Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II. Nr. 13. 28. September.

Apparate.

E. Herzka, *Analysenkolben.* (Vgl. auch v. BOLTON, Chem.-Ztg. **32**. 1201; C. **1909**. I. 329.) Es handelt sich um eine neue Form des Erlenmeyerkolbens. Dadurch, daß der Boden des Kolbens schräg angeblasen ist, sind Verluste durch Verspritzen ausgeschlossen. Die Stabilität des Kolbens ist eine vollkommen sichere. Der Kolben, der im Original abgebildet ist, wird von CHRIST. KOB & Co., Stützerbach i. Thür., in verschiedenen Größen angefertigt. (Chem.-Ztg. **34**. 918. 30/8. Smiritz [Böhmen].) ALEFELD.

R. Kout, *Über die „Pelikane" genannten alten chemischen Gefäße.* (Vgl. GALATES, S. 429.) Vf. führt Belege dafür an, daß die Pelikane schon lange vor der Zeit LAVOISIERS bekannt und im Gebrauch waren, und zeigt, welche Bedeutung der Pelikan für die alten Chemiker hatte. Es ist nach H. MEYER (Chem.-Ztg. **34**. 351. 421) vollkommen ersichtlich, daß man FR. MOHR als Erfinder des *Rückflußkühlers* betrachten muß. (Chem.-Ztg. **34**. 853—54. 13/8.) ALEFELD.

Jaroslav Hladik, *Ein zweckmäßiges Verfahren zur Vakuumverdampfung.* Der untere Teil eines exsiccatorähnlichen Gefäßes befindet sich in einem gut regulierbaren Wasserbad, während die obere Glocke zum Teil in Kühlwasser steht, zum Teil berieselt wird, so daß die entstandenen Dämpfe sich an der Innenseite sofort niederschlagen; das Kondensat sammelt sich in einer evakuierbaren, graduierten Flasche an. Der *Apparat* eignet sich auch zur schnellen *Trocknung* von organ. Präparaten u. schwer zu trocknenden Fll., wie Eiweißlsgg., Blut etc. Abbildungen im Original. Zu beziehen von W. J. ROHRBECKS Nachf., Wien I. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 202—3. 15/8.; Biochem. Ztschr. **28**. 29—33. 10/9. Wien.) HÖHN.

P. Barthel und **M. Kleinstück**, *Ein einfacher Rührer.* Der Rührer besteht aus einem Glasrohr, an das ein 4-armiges, hohles Glaskreuz kommunizierend angeschm. ist; bei genügender Tourenzahl wird die Fl. unten herausgeschleudert u. oben Luft, bezw. ein anderes Gas angesaugt. Die Wrkg. läßt sich durch Abschrägen der Kreuzenden und Kupplung mit einem 2., entgegengesetzt laufenden Rührer verstärken. Abbildung im Original. Zu beziehen von E. WIEGAND, Dresden. (Chem.-Ztg. **34**. 848. 11/8. Tharandt. Chem. Inst. der Forstakademie.) HÖHN.

R. Nacken, *Über einen Rührapparat, der die Herstellung der Gleichgewichte in krystallisierenden Schmelzen befördert.* Genügendes Durchrühren erstarrender Schmelzen befördert die Einstellung der Gleichgewichtszustände und macht damit die thermische Analyse zuverlässiger. Der bei R. FUESS, Steglitz-Berlin, erhältliche App. besteht darin, daß ein V-förmig gebogener Rührer aus 2 mm starkem Platindraht (event. auch aus Porzellan) mit einem weiten Rohre rotiert, während sich in letzterem ein doppelt durchbohrtes engeres Rohr befindet, welches unten das Thermoelement so trägt, daß dessen Lötstelle stets an gleicher Stelle in der

Schmelze fixiert ist. An Abkühlungskurven von $2PbO—SiO_2$ wird der Einfluß des Rührens gezeigt. Die Mischung erstarrt wie eine einheitliche Phase, wodurch die Existenz der Verb. Pb_2SiO_4 bestätigt wird. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Schmelztemp. mit Hilfe von Abkühlungskurven bestimmt werden kann auch bei viscosen Stoffen, wenn außer durch Impfen (dasselbe erfolgt durch den Zwischenraum zwischen den beiden Rohren) noch durch kräftiges Rühren für die Einstellung des stabilen Gleichgewichts zwischen Schmelze und Bodenkörper gesorgt wird. Unerläßlich ist intensives Durchrühren der Schmelzen bei der Erstarrung von Mischkrystallen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 454—61. 15/7. Berlin.) ETZOLD.

M. v. Schwarz, *Eine einfache Wage zur Bestimmung der Dichte.* Von einem zweiarmigen, um eine Schneide drehbaren Hebel trägt der eine Arm Schälchen zur Auflage der zu untersuchenden Substanz, der andere dient als Zeiger für die auf einem Kreisbogen aufgetragene Gewichtsskala. Man bestimmt erst im oberen Schälchen das absolute Gewicht, dann im unteren, vollständig in W. getauchten, das Gewicht in letzterem, erhält durch Abzug der zweiten von der ersteren Zahl den Auftrieb (Volumen) und durch Division desselben in das absolute Gewicht die D. Soll die D. von Fll. ermittelt werden, so wird der Senkkörper mit denselben an einen Haken gehängt, welcher sich unten an dem in W. getauchten Schälchen befindet. Eine umfangreiche Tabelle stellt Beststs. des Vfs. mit Angaben aus Lehrbüchern in Vergleich. Die Wage ist bei A. DRESDNER, Merseburg a. S., erhältlich. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 447—54. 15/7.) ETZOLD.

Paul Rudnick, *Eine modifizierte Bürette für Alkalinormallösungen.* Vf. empfiehlt, den eingeschliffenen Bürettenhahn aus Silber anstatt aus Glas herzustellen, da hierdurch das lästige Festkleben des Hahns vermieden wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 971. Aug. Chicago, Ill. Chem. Lab. of ARMOUR and Co.) PINNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Pietro Palladino, *Über das absolute Gewicht der elementaren Stoffe und die Abhängigkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihrem absoluten Gewicht und ihrer Form.* Vgl. C. **1909**. II. 1403. Weitere Spekulationen und Berechnungen auf stereometrischer Grundlage, die sich aber jeder auszugsweisen Wiedergabe entziehen. (Moniteur scient. [4] **24**. II. 489—522. Aug.) W. A. ROTH-Greifsw.

Paul Stoepel, *Chemische Bilder.* Der Vf. wendet sich gegen die „auf recht schwierigem Gebiete" sich bewegenden Thesen von SCHOLTZ (vgl. S. 531). Der Vf. wünscht KEKULÈS Hypothese von der konstanten Wertigkeit wieder mehr Beachtung und weist auf mancherlei Schwierigkeiten in der modernen Chemie hin.

So wie man in der organischen Chemie die rationellen oder konstitutionellen *Formeln* schreibt, sollte man es auch in der anorganischen: $NO_2(OH)$ etc., noch besser $NO_2 \cdot O'—.H$ oder $PO \cdot (O'''—...H)_3$. Kaliumbisulfat ist nicht $K^{\cdot}—HSO_4'$, sondern $SO_2 \cdot (O_2''—..HK)$ zu schreiben. Bei Salzen wären die Säureradikale stets an erste Stelle zu setzen, beim Schreiben u. beim Sprechen. (Apoth.-Ztg. **25**. 641 bis 642. 27/8. Elberfeld.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Dutoit, *Stöchiometrie.* Übersicht über stöchiometrische Arbeiten aus dem Jahre 1909, insbesondere über Best. der At.-Geww., über Molekulartheorie und Kolloide. (Journ. de Chim. physique **8**. 415—26. 25/8. [April.].) LÖB.

