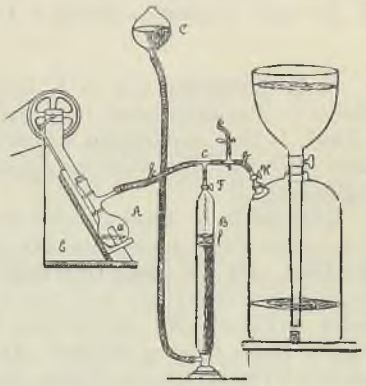


Fig. 72.

A. Bianchi und **E. di Nola**, *Über den Nachweis des Saccharins und anderer künstlichen Versüßungsmittel in Getränken und Nahrungsmitteln.* (Vgl. Boll. Chim. Farm. **47**. 183; C. **1908**. I. 1950.) Vff. arbeiten nach folgender Methode: Die zu untersuchende Fl., eventuell aus fester Substanz durch geeignete Behandlung erhalten, wird, wenn nötig, von A. befreit, aufgekocht, mit Eg. deutlich angesäuert (20 Tropfen auf 100 ccm), gut durchgeschüttelt, mit überschüssiger, neutraler Bleiacetatlsg. versetzt (ca. 10 ccm auf 100 ccm), ca. $^1/_2$ Stde. stehen gelassen, dann doppelt soviel als Pb-Lsg. einer Lsg., die je 20% Natriumsulfat u. Natriumphosphat enthält, zugegeben u. nach dem Absitzen filtriert. Das Filtrat engt man auf dem

Wasserbade auf 70—80 ccm ein, säuert mit 6—8 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) an und schüttelt mit ca. derselben Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Ä. und krystallisiertem Bzl. aus, die Ä.-Bzl.-Schicht wird filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. die Methode eignet sich auch für den quantitativen Nachweis. Ergibt die Prüfung der Lsg. des Rückstandes mittels $FeCl_3$ die Anwesenheit von Salicylsäure, so wird der Rückstand mit verd. H_2SO_4 u. $KMnO_4$ behandelt u. dieses wss. Gemisch von neuem mit Ä.-Bzl. extrahiert. Auch Saccharinate, wie das NH_4-(Sucramin oder Zucker von Lyon), Na-(Sucrose), Mg-Saccharinat und der sogenannte Zuckerrohrextrakt (eine Lsg. von Saccharin in Glycerin) lassen sich durch diese Methode nachweisen, ebenso verhalten sich die Aminosaccharinate u. die sogenannte Bananenessenz, welche eine Verb. des Saccharins mit Pyridin oder einer analogen Base zu sein scheint. Die bei diesem Verf. erhaltenen Lsgg. eignen sich auch zur eventuellen Vornahme von Zuckerbestst., sei es durch Polarisation oder nach FEHLING. Für den Nachweis von *Dulcit* (Sucrol) ist eine andere Methode (Ann. del Lab. Centr. d. Gabelle **5**. IIa. 375) anzuwenden, jedoch wird auch nach der beschriebenen Saccharinmethode so viel Dulcin ausgezogen, daß es durch seinen Geschmack und durch die RUGGERIsche Probe nachgewiesen werden kann. (Boll. Chim. Farm. **47**. 599—605. September. Mailand. Chem. Lab. d. Zollamtes.) HEIDUSCHKA.

A. G. Woodman und **E. F. Lyford**, *Die colorimetrische Bestimmung von Benzaldehyd in Mandelextrakten.* Die von TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1619; C. **1907**. I. 192) angegebene Methode zur colorimetrischen Best. von Acetaldehyd haben Vff. für die *Best. von Benzaldehyd in Mandelextrakten* folgendermaßen modifiziert.

Reagenzien. Fuchsin-Schwefligsäurelösung: In eine wss. Lsg. von 0,5 g reinem Fuchsin leitet man SO_2, bis die Gewichtszunahme 20 g beträgt, u. verd. zum Liter. Da die durch Oxydation des SO_2 entstandene H_2SO_4 die Empfindlichkeit stark beeinträchtigt, muß immer frische Lsg. verwendet werden. Aldehydfreier Alkohol: A., der mit dem Reagens keine Färbung gibt, konnte nur auf folgende Weise erhalten werden: „Kölner Sprit" behandelt man zunächst nach den Angaben DUNLAPs (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 395; C. **1906**. I. 1692) mit Ag_2O. Zum Destillat fügt man 25 g m-Phenylendiaminhydrochlorid pro 1 u. leitet 3 Sdn. lang einen ziemlich schnellen Luftstrom durch die Lsg. Dann destilliert man und verwirft die zuerst übergehenden 100 ccm. So behandelter A. bleibt mehrere Wochen lang brauchbar, wenn er in der Kälte und im Dunkeln, am besten im Eisschrank aufbewahrt wird.

Ausführung der Bestimmung: Man bereitet eine n. Benzaldehydlsg., die im ccm aldehydfreien A. 1 mg frisch dest. Benzaldehyd enthält. 10 g des Mandelextraktes verd. man mit aldehydfreiem A. auf 50 ccm, bringt 2 ccm dieser verd. Lsg. in ein HEHNERsches Colorimeterrohr u. verd. mit aldehydfreiem A. auf 20 ccm. Dann stellt man 3 Vergleichslsgg. her, die 2, 4 und 6 mg Benzaldehyd enthalten, bringt diese in gleiche Colorimeterrohre und stellt die Rohre in ein 15° w. Wasserbad, bis sie die Temp. des Bades angenommen haben. Dann versetzt man alle Rohre, gleichfalls bei 15°, so schnell als möglich mit je 20 ccm des Reagenses, läßt nach gutem Mischen 10 Min. lang stehen und stellt die Probelsg. durch Ablassen der Lsg. aus dem einen der Colorimeterrohre gegen die ihr in der Färbung am nächsten kommende Vergleichslsg. ein. Innerhalb dieser Grenzen ist die Färbung der Konzentration des Benzaldehyds proportional.

Die Methode gibt bei Mandelextrakten genaue Resultate und ist wahrscheinlich auch bei Mandelölen anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1607—11. Okt. [8/8.] Boston, Massachusetts. Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Lucien Robin, *Nachweis der Benzoesäure in den Fetten, insbesondere in der Butter.* (Vgl. HALPHEN, S. 1129.) Man löst in einem Scheidetrichter 0,4—0,5 g $NaHCO_3$ in 50 ccm W. und 15 ccm A., gibt auf die Lsg. 25 g h. geschmolzene Butter, bewegt den Inhalt des Trichters etwa 10mal im Kreise hin und her, läßt die Butter sich abtrennen, zieht die alkal. reagierende, wss.-alkoh. Schicht ab, säuert sie mit 7—8 Tropfen H_2SO_4 oder HCl an, erhitzt sie bis zum beginnenden Sieden, versetzt sie mit etwas Talk oder Kieselgur, schüttelt 1—2 Minuten und filtriert durch ein großes, angefeuchtetes Faltenfilter, die ersten Anteile des Filtrats ein- bis zweimal zurückgießend. Das Filtrat schüttelt man mit 40 ccm Ä. aus, wäscht die äth. Schicht einmal mit einem Gemisch von 20 ccm W. u. 5 ccm A., entzieht ihr die gel. Benzoesäure durch eine Lsg. von 0,2—0,3 g $NaHCO_3$ in 20 ccm W. u. 5 ccm A. u. dampft die wss.-alkoh. Fl. zur Trockne.