J. C. Hubbard, *Physikalische Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische.* Um eine möglichst große Vergleichsbasis zu gewinnen, wurde die *Dichte* und der *Brechungsindex* derjenigen Flüssigkeitspaare bestimmt, für die schon v. ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) die Partial- und Gesamtdampfdrucke gemessen hat. Es sind dies die Gemische *Schwefelkohlenstoff-Methylal*, *Schwefelkohlenstoff-Aceton*, *Chloroform-Aceton*, *Äthyljodid-Äthylacetat*, *Essigsäure-Benzol*, *Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.* Die spezifischen Volumina sind für die Tempp. angegeben, für die v. ZAWIDZKI die Dampfdrucke gemessen hat. Überdies sind die spezifischen Volumina bei 25° und die Brechungsindices bei der gleichen Temp. für die Linien C, D, F und G′ angegeben, so daß die Unterlagen zur Best. des mittleren Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung und der Dispersion vorhanden sind. Aus der Betrachtung der in Tabellen und Kurven niedergelegten Versuchsergebnisse folgt, daß die Abweichungen der spezifischen Volumina von der Additivität mit steigender Temp. an absol. Wert zunimmt. Eine Ausnahme, die aber noch der näheren Unters. bedarf, bilden die Gemische Chloroform-Aceton und Tetrachlorkohlenstoff-Benzol. Bemerkenswert ist, daß auch die Abweichungen der Partial- und Gesamtdampfdrucke von der Additivität mit steigender Temp. in ihren absol. Werten zunimmt. ROSANOFF hat theoretisch die Richtigkeit dieser Beobachtung bewiesen.

Die Abweichungen der Brechung haben im Falle CS_2-Methylal, CS_2-Aceton und CS_2-Bzl. das gleiche und in den anderen Fällen das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Abweichungen des Dampfdruckes und des spezifischen Volumens. Die absol. Werte der Abweichungen zeigen eine Zunahme mit abnehmender Wellenlänge. (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 207—32. 9/8. [März.] Worcester, Mass. CLARK College.) LEIMBACH.

E. Rimbach und **R. Wintgen**, *Über den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper.* Raumerfüllung und Lichtbrechung gel. Körper, deren Brauchbarkeit zum Nachweis von Komplexbildung geprüft werden soll, sind in bemerkenswertem Grade auch vom Lösungsmittel abhängig. Es konnte aber gezeigt werden, daß die Kontraktionen beim Verdünnen konz. Salzlsgg. und die öfters negativen Werte des „scheinbaren Volumens“ des gel. Salzes, ferner die Abweichungen zwischen den Refraktionen der festen und gel. Salze und die Abhängigkeit der Refraktion von der Verdünnung der Lsg. sich hauptsächlich bei der Herst. der Einzellsgg., beim Lösungsakt vollziehen. Lichtbrechung und Raumerfüllung in der Mischung hingegen setzen sich, falls die Einzellsgg. in ihrer Konzentration nicht allzu sehr voneinander abweichen, und weiter noch, beim Mischen Änderungen im Molekularzustand ausgeschlossen sind, praktisch vollständig additiv aus den Werten der Einzellsgg. zusammen.

Zunächst wurden Mischungen von Salzpaaren einwertiger Metalle geprüft, bei denen in den gemischten Lsgg. eine gegenseitige Beeinflussung durch Komplexbildung aller Erfahrung nach ausgeschlossen war: $NaCl + KCl$, $AgNO_3 + LiNO_3$, $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $KCN + KJ$. Die Abweichungen vom additiven Verhalten erreichen hier niemals den Höchstfehler der Verss. Weiter wurden untersucht Salzpaare, welche Doppelsalze bilden: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$. Trotz Verwendung von möglichst konz. Lsgg., um den Zerfall der Alaune zu verhindern, tritt in den von den Vff. beobachteten Eigenschaften eine Doppelsalzbildung nicht zutage. Die Änderungen der Refraktionswerte bleiben weit unter den höchstmöglichen Versuchsfehlern, die Volumänderungen übersteigen ihn in der Kalialaunlsg. ganz unwesentlich. Nur die Brechungsexponenten der gel. Substanz finden sich den für additives Verhalten berechneten Werten gegenüber um einen allerdings sehr kleinen Betrag erhöht. Als Salzpaare, die bei gegenseitiger Einw.

unzweifelhaft auch in der Lsg. beständige Komplexe liefern, kamen zur Unters.: $CdCl_2 + KCN$, $AgNO_3 + KCN$, $HgCl_2 + KCN$, $HgCl_2 + KJ$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + C_4H_6O_6$. Bei dieser Gruppe finden sich unverkennbare, zum Teil recht bedeutende Änderungen in Volumerfüllung und Lichtbrechung.

Da diese Änderungen immerhin noch durch eine beim Mischen der Salzlsgg. eintretende Verschiebung des Dissoziationszustandes der gel. Substanzen hätten erklärt werden können, wurden schließlich noch Verss. mit Säurelsgg. von isohydrischer Konzentration angestellt. Hierzu dienten Lsgg. einerseits von *Molybdänsäuredihydrat*, $MoO_3 \cdot 2H_2O$, andererseits von anorganischen und organischen *Säuren*, von Phosphorsäure, Arsensäure und Jodsäure, welche bekanntlich mit Molybdänsäure Komplexe bilden, und von Chromsäure, ferner von *Essigsäure*, *Glykolsäure*, *Propionsäure*, *Milchsäure*, *Bernsteinsäure*, *Weinsäure*, *Äpfelsäure*, *Citronensäure*, *Phenylessigsäure*, *Mandelsäure*, *Chinasäure*, *Oxalsäure*. Für den Nachweis der Komplexbildung in den anorganischen Säuregemischen scheint die Messung der Volum- und Brechungsverschiebungen nicht hinreichend empfindlich. Bei den organischen SS. zeigen sich zwischen den Oxysäuren und den nicht hydroxylierten SS. hinsichtlich der Volumerfüllung keine Unterschiede, welche allgemeine Schlüsse zulassen. Die Refraktionsänderungen aber bleiben bei den nicht hydroxylierten SS. ohne Ausnahme weit unter den höchstmöglichen Versuchsfehlern, sind also praktisch gleich Null, während bei den Oxysäuren die Abweichungen von der Additivität viel größer sind.

Man kann sagen, daß eine zwischen zwei gel. Substanzen eintretende Komplexbildung sich stets durch eine wesentliche Änderung der spezifischen Refraktion der gel. Substanz anzeigt, durch ein nicht zu übersehendes Abweichen vom additiven Verhalten nach positiver oder negativer Richtung hin. Bei Milchsäure und Äpfelsäure sinkt die Refraktion im Gemisch, bei den fünf anderen Oxysäuren Glykolsäure, Weinsäure, Citronensäure, Chinasäure, Mandelsäure nimmt sie zu. Abgesehen vom Vorzeichen gehen diese Änderungen auch mit den Leitfähigkeitsverschiebungen parallel. (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 233—52. 9/8. [3/6.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)
LEIMBACH.