Diesen Rückstand übergießt man mit 5 ccm konz. H_2SO_4 u. 10 Tropfen rauchender HNO_3 u. erhitzt die M., ohne daß die Flamme den Boden der Schale berührt, bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Die farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Fl. gießt man nach dem Erkalten in 50 ccm W.; das Auftreten einer gelben Färbung ist ein sicheres Anzeichen für die Ggw. von Benzoesäure. Zum endgültigen Nachweis der letzteren macht man die Fl. mit NH_3 alkal. und versetzt sie nach dem Erkalten tropfenweise unter Rühren mit Ammoniumsulfhydrat; bei Ggw. von Benzoesäure schlägt die gelbe Farbe nach Zusatz von einigen Tropfen Sulfhydrat in Orangerot um, worauf man mit dem weiteren Zusatz von Sulfhydrat aufhört. Die rote Färbung entwickelt sich jetzt ziemlich rasch zu einer mehr oder weniger großen Intensität. — Es gelingt auf diese Weise, noch 3 mg Natriumbenzoat in 25 g Butter mit Sicherheit nachzuweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 431—33. 15/11.) DÜSTERBEHN.

R. Olizy, *Studie über die Möglichkeit, eine allgemeine analytische Methode auf die Dichten der Lösungen zu begründen.* Es wird auf elementarem Wege für die am Aräometer abgelesenen *Dichtegrade* einer beliebigen *Zuckerlsg.* die Gleichung abgeleitet: $d^{15}_4 = s(\Delta - 1) : \Delta + n(\delta - 1) : \delta$, in welcher s und n den Gehalt an Zucker und Nichtzucker in 100 ccm Lsg., Δ die Dichte des Zuckers und δ die D. des Nichtzuckers darstellen. Durch experimentelle Beststt. ergibt sich:

$$d^{15}_4 = 0{,}379\,s + 0{,}45\,n,$$

während sich aus früheren Arbeiten von BARBET $d^{15}_4 = 0{,}373\,s + 0{,}489\,n$ u. von WEISBERG $d^{17}_{17{,}5} = 0{,}3847\,s + 0{,}424\,n$ in hinreichender Übereinstimmung errechnen läßt. Diese Gleichungen gestatten, die wahre Reinheit P eine Zuckerlsg. zu ermitteln, wenn man $s : d$ kennt; es besteht nämlich folgende Beziehung: $P = [45 \cdot s : d] : [1 + 0{,}071\,s : d]$, wobei $d = d^{15}_4$ zu setzen ist. — In ganz ähnlicher Weise läßt sich auch der Alkoholgehalt gärender oder vergorener Fll. bestimmen; die erforderlichen Gleichungen werden abgeleitet und die nötigen Konstanten berechnet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1057—76. Juni.) MEISENHEIMER.

R. Olizy, *Anwendung der allgemeinen analytischen Methode, welche auf der Dichte der Lösungen beruht, zur Bestimmung des Trockenextrakts der Weine.* Wie in dem vorstehenden Ref. für Zucker- und Alkohollsgg., so werden nunmehr auch für *Wein* Gleichungen abgeleitet, welche den Trockenextrakt aus der D. bei bekanntem Alkoholgehalt zu berechnen erlauben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 183—84. Sept.) MEISENHEIMER.

G. Fouquet, *Bemerkungen über die Untersuchung wässeriger Lösungen nach ihren Dichten. Besonderer Fall der Zuckerlösungen.* (Vgl. die beiden vorsteh. Ref.) Be-

trachtungen über die *Kontraktion* in Lsgg. im allgemeinen und in Zuckerlsgg. im besonderen, über deren Einfluß auf die Best. der *scheinbaren* und *wahren Reinheit* und die Anzeige nach BRIX. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 160—76. September) MEISENHEIMER.

G. Fouquet, *Dichte des Zuckers.* Die *Dichten* zweier Proben *Saccharose* verschiedener Herkunft wurden zu 1,550—1,575 und 1,580—1,610 gefunden. Die D. scheint von der Art, wie die Krystallisation vor sich geht, abhängig zu sein, doch konnte noch nicht festgestellt werden, in welcher Weise. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 176—77. September.) MEISENHEIMER.

O. Sehrefeld, *Der Einfluß der Bleiessigklärung bei der Invertzuckerbestimmung.* Läßt man reine *Invertzuckerlsgg.* mit überschüssigem *Bleiacetat*, bezw. *Bleiessig* stehen, so verschwindet allmählich Invertzucker aus der Lsg. Innerhalb 6 Tagen geht das Reduktionsvermögen bei Verwendung von Bleiacetat etwa um 8%, mit Bleiessig sogar um 30% zurück, wahrscheinlich infolge Zers. des Invertzuckers, denn eine irgend erhebliche Fällung tritt nicht ein. Werden Lsgg. eines Rohzuckers (I. Prod.) mit steigenden Mengen Invertzucker (bis 1,2%) versetzt, so wird durch Klärung mit Bleiessig oder Bleiacetat keine nachweisbare Abnahme des Reduktionsvermögens veranlaßt, selbst wenn die Lsgg. vor der Analyse 24 Stdn. stehen bleiben. Dagegen bewirkt der Zusatz von Bleiessig (nicht aber von Bleiacetat) zu invertzuckerhaltigen Melasselsgg., daß bei der Analyse merklich weniger Invertzucker gefunden wird, als in Wirklichkeit vorhanden ist. Der Unterschied zwischen den Lsgg. von Erstproduktzucker und Melasse hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Bleiessig dürfte durch den größeren Gehalt der letzteren an organischen Nichtzuckerstoffen und an Salzen veranlaßt werden (vgl. PRINSEN-GEERLIGS, S. 1538). Es empfiehlt sich, zur Klärung von Zuckerlsgg. neutrales Bleiacetat zu verwenden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 947—56. November. Berlin. Analyt. Lab. im Inst. für Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

Riechen und **Fiehe**, *Die Resorcin-Salzsäurereaktion und ihr Wert bei der Honiganalyse.* Wird Honig im Großen zum Zwecke seiner Verflüssigung angewärmt, so werden hohe Tempp. vermieden. Hiernach ist der Einwand DRAWES (S. 1539) gegen die Rk. hinfällig. Außerdem konnte bei einer Nachprüfung des DRAWEschen Verf. (l. c.) in keinem Falle eine Verstärkung der Farbenrk., die zu Irrtümern oder Zweifeln hätte führen können, wahrgenommen werden. (Chem.-Ztg. **32**. 1090—91. 7/11. Essen. Öffentl. Unters.-Amt f. d. Stadt- u. Landkreis.) RÜHLE.

Utz, *Über Fiehes Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunst- und Naturhonigen.* Die Nachprüfung von etwa 250 Proben reinem Naturhonig und 15 Proben Kunsthonig ergab, daß die FIEHEsche Rk. (S. 906) nur bei Kunsthonigen eintritt. Tannen- (Coniferen-) und Zuckerfütterungshonige geben die Rk. wie die anderen Naturhonige nicht. Gemische von Natur- u. Kunsthonig geben, selbst bei geringem Gehalte an letzterem, die Rk. deutlich, doch ist es nicht angängig, aus der Stärke der Färbung etwa auf die Zus. des Gemisches schließen zu wollen. Durch Erhitzen des Honigs wird die Rk. nicht beeinträchtigt (vgl. vorst. Ref.). Die LEYsche Rk. kann bei notorisch reinen Honigen ausbleiben. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2315—16. 6/11. [14/10.] München.) RÜHLE.