Wo. Ostwald und **A. Dernoscheck**, *Über die Beziehungen zwischen Adsorption und Giftigkeit.* Nach Erörterung einiger Einwände gegen die Ergebnisse einer früheren Unters. (OSTWALD, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **120**. 19; C. **1907**. II. 1986) werden die theoretischen Grundlagen der Giftigkeits-Adsorptionsformel für die Wrkg. von Salzen untersucht. Es ergibt sich eine Spaltung in zwei Gleichungen, eine von der Gestalt $\frac{1}{T} = K(c-n)^m$ für den Einfluß von Salzüberschüssen, und eine von der Form $\frac{1}{T} = \frac{K}{c^m}$ für die giftige Wrkg. subnormaler Salzlsgg. („Auswaschformel"). In den Formeln bedeutet T Lebenszeit $\left(\frac{1}{T} = \text{Giftigkeit}\right)$, c die Konzentration, n die normalerweise in den Geweben adsorbierte Salzmenge; K und m sind Konstanten. — An der Hand früherer Messungen an Gammarus u. neuerer an Daphnia magna wird die große Überlegenheit der neuen erweiterten Giftigkeits-Adsorptionsformel über die einfache Exponentialgleichung erwiesen. Auch eine empirische Giftigkeitsformel von E. WARREN erweist sich als ein Spezialfall der neuen Gleichung. — Auf Grund der neueren Unterss. über Adsorption in Gemischen wird eine kolloidchemische Theorie des LOEBschen Prinzips der antagonistischen Salzwrkgg. auf Organismen entwickelt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 297—307. Mai. Leipzig. Zoolog. Inst.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Notiz über einige Faktoren, welche die Bestandteile von Öl-Wasser-Emulsionen bestimmen.* Schüttelt man gleiche Mengen von schwach alkal. W. und Olivenöl gründlich durch, so entsteht eine stabile Emulsion, in der das Olivenöl die innere, das W. die äußere Phase bildet, d. h. das Olivenöl ist in Form kugeliger Tröpfchen in dem W. suspendiert. Benutzt man weniger W., so entsteht eine Emulsion von Öl in W. so lange, bis das Verhältnis von W. zu Öl einen bestimmten kritischen Wert erreicht hat; alsdann ändert sich der Charakter der Emulsion, und aus der viscosen, rahmartig weißen Emulsion von Öl in W. wird eine leichtfl., gelbe Emulsion von W. in Öl. Es wurde nun der Einfluß der Alkalinität des W. auf den Wert des genannten kritischen Grenzverhältnisses untersucht, und zwar geschah die Unters. sowohl mit Hilfe des Mikroskops wie auch durch makroskopische Beobachtung der Emulsionen nach Zusatz des in Olivenöl l. und in W. unl. Farbstoffs Sudan III. Als kritischer Grenzwert ergab sich, wenn die Konzentration der NaOH $^5/_{100}$-n. war (d. h. wenn in 1 l der sowohl aus Öl wie aus W. bestehenden Fl. 0,05 Mole NaOH zugegen waren), 0,105 (aus den Mengenverhältnissen in ccm berechnet); bei der Konzentration $^1/_{100}$-n. war der Grenzwert 0,081, bei $^1/_{200}$-n. gleichfalls 0,081, bei $^1/_{400}$-n. 0,156, bei $^1/_{600}$-n. wiederum 0,156. War die Konzentration der NaOH in der Fl. $^1/_{800}$-n. oder schwächer, so konnte eine stabile Emulsion von Öl in W. nicht mehr erhalten werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 7—10. Juli. University of California.) HENLE.

Spencer Umfreville Pickering, *Über Emulsionen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 2001; C. **1908**. I. 601.) Obwohl eine hohe Viscosität u. eine geringe Oberflächenspannung einer Fl. die Emulgierung von Öl in derselben erleichtern mögen, so kann doch eine Emulgierung auch in einer Fl. zustande kommen, die keine dieser Eigenschaften aufweist. Die einzige oder doch hauptsächliche Ursache der Emulgierung scheint die Ggw. kleiner Partikel einer im Emulgierungsmittel unl. Substanz zu sein, welche die Öltröpfchen mit einer Haut umgeben, die sie an der Vereinigung hindert. Damit solche Partikel die Fähigkeit haben, Emulsionen zu bilden, dürfen sie nur eine geringe Tendenz zur Vereinigung miteinander zeigen, müssen leichter von dem Lösungsmittel als von Öl benetzt werden und dürfen nicht krystallinisch sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 11 bis 16. Juli.) HENLE.

M. W. Beijerinck, *Über Emulsionsbildung bei der Vermischung wässeriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. Abt. II. 698; C. **97**. I. 283.) Gießt man eine 10%ig. Gelatinelsg. mit einer 2%ig. Agarlsg. zusammen, so gelingt es nicht, diese Lsgg. zu vermischen, sondern die Lsg., von welcher die geringere Menge verwandt wurde, bildet kleine, mkr. nachweisbare Tröpfchen, die in der zweiten Lsg. schweben. Beim Erstarren wird dieser Zustand fixiert. Die gleiche Erscheinung läßt sich beim Schütteln einer 10%ig. Lsg. von l. Stärke mit 10%ig. Gelatinelsg. beobachten. Beim Erstarren der Emulsionen ist von einer Verschmelzung kleiner Tröpfchen zu größeren nichts zu sehen; grobe u. feine Emulsionen erstarren bei gleichen Tempp. ohne bemerkbare Strukturveränderung. Durch Erhitzen von trockener Gelatine mit einer Agarlsg. läßt sich eine gleichmäßige Emulsion nicht erhalten. — Gießt man in eine Glasschale eine dünne Schicht einer 20%ig. Gelatinelsg., läßt erstarren, schneidet aus der Platte ein Stück Gelatine heraus, gießt in das resultierende Loch eine 2%ig. Gelatinelsg. und läßt wieder erstarren, so erhält man eine Platte, in welcher die konzentriertere Gelatine der verdünnteren W. entzieht; es entsteht ein Wall in der 20%ig. und eine Einsenkung in der 2%ig. Gelatine, bis Quellungsgleichgewicht herrscht. Eine weitere Eigentümlichkeit besteht darin, daß die anfangs isotropen

Gelatinen verschiedener Konzentration beide doppelbrechend geworden sind, und zwar so, daß die eine sich gegen polarisiertes Licht positiv, die andere negativ verhält. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 16—20. Juli. Delft.) HENLE.

E. Gehrcke, *Strahlen positiver Elektrizität.* Der Vortragende demonstriert zunächst eine Reihe von Vakuumröhren, die die Erscheinung der *Anoden*strahlen zeigen. Anschließend bespricht er die Bedeutung dieser Erscheinungen für unsere Erkenntnis der Sonne. Durch Abschleuderung von negativen Elektronen (Koronastrahlen) erhält die Sonne wahrscheinlich eine positive Ladung und kann Anodenstrahlen aussenden, die uns vielleicht als Protuberanzen erscheinen. Tatsächlich beobachtet man im Spektrum der Protuberanzen die Linien solcher Elemente, welche leicht Anodenstrahlen aussenden. Die Sonnenflecken sind demnach als Stellen negativer Elektrizität, als lokale Kathoden, aufzufassen. Wahrscheinlich gelten ähnliche Betrachtungen auch für die Fixsterne. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 581 bis 583. 1/8.; Physikal. Ztschr. **11**. 731—32. 15/8. [6/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Gießen-Charlottenburg.) SACKUR.