E. v. Raumer, *Über die Fiehesche Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunst- und Naturhonigen.* Die Erfahrungen DRAWES (S. 1539) mit dieser Rk.

werden bestätigt (vergl. RIECHEN und FIEHE (S. 2042). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 517. 1/11.) RÜHLE.

W. Percy Wilkinson und **Ernst R. C. Peters**, *Zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd in Milch.* Die Nachprüfung der FEDERschen Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 234; C. **1908**. I. 1334) ergab, daß das Eintreten der Rk. sowohl vom absoluten Gehalte an H_2O_2 und Formaldehyd in der Milch als auch von dem gegenseitigen Verhältnisse beider zueinander abhängt. Die Rk. ist am stärksten, wenn der Gehalt an H_2O_2 etwa 0,005% und der Gehalt an Formaldehyd zwischen 0,004 und 0,013% beträgt.

Die von den Vff. empfohlene Rk. (S. 987) zur Prüfung von Milch auf H_2O_2 tritt bei einem Gehalte von 0,05 mg H_2O_2 in 5 ccm Milch noch deutlich ein; ein geringerer Gehalt daran wird nicht mehr erkannt. Nitrate u. Ferrisalze scheinen die Rk. nicht zu stören, was bei der FEDERschen Rk. der Fall ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußm. **16**. 515—17. 1/11. Melbourne. Regierungslab. v. Victoria.) RÜHLE.

H. Höft, *Versuche über die Labwirkung.* (Vgl. S. 544.) I. Beiträge zur Methodik der Labprüfung. Von allen Umständen, die die Labwrkg. beeinflussen, ist die Acidität wohl der wichtigste. Wahrscheinlich wird daher ein Labpräparat auf verschiedene *Milchproben* nicht von so beträchtlich verschiedener Einw. sein, wenn alle Proben auf denselben Säuregrad gebracht worden sind. Durch Parallelverss. mit derselben Milch wurde zunächst festgestellt, daß die Gerinnungszeiten bei freiwillig gesäuerter u. bei durch Zusatz von Milchsäure auf den gleichen Säuregrad gebrachter Milch zum Teil gleich waren, zum Teil nur ganz geringe Unterschiede zeigten. Dasselbe war der Fall bei Parallelverss. mit unveränderter Milch u. Proben der gleichen Milch, die nach erfolgter Säuerung durch Zusatz von KOH auf den ursprünglichen Säuregrad zurückgebracht worden waren. Dies gilt indes nur, wenn die Rk. der Milch künstlich nicht um mehr als etwa 1 Säuregrad verändert wird; darüber hinaus zeigt die Labwrkg. größere Unterschiede gegenüber der auf unveränderte Milch, wie auch nach Verss. anderer Autoren (vgl. SMELIANSKY, Arch. f. Hyg. **59**. 187; C. **1906**. II. 1728) zu vermuten war. Die Verwendung verschiedener SS. zur Erzielung des Säuregrades hat innerhalb der erwähnten Grenzen nicht zu beträchtlichen Unterschieden geführt.

II. Vergleich der Labwirkung auf Vollmilch u. Magermilch gleichen Ursprungs. Im Durchschnitt von 19, mit 14 sehr verschiedenen Labsorten angestellten Verss. gebrauchte die Magermilch bei etwas geringerem Säuregrade (7,23) eine etwas längere Gerinnungszeit (206,7 Sekunden) als Vollmilch (189,3 Sekunden, Säuregrad 7,34). Es ist fraglich, ob hierfür lediglich die Unterschiede im Säuregrade die Ursache sind; andererseits zeigen aber die Verss., daß Voll- und Magermilch gleichen Ursprungs und gleicher Acidität im allgemeinen nur geringe Unterschiede in der Gerinnungszeit aufweisen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 489—93. Nov. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Hesse, *Zum Faktor 1,03 für die Rahmuntersuchung.* Erwiderung auf die Ausführungen GRIMMERS u. SIEGFELDS (S. 1540). Die Multiplikation mit dem Faktor 1,03 ist begründet. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 494—95. November.) RÜHLE.

Grimmer, *Nochmals der Faktor 1,03.* Polemik gegen HESSE (vgl. vorst. Ref.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 495—96. Nov. Greifswald.) RÜHLE.

Siegfeld, *Zum Faktor 1,03.* Erwiderung auf HESSES Darlegungen (vgl. vorvorsteh. Ref.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 496. November.) RÜHLE.

Max Kämnitz, *Zur Frage des Faktors 1,03 bei der Rahmuntersuchung.* Gegenüber SIEGFELD (S. 1540) behauptet Vf. auf Grund seiner Überlegungen, daß bei jeder Art der Rahmunters., die im Milchbutyrometer ausgeführt wird, der Faktor 1,03 mit in Rechnung zu stellen ist. Weitere Korrekturen sind für praktische Zwecke entbehrlich und höchstens dann bei Verdünnung nach dem Volumen anzuwenden, wenn der Fettgehalt des Rahms wesentlich nach oben oder unten von 30% abweicht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 496—500. Nov. Dresden. Lab. d. Molkerei Gebrüder PFUND.) RÜHLE.

Wittels & Welwart, *Untersuchung und Bewertung von Walkölen.* Die Bewertung der im Handel vorkommenden Walköle erfolgt im allgemeinen nach dem Fettsäuregehalt, ein Brauch, der deshalb nicht gebilligt werden kann, weil Öle von dem gleichen Fettsäuregehalt dennoch für den Praktiker von verschiedenem Wert sein können. In der Regel sind bei gleichem Fettsäuregehalt die oleinreicheren Öle vorzuziehen. Zur Ermittlung des Wertes eines Walköles verfährt man daher zweckmäßig in der Weise, daß man zunächst den Gesamtfettsäuregehalt feststellt u. alsdann die Acetylzahl der isolierten Fettsäuren bestimmt. Aus der gefundenen Acetylzahl und der mittleren Acetylzahl der Ricinusölfettsäure (150) läßt sich das Verhältnis der letzteren zum Olein berechnen. (Seifensieder-Ztg. **35**. 1249—50. 11/11. Wien.) HENLE.