Alfred Coehn, *Elektroosmotische Untersuchungen. Über das Ladungsgesetz für Dielektrika, den Einfluß von Elektrolyten und den Mechanismus der Elektroosmose.* Der erste Teil der Abhandlung ist bereits früher referiert worden (Ann. der Physik [4] **30**. 777; C. **1910**. I. 498). Die früher gefundene Gesetzmäßigkeit versagt bei stärkerem Elektrolytzusatz, obwohl auch dann noch eine elektroosmotische Überführung in Capillaren stattfindet. Bei den diesbezüglichen Verss. wurde die Capillare durch eine PUKALLsche Zelle oder durch geeignete Platten ersetzt. Das Versuchsgefäß, das die Elektroden und zwischen ihnen das Diaphragma enthielt, war vollständig mit Fl. gefüllt und endete an beiden Seiten in je eine Capillare, aus der die durch das Diaphragma transportierte Fl. austropfte. Es ergab sich, daß sich Lsgg. von Schwefelsäure und Kalilauge in allen Konzentrationen ebenso wie reines W. positiv aufluden, während bei Lsgg. von Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure schon bei geringen Konzentrationen ein Vorzeichenwechsel eintrat. Sulfate und Nitrate der Alkalien laden sich stets positiv, Nitrate der Schwermetalle in konz. Lsgg. negativ.

Nach HELMHOLTZ ist für die Elektroosmose die innere Reibung in der Capillare, nach LAMB die äußere Reibung maßgebend. Verss. in dem früher beschriebenen App. mit verschieden weiten Röhren und verschiedenen Fll. zeigten, daß die Zeit, innerhalb welcher sich die maximale Steighöhe einstellt, der inneren Reibung proportional ist. Außerdem ist die Steigzeit, wie es das POISEUILLEsche Gesetz verlangt, von der vierten Potenz des Capillarenradius abhängig, wodurch die HELMHOLTZsche Ansicht experimentell bewiesen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 586 bis 591. 1/8. [6/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Gießen-Göttingen.) SACKUR.

G. Grube, *Zur Theorie der Sauerstoffelektrode. Das elektromotorische Verhalten der Platinoxyde.* Verschiedene Platinoxyde wurden rein dargestellt, in Taschen aus durchlochtem Platinblech gepreßt u. ihre EMK. in 2 n. H_2SO_4 gegen die Mercurosulfatelektrode gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Oxyd	ε_h	Oxyd	ε_h
PtO_3	+1,5 Volt	$PtO_2 \cdot 2H_2O$	1,04 Volt
$PtO_2 \cdot 4H_2O$	1,06 „	PtO	ca. 0,9 „

Ferner wurde die Entladung anodisch polarisierter, platinierter Pt-Elektroden in schwefelsaurer Lsg. gegen eine Bleielektrode verfolgt. Das Potential dieser Elektrode fällt stetig, ohne Haltepunkte von 1,5—1,05 Volt. Genau den gleichen

Verlauf der Entladungskurve erhält man, wenn man die anodisch polarisierte Pt-Elektrode durch eine Elektrode ersetzt, auf welcher PtO_3 niedergeschlagen ist. Dadurch wird äußerst wahrscheinlich gemacht, daß diese Verb. bei der anodischen Behandlung von Pt entsteht und diesem seine elektromotorische Wirksamkeit gibt. Bei der Entladung zersetzt sich das *Trioxyd* allmählich in *Dioxyd* und *Oxydul*, die stetig ineinander übergehende feste Lsgg. bilden. Wasserstoffperoxyd beschleunigt die Selbstentladung des Tri- und Dioxyds, besonders in konzentrierteren Lsgg. Da man durch anodische Polarisation von Pt-Elektroden bis zu Spannungen oberhalb 2 Volt gelangen kann, so scheint hierbei noch ein höheres Oxyd, vielleicht PtO_4, zu entstehen. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 621—32. 1/8. [1/6.] Dresden. Lab. für Elektrochem. und Physik. Chemie. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Franz Fischer und **Karl Thiele**, *Über das Bleicoulombmeter.* 1. Mitteilung. Die Herstellung und das Verhalten einiger komplexer Flußsäuren und ihre Verwendbarkeit für das Bleicoulombmeter. *Borfluorwasserstoffsäure.* Man trägt in 40—50%ig. HF unter Eiskühlung (die Wärmeentw. kann so stark werden, daß der Paraffinüberzug des Gefäßes schmilzt), etwas mehr als die berechnete Menge Borsäure, setzt zu der Rohsäure ($D.^{15}$ 1,302; enthält organische Substanz, As, Fe, Ca, Na in Spuren, beträchtlichere Mengen H_2SO_4, Kieselfluorwasserstoffsäure, event. überschüssige HF $PbCO_3$, fällt nach dem Filtrien das überschüssige Pb mit H_2S, filtriert wieder und leitet Luft zur Entfernung des überschüssigen H_2S durch. Für die Herst. einer Lsg. von *borfluorwasserstoffsaurem Blei* fällt man die Rohsäure zunächst mit etwas $PbCO_3$ aus u. ueutralisiert nach dem Filtrieren mit $PbCO_3$ (Kongorot als Indicator). In der Nähe des Neutralpunktes scheiden sich basische Salze ab. Krystallisiertes *Bleiborfluorid* (sehr zerfließlich, verwittert beim Trocknen, zers. sich beim Lösen in W. unter B. von basischem Salz) erhält mon beim Abkühlen konz. Lsgg. auf 0°, beim Einengen in Pt-Schale über freier Flamme oder im P_2O_5-Exsiccator; A. fällt ein basisches, stark hgroskopisches, anscheinend nicht einheitliches (enthielt auch organische Substanz) Bleisalz. — In ähnlicher Weise stellten Vff. noch eine Reihe anderer *komplexer Fluorwasserstoffsäuren* nebst ihren Bleisalzen in wss. Lsgg. her. Die Prüfung ihrer Verwendbarkeit im Bleicoulombmeter ergab nur die Brauchbarkeit der Bleibor- und Bleisiliciumfluoridlsgg. (eventuell auch der Bleizirkon- und Bleizinnfluoridlsgg.).

Aluminiumfluorwasserstoffsäure. Al_2O_3 löst sich sehr langsam, $Al(OH)_3$ leicht und unter Wärmeentw. in HF. Bei längerem Stehen an der Luft scheiden sowohl die Lsg. der S. als die des Bleisalzes weiße Stoffe aus. Bei der Elektrolyse der Bleilsg. scheidet sich Pb teils fest, teils lose (H_2-Entw.) ab. — Ll. Bleithalliumfluorverbb. konnten weder mit Thallo-, noch Thallifluorid erhalten werden. — *Siliciumfluorwasserstoffsäure.* Die Wärmetönung beim Auflösen von SiO_2 ist stärker als beim Auflösen von Borsäure. Beim Neutralisieren mit $PbCO_3$ fallen in der Nähe des Neutralpunktes basische Salze aus. Die Bleilsg. scheidet beim Stehen SiO_2 ab; A. fällt basische Salze. — *Titanfluorwasserstoffsäure.* Die wss. Lsg. greift Glas nur wenig an und gibt mit neutralem H_2O_2, gelbem Blutlaugensalz, $AgNO_3$ keine Rk.; Kaliumsalze geben sofort einen weißen, irisierenden Nd.; konz. H_2SO_4 zers. unter HF-Entw. Bei der Elektrolyse des Bleisalzes wird ein Teil des Ti reduziert. — *Zirkonfluorwasserstoffsäure.* Zirkonhydrat löst sich in HF unter ziemlicher Wärmeentw.; bei vorsichtigem Zusatz krystallisiert aus der Lsg., namentlich beim Reiben an der Wand der Pt-Schale, eine große Menge eines weißen Salzes (wahrscheinlich saures Zirkonfluorid; in HF swl., in W. ll.) aus. Durch fortgesetzte Neutralisation mit $PbCO_3$ wird schließlich alles Zr und Pb gefällt.