W. Mestrezat, *Über die Bestimmung der Weinsäure in den Weinen durch Verdampfen.* Vf. bestätigt die Beobachtungen von ASTRUC u. MAHOUX (S. 1067), wonach das sogenannte Verdampfungsverfahren von PASTEUR-REBOUL den Vorzug vor der ministeriellen, von BERTHELOT-FLEURIEU stammenden Methode verdient. Das Verdampfungsverfahren (unter Zusatz von KBr) gibt durchaus brauchbare Resultate, wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Man dampft die 50 ccm Wein nur zur Sirupkonsistenz ein; nach dem Erkalten muß der Rückstand noch halbflüssig sein. Die Krystalle sind in diesem Falle groß, schwer und leicht zu waschen. Nach beendigtem Eindampfen sind die Schalen 4—5 Tage bedeckt an einem kühlen Ort beiseite zu stellen. Nach Ablauf dieser Zeit wäscht man die Krystalle durch Dekantieren 3—4mal mit je 10—15 ccm einer gesättigten Lsg. von Weinstein in 40%ig. A. Das Verf. ist auch in Ggw. von beträchtlichen Zuckermengen anwendbar. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 433—36. 15/11.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Der Nachweis des Morphins.* (*Ein Beitrag zur gerichtlichen Chemie.*) Nach einer Besprechung bekannter Rkk. des Morphins (vgl. Pharm. Zentralhalle **47**. 247; C. **1906**. I. 1465. etc.) weist Vf. darauf hin, daß bei der Verabreichung von Morphin, innerlich oder subcutan, es sich nach der Resorption wieder größtenteils auf der Schleimhaut des Magens, bezw. Darmkanals niederschlägt, um neuerdings resorbiert und oxydiert zu werden, wobei das sehr beständige *Dehydromorphin* (*Oxydimorphin*) $C_{34}H_{36}N_2O_6$ entsteht. Infolge der langen Zeitdauer der Alkaloidausscheidung dürfte es schwer fallen, bei einer akuten Morphinvergiftung dasselbe als Dehydromorphin in den Nierenausscheidungen nachzuweisen, wenn es nicht in größerer Menge einverleibt wurde; mit Sicherheit dürfte ein derartiger Nachweis nur in Fällen chronischer Morphinvergiftung gelingen. Bei der gerichtlichen Analyse hat man sein Augenmerk also auf zwei Alkaloide, auf Morphin und Dehydromorphin zu richten. Als Hauptmerkmal der Ggw. von Dehydromorphin dürfte das Verhalten des isolierten Alkaloidmaterials gegen verd. SS. zu berücksichtigen sein, da Dehydromorphin darin wl. ist, und im ersten Augenblick beim Zusatz der S. ein fast als Fällung auftretendes weißes Salz bildet; weiter dürften seine Löslichkeitsverhältnisse und die seiner Salze zu berücksichtigen sein. Ist das

isolierte Alkaloidmaterial ziemlich reichlich vorhanden, könnte es durch Oxydation mit H_2O_2 etc. in Dehydromorphin übergeführt werden, wodurch die Beurteilung der Rkk. sicherer wird, doch bleibt dabei das quantitative Verhältnis zwischen Morphin und Dehydromorphin noch offen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 951—54. 19/11.)
BUSCH.

Luigi Ermanno Cavazza, *Neue praktische Methode zur Bestimmung der Tannine.* Vf. weist auf die Ungenauigkeit der bisherigen Tanninbestst. hin u. empfiehlt seine Methode: Eine Lsg. des extrahierten und gereinigten (vgl. S. 355) Tannins wird in einen Trichter, dessen Rohr unten verschlossen ist, gegeben u. das Tannin mit Kalkwasser ausgefällt. Der Nd. setzt sich dann in dem Trichterrohr ab, welches vorher in der Weise kalibriert wird, daß man nacheinander 1, 2, 5, 10 mg reines Tannin nach obiger Weise fällt u. die Höhe der betreffenden Ndd. markiert. Will man die Fällung in einer Schale ausführen, so muß man dann die ganze Fl. in ein graduiertes Rohr gießen und absitzen lassen. Nach den Berechnungen des Vfs. entspricht bei der Methode 1 ccm Calciumtannat einer Tanninmenge, die kleiner als 0,00003 g ist. Es läßt sich also bei Anwendung von 10 g Substanz noch weniger als 0,5‰ Tannin bestimmen. Um bei kleinen Mengen gut ausgebildete Ndd. zu erhalten, eignen sich unter zu Hilfenahme von Ä., A., Abkühlung und Aufkochen die U-, Ba- oder V-Salze besser als das Kalksalz. Bei einer vollständigen Extraktion arbeitet Vf. wie folgt: Je nach den Tanningehalt werden 10, 20, 50 g Substanz mit 50, 100, 250 g Extraktionsfl. behandelt, nach entsprechender Reinigung wird der %-Gehalt dieses 1. Auszuges bestimmt, wobei das Tannin vom basischen Radikal getrennt wird. Die übrigen bis zur Erschöpfung gemachten Auszüge werden gemischt und dann der Tanningehalt ermittelt. Die Summe der 1. u. 2. Best. geben dann den gesamten %-Gehalt. (Sep. v. Vf. 4 Seiten. 7/9. Barbaresco.) HEIDUSCHKA.

L. E. Walbum, *Eine neue Methode zum Nachweis einer Verfälschung des venetianischen Terpentins (Lärchenterpentin) mit gewöhnlichem Terpentin.* Vf. hat die von HIRSCHSOHN (Pharm. Zentralhalle **44**. 825; C. **1904**. I. 124) angegebenen Methoden nachgeprüft und verhältnismäßig ungünstige Ergebnisse erhalten, er schlägt folgende Methode vor: 10 g venetianischer Terpentin werden in 30 g Ä. gel. und in verschlossener Flasche in ein Wasserbad bei 20,5° gestellt. Nach 10 Minuten werden 8 ccm $^2/_1$-n. NH_3-Fl. von gleicher Temp. zugemischt. Die hierdurch entstehende vollständig klare Fl. soll nach höchstens 11 Minuten langem Stehen zu einer Gallerte erstarren. Es wurden so 6 verschiedene Sorten geprüft. Das Verf. läßt sich auch zur quantitativen Best. verwenden, bei 0% Verfälschung trat die Erstarrung durchschnittlich nach 9, bei 1% nach 11, bei 2 nach 13, bei 4 nach 16, bei 6 nach 21 und bei 10 nach 27 Minuten ein. Zur Best. von mehr als 10% ist die Temp. 20,5° praktisch nicht brauchbar, man stellt dann am besten eine Tabelle bei 2—3° auf, bei welcher Temp. die Erstarrungszeiten sehr herabgesetzt werden. (Pharm. Zentralhalle **49**. 911—14. 5/11.) HEIDUSCHKA.

H. C. Sherman und **A. H. Kropff**, *Der Heizwert von Erdölen und die Beziehung der Dichte zum Heizwert.* Vff. haben den Heizwert von 64 Erdölproben, welche die Prodd. der hauptsächlichen Petroleumfelder der Vereinigten Staaten vom dicken Rohöl bis zum Gasolin umfassen, durch Verbrennung in O in der ATWATER-MAHLERschen Calorimeterbombe bestimmt. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 10318 und 11733 Calorien per Gramm oder 18572—21120 britischen Wärmeeinheiten (B. T. U.) per Pfund. Im allgemeinen verringert sich der Heizwert ziemlich gleichmäßig bei ansteigender D. D. 0,7—0,75 entsprechen ca. 11700 bis 11350, D. 0,75—0,8 11350—11100, D. 0,8—0,85 11100—10875, D. 0,85—0,9 10875

bis 10675, D. 0,9—0,95 10675—10500 Calorien. Bei Berechnung des Heizwertes nach der Formel: B. T. U. = 18650 + 40 (BAUMÉ — 10) war die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Werte nur in $^1/_9$ der Fälle größer als 1%, nur in $^1/_{20}$ der Fälle größer als 2% und nie größer als 3%. Soll der Heizwert bei Berechnung nach der obigen Formel in g-Calorien ausgedrückt oder auf die D. bezogen werden, so ist zu bemerken, daß g-Calorien × 1,8 = B. T. U. per Pfund sind, und daß $D. = \frac{140}{130 + Bé.^\circ}$ ist. Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß eine genaue quantitative Beziehung zwischen Heizwert und D. besteht, so läßt sich doch der Heizwert technisch reiner Erdöle mit Hilfe der angegebenen Daten aus der D. mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit berechnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1626—31. Oktober. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ.) ALEXANDER.