Zinnfluorwasserstoffsäure. Stannofluorid läßt sich leicht durch Lösen von Stannosulfid in HF herstellen. H_2S fällt alles Sn als Stannosulfid wieder aus. Bei der

Elektrolyse der Bleistannofluoridlsg. scheidet sich Sn an der Kathode mit aus. — SnO_2 löst sich selbst beim Kochen nur wenig, Stannisulfid leicht in HF. H_2S, $AgNO_3$ geben mit *Stannifluorwasserstoffsäure* keinen, K-Salze einen weißen, opalisierenden Nd.; konz. H_2SO_4 zers. unter HF-Entw. Die Bleisalzlsg. scheidet bei der Elektrolyse Pb, frei von Sn, ab. Bei der Elektrolyse der S. zwischen Sn-Elektroden bildet sich das *Stannosalz der Stannifluorwasserstoffsäure.*

Ceriumfluorwasserstoffsäure. Cerofluorid (durch Fällen von Ceronitrat mit HF) ist in W. u. HF unl. Die Lsg. von Cerihydroxyd in HF zers. sich langsam unter Gasentw. und B. von Cerofluorid, macht aus KJ-Lsg. Jod frei. — *Bleifluorwasserstoffsäure. Plumbofluorid* ist in HF unl.; PbO_2 oder Mennige lösen sich nur wenig, besser frisch (aus Bleitetracetat durch W.) gefälltes PbO_2 in HF. Am leichtesten läßt sich *Plumbifluorwasserstoffsäure* nach BRAUNER herstellen. Die Lsg. der S. und ihres Bleisalzes zers. sich an der Luft unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd. Die S. löst etwas $PbCO_3$; das gel. Pb wird durch HF-Zusatz gefällt. — Mit N u. P konnten keine komplexen Flußsäuren hergestellten werden. — *Vanadinfluorwasserstoffsäure.* Vanadinsäure löst sich in HF. Die blaugrüne Lsg. nimmt aber nur wenig Pb auf. — *Arsenfluorwasserstoffsäure.* As_2S_3 löst sich schwer, erst bei anhaltendem Kochen, leichter As_2S_5 in HF; beide Sulfide werden aus der Lsg. durch H_2S wieder gefällt. Die Lsg. von As^{III} löste nur wenig, die von As^{V} ziemlich reichlich Pb. Bei der Elektrolyse schied sich mit dem Pb auch As aus.

Antimonfluorwasserstoffsäure. Sb verhält sich ebenso wie As. *Trennung von Antimon und Zinn*: Man oxydiert das Gemisch, fällt mit H_2S, löst in HF u. fällt Sb mit H_2S; das Filtrat wird mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, der Rückstand in W. aufgenommen und Sn mit H_2S gefällt. Auch kann man (weniger gut) das Gemisch der Sulfide mit einer salzsauren Lsg. von Ammoniumflorid behandeln; Sn geht in Lsg., Sb_2S_5 bleibt zurück. — *Wismutfluorwasserstoffsäure. Wismuttrifluorid* fällt aus Wismutsalzlsgg. durch HF, löst sich aber merklich in überschüssiger HF; diese Lsg. nimmt aber nur wenig Pb auf. Bei der Einw. von HF auf *Wismutsäure* bildet sich bei Zimmertemp. bald BiF_3. Bei —10° scheint sich eine Lsg. der Wismutsäure zu bilden, welche Pb aufnimmt, sich aber bei Zimmertemp. zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 302—16. 7/7. [24/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Franz Fischer, Karl Thiele und **Edward B. Maxted**, *Über das Bleicoulombmeter.* 2. Mitteilung. Allgemeines über das Bleicoulombmeter. Das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsaurem und mit kieselfluorwasserstoffsaurem Blei. Über den Kolloidzusatz beim Bleicoulombmeter. Für das Bleicoulombmeter benutzten Vff. als Anoden Platten aus reinem Weichblei (Firma JUNG & LINDIG, Freiberg in Sachsen), als Kathoden Pt-Bleche. Das abgeschiedene Blei wurde direkt gewogen (man bringt die Kathode nach Beendigung des Vers. rasch erst in fließendes Brunnenwasser, dann in destilliertes W., darauf in A. und trocknet im Vakuum über $CaCl_2$). — *Titrimetrische Bestimmung des Bleis* im Elektrolyten: Man versetzt eine abgemessene Menge der Lsg. in einem Meßkolben mit einem bekannten Volumen $^1/_{10}$-n. CrO_3-Lsg. im Überschuß, füllt mit W. bis zur Marke auf, filtriert vom $PbCrO_4$ ab und bestimmt den CrO_3-Überschuß titrimetrisch mit Thiosulfat und KJ. Bei p-phenolsulfosaurem Blei ist diese Methode nicht anwendbar wegen der oxydierenden Wrkg. von CrO_3 auf die S.

Als Elektrolyten dienten Lsgg. von Blei in Borfluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, resp. p-Phenolsulfosäure. Zuviel freie S. führt bei höheren Stromdichten leicht zur H_2-Abscheidung u. damit zur Schwammbildung; zu wenig S. begünstigt die Krystallisation des Pb. Um bei höheren Stromdichten noch gut wägbare Pb-Abscheidungen zu erhalten, muß die Bleikonzentration annähernd pro-

portional der Stromstärke erhöht werden. Erniedrigung der Temp. wirkt auf die Pb-Abscheidung ungünstig (H_2-Entw. u. Schwammbildung), Erhöhung günstig ein. Günstigste Konzentrationen: 150 g Pb und 150 g freie Borfluorwasserstoffsäure im Liter (arbeitet genau bei 0,14—14,0 Amp./qdm); 150 g Pb und ca. 150 g freie Kieselfluorwasserstoffsäure (0,14—11,0 Amp./qdm); 85 g Pb und ca. 85 g p-Phenolsulfosäure (0,14—4,9 Amp./qdm). Ein Kolloidzusatz von 0,1—1 g im Liter (Gelatine, Agar-Agar) beeinflußt die Genauigkeit nicht, verhindert aber die Krystallisation des Pb. Das beste Bleicoulombmeter ist das mit Borfluorblei, welches auch dem Kupfercoulombmeter überlegen ist. Das Pb muß auf Pt niedergeschlagen werden; beim Niederschlagen auf verbleitem Pt entstehen geringe Gewichtsverluste (0,1%; infolge oberflächlicher Oxydation des Pb). (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 339—56. 7/7. [24/5.] Berlin.) GROSCHUFF.

O. M. Corbino, *Über das Majoranaphänomen in oszillatorischen Feldern und die von der Brownschen Bewegung herrührende, der Orientierung entgegenwirkende Kraft.* Im ersten Teil mit der S. 534 referierten Arbeit identisch. COTTON und MOUTON haben (Ann. Chim. et Phys. [8] **11**. 145; C. **1907**. II. 1478) die Vermutung aufgestellt, daß die Kraft, die sich der magnetischen Orientierung der Teilchen widersetzt, ihren Sitz in deren lebhafter BROWNscher Bewegung habe, u. daß die größeren Teilchen mit positiver Doppelbrechung bereits mikroskopische Dimensionen haben. Eine mathematische Diskussion zeigt, daß alsdann ein weit stärkeres Nachsinken auftreten würde (ca. $^1/_{40}$ Sekunde statt $<^1/_{20000}$). Wahrscheinlich sind auch die größten positiven Teilchen fast an der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit gelegen, oder, was aber unwahrscheinlicher ist, es spielt außer der quasielastischen Kraft, die von der BROWNschen Bewegung herrührt, noch eine andere der Orientierung entgegenwirkende Kraft mit. (Physikal. Ztschr. **11**. 756 bis 761. 1/9. [6/8.] Rom. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Über die Bewegungsrichtung eines Elektrons, das aus einem Atom durch ultraviolettes Licht ausgestoßen wird.* (Vgl. folg. Ref.) Wenn *ultraviolettes* Licht von Materie absorbiert wird, wird die absorbierte Energie zum Teil dazu verwendet, *Kathodenstrahlen* kleiner Geschwindigkeit zu erzeugen. Das der Absorption der Energie entsprechende Moment erscheint in diesem Falle wahrscheinlich teilweise in Form sich bewegender *Elektronen.* Man kann daher erwarten, daß diese Kathodenstrahlen eine Geschwindigkeitskomponente in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes besitzen. Die Möglichkeit eines derartigen Effektes erscheint umso annehmbarer, als ähnliche Erscheinungen mit sekundären Kathodenstrahlen aus Substanzen, die γ- u. X-Strahlen ausgesetzt waren, beobachtet worden sind. Die Experimente, die der Vf. in dieser Richtung angestellt hat (genaueres im Original!), zeigen, daß die unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht ausgesandten Elektronen tatsächlich eine Bewegungskomponente in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes besitzen. Dieses Resultat spricht zugunsten der Theorie, daß freie Elektronen in der Sonnenatmosphäre oder in der Atmosphäre eines anderen glühenden Himmelskörpers durch das Licht des Körpers in den Weltenraum getrieben werden. Diese Elektronenströme werden zur Erklärung verschiedener Himmelsphänomene (Aurora, Kometenschweife etc.) herangezogen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **84**. 92—99. 8/7. [2/6.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.) BUGGE.

R. D. Kleeman, *Die Gesamtionisation, welche in verschiedenen Gasen von durch X-Strahlen hervorgerufenen Kathodenstrahlen erzeugt wird.* (Vgl. S. 70 und vorsteh. Referat.) Um die Beziehungen zwischen Ionisation u. Absorption aufzuklären, hat der Vf. Messungen der totalen von *Kathodenstrahlen* erzeugten *Ionisation* ausgeführt.

Für Gase mit Molekülen, deren Atome leichter als Sauerstoff sind, ergab sich die Gesamtionisation als praktisch unabhängig vom Druck. Bei Gasen mit Atomen schwerer als Sauerstoff nahm die Gesamtionisation mit dem Druck zu. Das als Radiator dienende Gold strahlt außer den Kathodenstrahlen noch weiche X-Strahlen aus, so daß zu der konstanten Ionisation durch Kathodenstrahlen ein dem Druck proportionaler Ionisationsbetrag hinzukommt. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen Ionisation und Druck wiedergibt, fällt in einer Weise, die von dem Betrag der Absorption der X-Strahlen in dem Gase abhängt. In der folgenden Tabelle enthält die erste Kolumne die totalen Ionisationsbeträge durch Kathodenstrahlen, die zweite, zum Vergleich, die von einem α-Teilchen erzeugten Ionisationen:

Luft	1,00	1,00	Äthylchlorid . . .	1,33	1,32
Kohlensäure . . .	1,08	1,08	Chloroform . . .	1,34	1,29
Äthyläther	1,23	1,32	Äthylbromid . .	wahrscheinlich	
Pentan	1,31	1,35	Methyljodid . .	zwischen 1 u. 2	
Benzol	1,20	1,29			

Offenbar ist also die Energie, die nötig ist, um ein Atom zu ionisieren, für α-Teilchen ebenso groß wie für Kathodenstrahlen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **84**. 16—24. 9/6. [2/6.*].) BUGGE.

A. Moser und **N. Isgarischew**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung.* Die stille elektrische Entladung führt ebenso wie das Licht zu stationären Gasgleichgewichten. Die Vff. haben eine Reihe dieser Zustände in ihrer Abhängigkeit von den elektrischen Bedingungen in einem geschlossenen SIEMENSschen Ozonrohr untersucht und den Betrag der Rk. aus der Druckänderung berechnet. Die Spaltung des *Kohlendioxyds* führt zu einem gut meßbaren Gleichgewicht, das sich an beiden Seiten einstellt. Erhöhung der Spannung und Stromstärke vermehren die Spaltung, Temperaturerhöhung und Vergrößerung der Wandabstände vermindern sie. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes konnte nicht geprüft werden, weil bei Überschuß einer der Spaltungsstücke Nebenrkk. eintraten (z. B. Ozonbildung). Der Zusatz des die Lichtrkk. katalysierenden Chlors rief eine starke Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Nur etwa 1—6% der aufgewendeten elektrischen Energie werden zur chemischen Arbeit ausgenutzt. Die zur Spaltung der Kohlensäure aufgewendete Elektrizitätsmenge ist viel kleiner, als sie das FARADAYschs Gesetz verlangen würde. — *Schweflige Säure u. Sauerstoff* vereinigen sich im Ozonisator quantitativ zu *Schwefeltrioxyd*, letzteres verwandelt sich unter Schwefelabscheidung in einen superoxydartigen Stoff, wahrscheinlich S_2O_7. — *Chlorwasserstoff* und *Sauerstoff* reagieren bis zu 95% im Sinne des Deaconprozesses; je nach den Bedingungen wurden 10—13 g Cl_2 pro Kilowattstunde erhalten.

Die Wirkung der elektrischen Entladung ist wahrscheinlich keine photochemische, sondern eine spezifisch elektrische (Ionenstoß). (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 613—20. 1/8. [17/4.] Moskau. Lab. f. analytische und organische Chemie der Univ., u. Karlsruhe. Physikal.-chem. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Ch. Maurain, *Änderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens in schwachen Magnetfeldern mit der Temperatur. Anhysteretische Magnetisierung bei höherer Temperatur.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 353—89. — C. **1910**. I. 1948.) BUGGE.

E. Comanducci, *Einfluß der dunklen elektrischen Entladung auf einige Gemische von Gasen und Dämpfen.* (Gazz. chim. ital. **40**. I. 600—2. — C. **1909**. I. 1530.) ROTH-Cöthen.

Icilio Guareschi, *Daniele Bernoulli und Amedeo Avogadro und die kinetische Gastheorie.* Vielfach wird BERNOULLI als der Schöpfer unserer modernen Anschauungen über die Konstitution der Gase bezeichnet, was irrig ist, da sie allein von AVOGADRO stammen. Von BERNOULLI stammen die ersten Ideen einer kinetischen Gastheorie, aus der man AVOGADROS Anschauungen ebenfalls herleiten kann. AVOGADRO hat sie aber früher auf ganz anderer (experimenteller) Grundlage abgeleitet. Der Vf. stellt verschiedene Fehler in größeren Lehrbüchern richtig und weist darauf hin, daß AVOGADROS Anschauungen durch die neueren Forschungen einen hohen Grad von Sicherheit gefunden haben, seit man auf den verschiedensten Wegen die Zahl der in 1 ccm Gas enthaltenen Atome hat berechnen können und stets zu denselben Zahlen gelangt ist: AVOGADROS Molekeln sind reale Größen. (Atti d. R. Accad. d. Scienze di Torino **45**. 24 S. 15/5. Sep. v. Vf.) W. A. ROTH-Greifsw.