A. M. Doyle, *Farbpapiere für die Schreibmaschine.* Vf. berichtet über Prüfungen, die sich auf die Beschaffenheit der Papiergrundlage, der Tinten und auf die Eigenschaften der mit den Farbpapieren erzeugten Schrift erstrecken. Die Ergebnisse müssen aus den Tabellen des Originals ersehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1616—23. Oktober. Washington, D. C. Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

R. Goldschmidt, *Untersuchungen über einen leichten Akkumulator.* Die Unterss. beziehen sich auf ein *Element Zink-Kaliumcarbonat-Nickeloxyd.* Als Elektrolyt könnte man anstatt Kaliumcarbonat jede andere elektrisch gut leitende Lsg. verwenden, welche weder auf Zn, noch auf Ni_2O_3 eine chemische Wrkg. ausübt, z. B. eine Lsg. von Kaliumferrocyanür, die Lsgg. der Alkaliphosphate etc. Lsgg. von Alkaliboraten, -aluminaten und -silicaten bieten zuviel Widerstand. Daß man nicht Natriumcarbonat statt Kaliumcarbonat verwendet, hat seinen Grund in der größeren Wasserlöslichkeit der Lsgg. des letzteren, in ihrer größeren Leitfähigkeit und darin, daß sie nicht an den Gefäßwänden emporkriechen. Die Herst. der Elektroden gelingt am besten auf elektrolytischem Wege, indem man das Ni unter Verwendung von reinem Nickelfluorsilicat als Elektrolyt und zwei Platten aus reinem Ni als Anoden an der Kathode als schwarzen, anhaftenden und völlig oxydierbaren Nd., das Zn aber mittels einer Zinkfluorsilicatlsg. und 2 Zn-Anoden als hellgrauen, porösen, sehr anhaftenden und sehr aktiven Nd. auf einem Gewebe aus vernickeltem Eisen gewinnt.

In dem Akkumulator spielt sich folgender Prozeß ab:

$$Ni_2O_3 + K_2CO_3 + Zn \rightleftharpoons 2NiO + K_2CO_3 + ZnO.$$

Der Elektrolyt bleibt also unverändert. Beim Aufladen erniedrigt, beim Entladen erhöht sich die Temp. des Akkumulators um 1—2°. Beim Entladen kann man eine Kapazität bis zu 60 Ampèrestunden pro kg positive Elektrode erhalten, bei einer Entladung von 15—20 Amp. beträgt die Ausbeute ca. 100 Watt u. die mittlere Spannung 1,57 Volt. Der Akkumulator kann ohne Schaden mit einem sehr starken Strom geladen werden, z. B. mit 50 Amp. pro kg positiver Elektrode, u. ebenso entladen werden mit 45—50 Ampèrestunden pro kg. Die Kapazität des Akkumulators verringert sich nicht gleichmäßig mit der Stromstärke wie beim Bleiakkumulator, sondern strebt bei 0,5 Amp. einem Optimum zu. Von der 70. bis zur 200. Minute der Entladung fällt das Potential nur um $^1/_{10}$ Volt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 317—27. Aug.-Sept. [16/7.].) LEIMBACH.

Reichle und **Thiesing**, *Versuche mit dem Schlammschleuderapparat Schäfer-ter Meer (DRP.) in der Schlammschleuderanlage in Harburg a. E.* Der App. hat den Zweck, den bei der Klärung von Schmutzwässern anfallenden Schlamm von seinem hohen Wassergehalt zu befreien, um ihn dadurch der weiteren Verwertung zu erschließen u. ihm seine Fäulnisfähigkeit beim Lagern zu nehmen. Nach den Verss. ist der genannte Schlammschleuderapp., insbesondere auch in hygienischer Hinsicht, der vollkommenste bekannt gewordene App. für die Entwässerung des Schlammes durch Zentrifugieren. Seine Leistungsfähigkeit betrug nach den Verss. in Harburg 1,59 cbm Rohschlamm pro Stunde, wobei sich eine durchschnittliche Ausbeute von 175 kg Rohschlamm ergab. Die Wrkg. der Schleuderung mit einer mittleren Entfernung von 60% Trockensubstanz aus dem Rohschlamm ist ein relativ günstiger in Anbetracht des Umstandes, daß es sich bei den Verss. um einen an organischen Stoffen reichen, aus einer Trennkanalisation stammenden Schlamm handelt. Der Schlamm wird stichfest, von lockerer, krümeliger Beschaffenheit und eignet sich unmittelbar für landwirtschaftliche, speziell gärtnerische Zwecke u. für seine Nutzbarmachung durch Verbrennen oder Vergasen. Die Kosten für die Schleuderung allein betragen nach den Verss. für den cbm Rohschlamm 0,28 Mark u. für 1000 kg geschleuderten Schlamm 1,63 Mark. Die Anlagekosten sind nicht höher wie bei der bisher bekannten maschinellen Trocknung mittels Schlammfilterpressen.

Die Schlammschleuderung eignet sich für die Trocknung großer Schlammengen namentlich dann, wenn nach Art und Beschaffenheit des anfallenden Schlammes eine Nutzbarmachung des Heizwertes des Materials möglich und zweckmäßig erscheint. Das aus dem Schleuderapp. erhaltene Ablaufwasser war stark faulig und wird am besten wieder in Faulräumen weiter behandelt. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. Heft 10. 174—206. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

H. Uhlfelder und **J. Tillmans**, *Die Frankfurter Kläranlage.* Vff. beschreiben die bauliche Anlage für die durch Klärbecken mechanisch zu reinigenden Kanalwässer, die bei der Untersuchung der Abwässer angewandten Methoden und zeigen, daß in der Kläranlage aus dem an und für sich schon wenig verschmutzten Frankfurter Kanalwasser (mit 1152 mg Gesamtstoffe, darunter 449 mg organische u. 803 mg mineralische, wovon 411 mg suspendiert sind) 80% aller suspendierten Stoffe ausgeschieden werden. Die Klärung in 6 Becken hat fast den gleichen Effekt, wie die Klärung in 8, 10 oder 12 Becken; für die Frankfurter Abwässer genügt daher eine Klärgeschwindigkeit von 10 mm in der Sekunde. Die Leistungsfähigkeit der Anlage hat sich durch den Umbau mehr als verdoppelt. Das geklärte W., und zwar das ungünstigere Tagewasser enthält im Mittel nur 99 mg suspendierte Stoffe (davon 63 mg organische), das geklärte 24 Stundenwasser 90 mg suspendierte Stoffe (davon 56 mg organische) im l. Von diesen Stoffen ist mehr als die Hälfte nicht sedimentierfähig, es bleiben ausfällbar höchstens 49 mg im l (davon 26 mg organische Stoffe). Diese noch ausfällbaren Bestandteile sind äußerst fein und leicht; sie können daher im Main höchstens an Stellen teilweise zur Ablagerung gelangen, an denen gar keine oder nur eine ganz geringe Stromgeschwindigkeit vorhanden ist. Der Main besitzt aber noch im größten Stau oberhalb der Wehre etwa 120 mm Geschwindigkeit, also das 12-fache der Geschwindigkeit des Kanalwassers in den Klärbecken, bei der sich diese Stoffe nicht niedergeschlagen haben. Der Main verd. diese Abwässer im Mittel 302-fach, mindestens aber 128-fach. Die Verunreinigung des Mains erhöht sich bzgl. der suspendierten organischen Stoffe nur um 0,1 mg bei Mittelwasser, bezw. um 0,4 mg im l bei Niedrigwasser. Das Verunreinigungsverhältnis ändert sich dadurch nur von 1 : 142857 auf höchstens 1 : 135270; die organischen suspendierten Stoffe werden mehr als 2000000-fach