K. v. Wesendonk, *Über Thermodynamik photochemischer Vorgänge.* Entgegen WARBURG (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 654; C. **1910**. I. 322) nimmt der Vf. an, daß der photochemisch veränderte Zustand nicht immer auch durch Temperaturerhöhung zu erreichen ist. Der größere Rest der Arbeit ist rein theoretisch-physikalisch. (Physikal. Ztschr. **11**. 761—63. 1/9. [25/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

H. W. Schmidt, *β-Strahlung und Atomgewicht.* (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 606—10. 1/8. [6/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Gießen. — C. **1910**. I. 1676.) SACKUR.

G. Urbain, *Die Phosphorescenz und ihre Gesetze.* Kurzer zusammenfassender Bericht über das Wesen und die Formen der Phosphorescenz mit besonderer Berücksichtigung der Phosphorescenzspektren der seltenen Erden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. Heft 14. I—XIII. 20/7. Vortrag v. d. Soc. chim. de France am 18. Juni 1910.) DÜSTERBEHN.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Untersuchung und Anwendung von Viertelwellenglimmerplatten und von Halbschaltenapparaten für verschiedene monochromatische Strahlungen.* Bemerkung zu der Abhandlung: *Über die magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten etc.* vgl. S. 856. Die Vff. berichten über die Korrektion, die nötig ist, wenn die angewandte Viertelwellenglimmerplatte nicht genau einer Viertelwellenlänge entspricht. Ferner wird ein *Halbschattenanalysator* für verschiedene Gegenden des Spektrums besprochen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 275 bis 283. Juni.) BUGGE.

O. Reichenheim, *Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen* (nach gemeinsamen Versuchen mit **E. Gehrcke**). Nach den Unterss. von W. WIEN und J. J. THOMSON treten in Wasserstoffkanalstrahlen zwei verschiedene geladene Teilchen auf, deren e/m H-Atomen u. H_2-Molekeln entspricht. In Helium tritt eine dritte Strahlenart auf, die dem geladenen He-Atom entspricht, u. in Sauerstoff scheinen Strahlen von größerer M. vorhanden zu sein. Diese Beobachtungen werden von den Vff. mit verbesserter Versuchsanordnung bestätigt. Durch Verringerung der Entfernung des Fluorescenzschirms von der Kathode gelang es, im magnetischen Spektrum der Kanalstrahlen bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserdampf einen vierten Fleck zu erhalten, der zweifellos von positiv geladenen Sauerstoffatomen erzeugt wird. In Argon u. Stickstoff konnten nur die beiden Wasserstoffstrahlen mit Sicherheit festgestellt werden. Diese beiden Strahlen müssen, falls sie durch eine und dieselbe Ursache entstehen, Geschwindigkeiten besitzen, die sich wie 1 zu $\sqrt{2}$ verhalten. Dies wird durch die Verss. von STARK und STEUBING

bestätigt. (Ann. der Physik [4] **28**. 974; C. **1909**. I. 1532.) Die Frage, ob das Licht der Kanalstrahlen durch neutrale oder geladene Teilchen ausgesendet wird, wird hierdurch nicht entschieden. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 583—85. 1/8; Physikal. Ztschr. **11**. 732—34. [6/5.*] 15/8. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Gießen-Charlottenburg.) SACKUR.

H. C. Jones und **W. W. Strong**, *Absorptionsspektren von Lösungen; Möglichkeit einer Methode zur Bestimmung der Gegenwart von Zwischenkörpern in chemischen Reaktionen.* (Journ. de Chim. physique **8**. 131—34. 5/6. — C. **1910**. I. 2058.) LEIMBACH.

O. Schumm, *I. Ein neues Gitterspektroskop und ein Gitterspektrograph mit variabler Dispersion zu Untersuchungen über Absorptionsspektra. II. Über die Messung und Bestimmung der Absorptionsspektra.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 73; C. **1910**. I. 1203.) Der symmetrische Mikrometerspalt, mit dem ein in Schlittenführung seitwärts verschiebbarer HÜFNERsche Rhombus vereinigt ist, dient gleichzeitig mit dem zur Aufnahme des Gitters bestimmten Metallrahmen als Träger für das Kollimatorrohr. Dieses ist auswechselbar. Die Verlängerungsstücke des Fernrohrstutzens drehen sich um Zapfen, deren Lager im Gitterrahmen liegen. Die Achse ist demnach horizontal, das Spektrum liegt vertikal. Man kann mit u. ohne HÜFNERschen Rhombus beobachten. Je nach Bedarf werden Gitter von ca. 3600, 7200 oder 14400 Furchen eingesetzt. Bei Benutzung des Okulars von 25 mm Brennweite zeigt der richtig justierte App. nicht nur die Na-Linie und die Linie *D*, sondern auch die Linie *E* des Sonnenspektrums doppelt. Die Eichung der Meßschraube erfolgt wie bei anderen Präzisionssprektroskopen. Um den App. in einen Gitterspektrographen umzuwandeln, zieht man das Beobachtungsfernrohr aus dem Stutzen, setzt die Spektralcamera ein, klemmt fest u. schraubt vorn am App. die kleine optische Bank an. — Die Erörterung über Verwendbarkeit des App. sowie über die Messung und Best. der Absorptionsspektra muß im Original nachgelesen werden. Angefertigt wird der App. von der optischen Werkstätte von A. KRÜSS, Hamburg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 287—304. 13/6. [19/4.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allgem. Krankenhauses.) BUGGE.

J. Guadet, *Über eine Methode der Beobachtung und der Untersuchung des Zeemaneffektes.* Die vom Vf. beschriebene Methode, die sich auszugsweiser Wiedergabe entzieht, ist besonders geeignet für Magnetfelder von der Größenordnung von Tausend Gauß. (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 283—88. Juni.) BUGGE.

L. Rispail, *Neue Bestimmung des mechanischen Äquivalents der Calorie.* Der Vf. fand: $J = 4{,}1851 \cdot 10^7$ Erg. (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 417—32. Juli.) BUGGE.

Georges Baume, *Chemische Mechanik, Thermochemie, Photochemie, Radiochemie.* Vf. schildert den Fortschritt der genannten Gebiete im Jahre 1909. (Journ. de Chim. physique **8**. 426—45. 25/8. [März.].) LÖB.

Ed. W. Washburn, *Ein einfaches System thermodynamischer Chemie, gegründet auf eine Modifikation der Carnotschen Methode.* (Journ. de Chim. physique **8**. 358 bis 414; Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 385—427. 9/9. [14/4.] — C. **1910**. I. 2047; II. 617.) LÖB.