verd., und zwar schon bei Niedrigwasser, so daß sie im Flusse leicht und rasch oxydiert und beseitigt werden.

Die Frankfurter Abwässer faulen schon bei einer Verdünnung von 1 Tl. mit 5 Tln. Flußwasser nicht mehr nach; bei einer Verdünnung von 1 : 20 treten nachweisbare Mengen von H_2S nicht mehr auf. Die gebotene Sicherheit ist im ersteren Falle mindestens 25-fach, im letzteren mindestens 5—6-fach. Der O-Gehalt des Mainwassers, der an und für sich ziemlich hoch ist, verändert sich durch die Einleitung der Frankfurter Abwässer in kaum merklicher Weise. Die O-Zehrung hält sich auch unterhalb des Einflusses der Abwässer in mäßigen Grenzen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. Heft **10**. 211—52. Nov. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

R. Kolkwitz und **A. Pritzkow**, *Gutachtliche Äußerung der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, betreffend die Abwasser- und Vorflutverhältnisse der Cellulosefabrik Czulow bei Kattowitz.* Es handelt sich hier um eine nach dem Sulfitverf. arbeitende Fabrik und die Beeinflussung des Vorflutbaches durch die Abwässer derselben. Die letzteren erfahren nach dem Vermischen mit dem Mlecznawasser auf ihrem 10 km langen Wege bis zur Stadt Alt-Berun eine derartige Reinigung, daß eine Schädigung der mit dem W. berieselten Wiesen nicht stattfindet, und daß eine Beeinflussung der noch 8 km weiter unterhalb gelegenen Jedliner Fischteiche, in die das Mlecznawasser erst nach Passieren des Gostinelaufes und durch deren W. weiter beträchtlich verdünnt gelangen kann, ausgeschlossen erscheint. Die Abhandlung enthält eine eingehende Beschreibung der von der Fabrik eingerichteten *Abwasserkläranlagen.* (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. Heft **10**. 116—55. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

R. Kolkwitz, A. Pritzkow und **P. Schiemenz**, *Zweite gutachtliche Äußerung der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung über die Abwasser- und Vorflutverhältnisse der Cellulosefabrik Czulow bei Kattowitz, insbesondere über den Einfluß der Fabrikabwässer auf das Fischleben in den Vorflutern* (vgl. vorstehendes Referat). Das Gutachten hebt die gute Wrkg. der von der Fabrik angelegten Schlängelteiche hervor. In dem ersten der Teiche herrschte der als Anzeichen der stärksten Verschmutzung durch organische Abwässer geltende Tubifex, daneben kamen nur ganz vereinzelte Chironomuslarven vor. Im 2 Schlängelteiche war eine erhebliche Abnahme des Tubifex und eine ebenso erhebliche Zunahme der Chironomuslarven zu beobachten. Im 3. Teiche endlich waren letztere vorherrschend geworden. Es spielte sich also hier ein ganz ähnlicher Vorgang ab, wie unter natürlichen Verhältnissen in großen Teichen, welche durch starke Verdünnung, Aufstauung und längeren Aufenthalt ein vorzügliches Reinigungsmittel für Abwässer sind, bevor diese weiter in die Vorfluter gelangen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. Heft **10**. 156—73. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

Peters, *Zur Frage der Enteisenung von Einzelbrunnen, besonders auf dem flachen Lande.* Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung schon bekannter Verff. u. zeigt, daß das sogenannte Faßfilter von DUNBAR praktisch brauchbar ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **61**. 247—60. 6/10. Halle a. S.) PROSKAUER.

Frank O. Taylor, *Chemisch reines Natriumchlorid. Chlornatrium* kann in kleinen Mengen, wie sie im Laboratorium verwendet werden, leicht in einem Zustande großer Reinheit erhalten werden. Dagegen ist es praktisch unmöglich, fabrikmäßig chemisch reines, von unl. Substanz vollkommen freies NaCl darzustellen. Dies wird nach Verss. des Vfs. durch Einww. verursacht, die NaCl auf die

Wandungen der Abdampfschalen ausübt. Unter geeigneten Bedingungen kann der Gehalt an unl. Substanz auf eine nicht mehr in Betracht kommende Menge herabgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1631—34. Oktober. Laboratories of PARKE, DAVIS and Co.) ALEXANDER.

B. Neumann, *Eisenhüttenwesen.* Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2305—11. 6/11. Darmstadt.) BLOCH.

Eug. Stuyvaert, *Die Saturation der Rübensäfte.* Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Saturationsverff. und Beschreibung der heute üblichen Methoden und ihrer Wirkungsweise. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 956—92. November.) MEISENHEIMER.

Theo Koerner, *Zur Frage der Bildung von Alkohol aus cellulosehaltigen Stoffen..* Die bisherigen Arbeiten über die B. von A. aus cellulosehaltigen Stoffen, bezw. deren Verzuckerung, ergaben sehr verschiedene Ausbeuten (Literatur im Original) Vf. erhitzt das Rohmaterial (Holzsägespäne, Sulfitcellulose, Strohstoff) kürzere oder längere Zeit mit verd. oder konzentrierterer Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz im Autoklaven. Nach Beendigung des Kochens wurde die s. Fl. vom festen Rückstand abfiltriert und die ersten 500 ccm zur weiteren Verarbeitung verwendet. Filtrate von Holzeinschlüssen waren rotbraun, von Sulfitcellulose rot, von Strohstoff rotgelb. Beim Stehen der s. Lsgg. schieden sich nach einiger Zeit noch den Rückständen ähnliche Massen aus. Mit Alkalien werden die Lsgg. dunkel, am meisten die aus Sägespänen. Durch Umrechnung des mit FEHLINGscher Lsg. bestimmten Zuckergehalts auf A. erhält man höhere Resultate als durch direkte Vergärung, da die Lsgg. außer vergärbarem Zucker noch andere reduzierende Substanzen enthalten. Der A. wurde deshalb durchweg durch Vergärung bestimmt, indem ein Teil des Filtrats mit $CaCO_3$ neutralisiert, das Filtrat mit etwas H_3PO_4 versetzt u. mit Hefe bei 25—30° während 2—3 Tagen vergoren wurde. Der A. läßt sich dann nach Trennung von der Hefe u. Zusatz von etwas Tannin abdest. u. pyknometrisch bestimmen.

Die Resultate des Vf. sind im wesentlichen folgende: Die von SIMONSEN (Ztschr. f. angew. Ch. **11**. 195; C. **98**. I. 808) angegebene Ausbeute von 6 g A. aus 100 g trockenem *Holz* wurde durch zwei Verss. bestätigt. Die größte Alkoholausbeute gab die prozentual den höchsten Cellulosegehalt besitzende Sulfitcellulose mit durchschnittlich 12,83 g A. aus 100 g, also die doppelte Menge des aus Holz zu erhaltenden A. Da das Holz ca. 50% Cellulose enthält, scheint dies ein Beweis dafür, daß der entstandene Zucker der *Cellulose* entstammt und nicht dem Lignin. — Zusatz von SO_2 hindert, entgegen den Angaben von CLASSEN (DRP. 118540 etc.), die Zuckerbildung und verschlechtert die Resultate. — Ebenso vermindert Zusatz von Oxydationsmitteln zu den Einschlüssen in den meisten Fällen die B. von Zucker. Nur durch Zusatz von Wasserstoffoxyd konnte eine höhre Ausbeute erzielt werden, bei Holz eine bis zu 50% der sonst erhaltenen Alkoholmenge betragende Zunahme. Schwache Oxydationsmittel scheinen also Cellulose in eine der Bildung von Zucker geneigten Verb. überzuführen. Da die Ausbeute an A. aus Hydrocellulose den Höchstwert 17,95% erreichte, kann man annehmen, daß das H_2O_2 die Cellulose in *Hydrocellulose* umwandelt, und dieser die größere Zuckerbildung zu verdanken ist. — Andere Oxydationszusätze, wie Kaliumdichromat, Kaliumpersulfat und Ozon wirken zu stark und oxydieren die Cellulose über die Hydrocellulose hinweg zu anderen Substanzen. Ozonzusatz bewirkt, im Gegensatz zu ROTH u. GENTZEN (DRP. 147844; C. **1904**. I. 410) eine Verminderung an gärfähigem Zucker, u. zwar ziemlich proportional den zugeführten Ozonmengen.

Im allgemeinen ist die Ausbeute an A. durch Hydrolyse des Holzes gering, im

günstigsten Falle ca. 25% der berechneten Menge. Es liegt die Annahme nahe, daß aus dem Cellulosekomplex $(C_6H_{10}O_5)_x$ nur ein Teil abgespalten wird und in vergärbaren Zucker überführbar ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2353—59. 13/11. [12/10.] Dresden. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) HÖHN.

Arthur R. Ling, *Mälzen.* Allgemeine Darlegung der beim Vermälzen der Gerste sich abspielenden physiologisch-chemischen Prozesse. — Wenn Glucose oder Maltose mit Aminosäuren auf 50—60° erwärmt werden, so verbinden sie sich miteinander vermutlich unter B. farbloser, glucosaminähnlicher Körper. Erhitzt man höher, so zerfallen diese Substanzen wieder unter B. dunkel gefärbter Prodd. Analoge Prozesse gehen wahrscheinlich beim Rösten des Malzes vor sich. (Journ. of the Institute of Brewing **14**. 494—521. Aug.-Sept. Sep. v. Vf.) MEISENHEIMER.

J. Tillmans, *Zur Fettgewinnung aus Abwässern. Zur Abwehr.* Erwiderung gegen BECHHOLD u. VOSS (S. 270). Die Verss. dieser Vff. sind bei Durchsicht der Akten übersehen worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2371—72. 13/11. Frankf. a. M.) RÜHLE.

J. Leimdörfer, *Untersuchung der Waschwirkung einiger Waschmittel.* Vf. hat zunächst Kernseife, Harzkernseife, „Ding an sich", „Lessive Phénix" „Hófehérke", „Fein heraus", Tetrapol, „Mach's allein", Gruner's und Minlos' Waschpulver einer genauen Analyse unterzogen und die *Wasch-, Zerreiß-* und *Gewichtsverlustsversuche* mit oben genannten Waschmitteln und mit „Persil" und „Oskal" in ausführlicher Weise zusammengestellt. Ferner wird die Wrkg. von NaOH, Wasserglas u. Natriumperborat auf Leinen- u. Baumwollgewebe beschrieben. Zum Schluß erwähnt Vf., daß reine Seife stets den ersten Rang unter sämtlichen Waschmitteln einnimmt. *Waschen* und *Bleichen* sollten in gesonderten Operationen vorgenommen werden, da schon die Kosten des Waschmittels, wenn es beide aktiven Substanzen enthalten soll, bedeutend erhöht werden. Drückt man den Seifengehalt des Waschmittels durch billigere Alkalien zwecks Erzielung wohlfeilerer Ware herab, so wird die Wäsche stark beschädigt. Andererseits muß auch das Bleichmittel auf die in der Wäsche vorhandenen Schmutzpartikel wirken, die, im Waschwasser suspendiert oder gelöst, zunächst gebleicht werden.

Wird hingegen im Falle getrennter Operationen auch ein schädliches Bleichmittel angewandt, so kann dessen Einw. auf viel kürzere Zeit verringert und die Temp. der Einw. bedeutend tiefer gehalten werden, wodurch die Faser viel weniger leidet. Die Wrkg. der Seife kann durch Fettlösungsmittel erhöht werden. (Seifensieder-Ztg. **35**. 57—58. 22/1. 80. 29/1. 142—43. 12/2. 191—92. 26/2. 278—79. 18/3. 332. 1/4. 578—79. 27/5. 1159—60. 21/10. 1271—72. 18/11.) VOLLAND.

Herbert Edmeston Watson, *Einige Eigenschaften von Künstlerfarben.* Da die chemische Veränderung der Farben wahrscheinlich auf einer Oxydation beruht, wurde die *Einwirkung von Wasserstoffperoxyd* auf eine große Reihe in der Technik und Kunst gebräuchlicher Farben untersucht. Die fein gepulverte *Farbe* wurde mit W. angerührt u. in einem Röhrchen, daß zu einer Capillare ausgezogen wurde, mit 10%ig. H_2O_2 versetzt. Diese Röhrchen wurden erst 14 Tage in der Kälte u. dann ein Jahr in einem auf 40° geheizten Dampfofen belassen. Die Resultate werden in einer Tabelle mitgeteilt und mit der Einw. von Sonnenlicht und Ozon auf die gleichen Farbstoffe verglichen. Diese letzteren Daten sind einer Arbeit von ABNEY entnommen (Proc. Royal Soc. London Serie A. **80**. 146; C. **1908**. I. 1432). Fast immer ist die Wrkg. von Ozon und Wasserstoffperoxyd identisch, nur *Indigo* bildet eine Ausnahme, da dieser Farbstoff durch Ozon sofort gebleicht wird,

gegen H_2O_2 dagegen widerstandsfähig ist. Da sich Wasserstoffperoxyd in Ggw. von organischen Stoffen leicht aus Luft u. W., besonders im Lichte, bildet, so ist das Ausbleichen der Farben wahrscheinlich auf die Einw. dieses Agens zurückzuführen.

In einer 2. Versuchsreihe wurde die Durchsichtigkeit der Farben untersucht. Eine helle Metalloberfläche wurde mit schwarzen Linien versehen und solange mit eine wss. Suspension des Farbstoffs bestrichen, bis die schwarzen Linien nicht mehr sichtbar waren. Dann wurde die hierzu notwendige Menge des Farbstoffs durch Wägung bestimmt. Ferner wurden die *Absorptionsspektra* einer Reihe *von Farbstoffen* mittels eines Spektralphotometers untersucht. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben und daher im Referat nicht kurz mitzuteilen. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten wurden nicht gefunden. (Philos. Magazine [6] **16**. 725—33. Nov. [Jan.] University College. London.) SACKUR.

E. Ristenpart, *Zur Rohseidenerschwerung.* Aus den von WALDER (S. 1649) veröffentlichten Daten geht nicht hervor, daß in dem fraglichen Falle wirklich die Rohseide erschwert war. Es liegt die Möglichkeit vor, daß die Seide erst nachträglich beim Abkochen vom Färber beschwert wurde, zumal eine Beschwerung von Rohseide mit Zinn ganz beträchtliche Schwierigkeiten darbieten würde. (Färber-Ztg. **19**. 371—72. 15/11.) HENLE.

E. Körting und **R. Geipert**, *Die Vorteile der nassen Vergasung in Vertikalretorten.* Rechnerische Ableitung der bereits auf Grund wirtschaftlicher Ergebnisse aufgefundenen Tatsache, daß die Vergasung in Vertikalretorten mit Dampfzuführung vorteilhafter ist als der trockene Betrieb in schrägen oder stehenden Retorten mit späterer Beimischung von Wassergas. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 1041—43. 7/11. Berlin.) HENLE.

Hugo Strache, *Beleuchtungswesen.* Jahresbericht über die Fortschritte in den Jahren 1906 u. 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 1113—14. 14/11. 1126—28. 18/11. 1150—51. 25/11. 1163—64. 28/11. 1174—76. 2/12. Wien.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 202798 vom 23/8. 1907. [15/10. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 197150 vom 27/6. 1905; vgl. C. **1908**. I. 1587 u. II. 1306.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung gelbroter Färbungen auf den Textilfasern.* Bei weiterer Ausführung des Verf. des Hauptpat. wurde gefunden, daß man reinere, klarere und namentlich gelbstichigere Färbungen erzielt, wenn man bei der Herst. der Küpen jede Wärmezufuhr vermeidet und den Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Diese Färbungen übertreffen jene bedeutend an Wert, welche mit in der Wärme hergestellten Küpen gewonnen werden können.

Kl. 10b. Nr. 202824 vom 28/9. 1906. [13/10. 1908].

Felix Clausz, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Wärme.* Bei diesem neuen Verf. zur Wärmeerzeugung wird *Formaldehyd* als *Heizstoff* verwendet, und zwar kann er sowohl in gasförmigem, als auch in fl. oder festem Zustande (*Paraformaldehyd*, *Trioxymethylen* etc.) zur Wärmeerzeugung benutzt werden, je nach den Zwecken, denen die erzeugte Wärme dienen soll. An Stelle von Wärme kann

durch Verbrennung (Oxydation) des Formaldehyds auch eine andere Energie ausgelöst werden, z. B. in Form von Explosionswirkungen. Als Beispiele der Verwendung des Formaldehyds kommen in Betracht: *Leuchtendmachen und Abbrennen von Glühstrümpfen etc.; Schweißen und Löten; Verwendung als Motorengas;* Herst. von *Heizkörpern* oder *Heizbriketts* mit oder ohne Zusatz von anderen Brennstoffen, insbesondere für Dampfspritzen und Dampfautomobile; Verwendung als Zusatz zu festen, fl. oder gasförmigen Brennstoffen, vor, bei oder nach ihrer Vergasung zwecks vollständiger und infolgedessen auch rauch- und geruchloser Verbrennung; Herst. von *Schieß- u. Sprengpulvern*, sei es z. B. aus *Paraformaldehyd u. Sauerstoffträgern* allein, sei es in Verb. mit anderen Sprengmitteln; Verwendung als *Zuschlag beim Schmelzen von Stahl, Glas etc.*, sowie als *Zuschlag bei der Müllverbrennung*; Herst. von *Feueranzündern*. An Stelle von Formaldehyd selbst können auch diesen erzeugende oder abgebende Substanzen verwendet werden.

Kl. 21b. Nr. 202836 vom 29/1. 1908. [18/9. 1908].

Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung negativer Sammlerplatten*. Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß, um der wirksamen M. zwecks Verhinderung des Sinterns inerte Stoffe einzuverleiben, dem Elektrolyt, in welchem das Blei oder das Bleisuperoxyd auf passende Träger niedergeschlagen wird, geeignete feinpulvrige Stoffe zugefügt u. während der Elektrolyse suspendiert erhalten werden. Als Träger des Überzugs eignen sich Blei und dessen Legierungen, wie z. B. Hartblei, ferner Kohle, Aluminium u. a.; als Elektrolyt zur Darst. eines festen Bleiüberzugs hat sich u. a. eine Lsg. von *kieselfluorwasserstoffsaurem Blei* bewährt, zur B. eines schwammigen Nd. eine Lsg. von *Bleiacetat* u. zur Erzeugung eines Überzugs von Bleisuperoxyd die Lsg. von *Bleinitrat*. Als *inerte Stoffe*, welche gleichzeitig mit Blei bezw. Superoxyd niedergeschlagen werden, können *Talk, Kaolin, Schwerspat, Ruß, Graphit* etc. verwandt werden. Diese Körper werden zweckmäßig durch Rühren oder Einblasen von Luft in Suspension erhalten. Nach diesem Verf. werden Ndd. von Blei oder Bleisuperoxyd erzeugt, welche den inerten Stoff vollkommen gleichmäßig verteilt enthalten, u. zwar ist die Menge des darin enthaltenen Zusatzes abhängig von der Menge des im Elektrolyt suspendierten Stoffes und von der angewandten Stromdichte.

Kl. 22g. Nr. 202418 vom 17/11. 1907. [9/10. 1908].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zum Grundieren, Polieren, Lackieren etc. von Holzflächen*. Leim- u. Caseinfarbenanstriche haben, weil sowohl Leim, als auch Casein spritunl. sind, den Nachteil, daß auf *Leim- oder Käsegrund* die Polituren und Lacke nicht haften u. durch die geringsten mechanischen Einw. abspringen. Um dies zu verhindern u. einen neutralen, sich mit Lacken verbindenden Untergrund zu schaffen, verwendet das neue Verf. statt Leim oder Casein *sprit- und wasserlösliche Spaltungsprodukte der Albumine*, wie *Protalbin*, *Albumose* etc. Während Leim und Casein kolloidal sind, ihre Lsgg. daher an der Oberfläche des Holzes bleiben, dringen die diffundierbaren Spaltungsprodukte der Albumine tiefer ins Holz und bilden beim Trocknen eine gehärtete Holzschicht. Die Lsg. des Protalbins etc. ist neutral, fällt daher im Gegensatz zu den Caseinlsgg. weder sauere, noch basische Farbstoffe aus ihren Lsgg. Der getrocknete Aufstrich verbindet sich mit dem aufgetragenen Lack oder mit der Politur zu einer einzigen sehr widerstandsfähigen Schicht, welche ein Nachbeizen gestattet.

Schluß der Redaktion: den 14. Dezember 1908.