A. Berthoud, *Über die Unmöglichkeit, einen festen Körper zu überhitzen.* Die Ursache, welche beim Gefrieren, bei der Verdampfung etc. sich der Zustandsänderung entgegenstellt, nämlich der Anstieg der Oberflächenenergie bei Beginn der Umwandlung, existiert nicht beim Schmelzen. Deshalb ist im Einklang mit

den Erfahrungen eine Überhitzung des festen Körpers, ohne daß er schmilzt, auch theoretisch nicht möglich. (Journ. de Chim. physique **8**. 337—39. 25/8. [Juni.] Neuchâtel. Chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

W. P. Jorissen, *Die Hydratationswärme. III.* (Vgl. Chemisch Weekblad **7**. 180; C. **1910**. I. 1410.) Am Beispiel des Zink-, Mangan-, Magnesiumsulfats, Natriumphosphats, Natriumcarbonats, Strontiumchlorids, deren Lösungs- und Hydratationswärme bereits THOMSEN (Thermochem. Unterss. III. [1883]) bestimmt hat, wird gezeigt, wie man aus der Lösungswärme eines einfachen Gemisches auf die Anwesenheit bestimmter Hydrate schließen kann. (Chemisch Weekblad **7**. 761—68. 27/8. [Juni.] Leiden. Anorgan.-chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

M. Moulin, *Über die Anwendung der Abkühlungskurven für die Bestimmung des kryoskopischen Punktes einer Lösung.* Um die bekannten Übelstände kryoskopischer Beststt. zu vermeiden, schlägt Vf. folgendes Verf. vor, dessen Berechtigung er theoretisch begründet. Unter Wahl einer Kältemischung von möglichst gleichmäßiger Temp., die etwa 10° unter dem Erstarrungspunkt der Lsg. liegen soll, wird die Abkühlungskurve mit der Zeit als Abszisse und der Temp. als Ordinate festgestellt. Die Kurve verläuft steil abfallend und geradlinig bis zur Aufhebung der Unterkühlung, steigt dann nahezu senkrecht bis zum Maximum, um dann mit fast rechtwinkligem Knick geradlinig ganz langsam sich der Abszissenachse zu nähern. Verlängert man diesen letzten Teil der Kurve geradlinig bis zum Schnittpunkt mit dem ersten steil abfallenden Teil der Kurve, so stellt dieser Schnittpunkt den wahren Gefrierpunkt dar. Eine größere Zahl von Beispielen zeigt gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte. Die theoretische Begründung der Methode entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Journ. de Chim. physique **8**. 321—30. 25/8. [Juni.] Paris. Städtische Schule für Chem. u. Physik.) LÖB.

Nic. Teclu, *Zur Ausführung der Verbrennungsversuche.* Zur Demonstration dieser Verss. nimmt man gewöhnlich eiserne Löffel, die mit einem Stiele aus Eisendraht versehen sind. Der Vf. gibt dem Eisendraht (von 40 cm Länge und 4 mm Dicke) die Form einer Gabel mit zwei Zinken, von denen der eine in der Länge von 4 cm zurückgebogen ist, der andere sich in der Richtung des Drahtes noch etwa 4 cm fortsetzt. Beide Zinken sind mit Ansätzen aus Meerschaum (oder auch Bimsstein, Speckstein etc.) versehen. Der eine trägt als Aufsatz ein Schälchen, der andere steckt in einem Untersatz. Die Meerschaumteile können auch eingegipst werden. Die Vorrichtung steht am Boden des Versuchsgefäßes. Bei ihr ist es nicht mehr nötig, auf die Höhenstellung des Löffels zu achten. Und das Eisen kann nicht mehr verbrennen. (Chem.-Ztg. **34**. 628. 16/6. Wien.) BLOCH.

W. A. Roth, *Einfache Praktikumsversuche über Lösungsgeschwindigkeit.* Damit Verss. über Lösungsgeschwindigkeit für das Praktikum geeignet sind, muß man den Zuwachs der Konzentration mit physikalischen Mitteln bestimmen. Das ist z. B. möglich, wenn man die Auflösung eines Gases von mittlerer *Löslichkeit thermometrisch* oder die Auflösung eines swl. Salzes *elektrisch* („Telephonanalyse") *verfolgt.* Der Vf. gibt Zahlen für die *Auflösungsgeschwindigkeit von Kohlensäure in Wasser* (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 328; C. **1909**. I. 1988). Kennt man den Wasserwert des Calorimeters, so kann man die *Lösungswärme* u. den *Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit berechnen* (Temperaturerhöhung ca. 0,20°). Das eingeleitete Gas muß gut mit W. von Zimmertemp. gewaschen werden, das Calorimeter gut gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung geschützt sein. Arbeitet

man mit einem swl. Salz, z. B. *Bleisulfat*, für dessen gesättigte Lsg. das Leitvermögen 30—40 $\times$ 10^{-6} ist, so besorgt man die Rührung durch gut mit W. gewaschenen Wasserstoff, der aus einer feinen Capillare in das Leitfähigkeitsgefäß tritt; die Capillare wird an Stelle des Schlifthermometers in das KOHLRAUSCHsche Gefäß eingesenkt. Der Wasserstoff reinigt das destillierte W.; ist dessen Leitfähigkeit konstant, so wirft man unter Ingangsetzen einer Stoppuhr etwas Salz ein und mißt einige Minuten lang unter genauer Best. der Zeit. Eine Korrektur für den mit der Konzentration abnehmenden Dissoziationsgrad braucht man nicht anzubringen. Bestimmt man noch die Löslichkeit des $PbSO_4$ in sehr verd. H_2SO_4, so erhält man mühelos eine befriedigende Konstanz des Löslichkeitsprod. Beide Verss. über die Lösungsgeschwindigkeit sind in je $^3/_4$ Stdn. auszuführen. In beiden Fällen rechnet man nach den bekannten Formeln:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c_\infty}{c_\infty - c} \quad \text{oder:} \quad \frac{1}{t - t_1} \log \frac{c_\infty - c_1}{c_\infty - c}.$$

(Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 714—16. 1/9. [7/5.*] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Otto Scheuer, *Experimentaluntersuchungen über die Dichte des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der früheren Veröffentlichungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 599; C. **1909**. II. 1836; Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 575; C. **1910**. I. 504); nur gibt jetzt Vf. dem von GRAY und BURT (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1633; C. **1909**. II. 2121) nach der Kompressibilitätsmethode ermittelten Wert für das At.-Gew. des Cl = 35,466 den Vorzug von dem von ihm nach dem Gesetz von AVOGADRO bestimmten Cl = 35,45. (Journ. de Chim. physique **8**. 289—320. 25/8. 1910. [Nov. 1909.] Genf. Lab. für technische u. theoretische Chem.) LÖB.

J. Amann, *Ultramikroskopische Studien. IV. Ultramikroskopie der Jodlösungen. II.* (Vgl. S. 136.) Die Beobachtungen lassen sich folgendermaßen zusammenstellen: Durch Heranziehen der ultramikroskopischen Merkmale kann man die bisher studierten J-Lsgg. wie folgt klassifizieren: I. Violette und rosaviolette Lösungen. A. Ohne oder mit nur sehr wenigen ultramikroskopischen Mizellen im roten Lichte. a) Lichtempfindlichkeit kaum oder nicht vorhanden: Chloralanhydrid, CCl_4. b) Lichtempfindlichkeit deutlich bis stark (Photophase sehr deutlich). *α*) Die Farbe wird durch die Lichtwrkg. kaum oder nicht geändert: CCl_4, Chlf. *β*) Die Lsg. wird bräunlich durch das Licht: PCl_3, Chloralhydrat (geschmolzen), Benzen, Toluen, Xylen, fl. Paraffin. B. Mizellen von Anfang an sehr zahlreich, Lichtempfindlichkeit stark: PAe. — II. Farbe der Lösung violettbräunlich oder violett, dann sehr rasch bräunlich. A. Wenige Mizellen, Lichtempfindlichkeit stark, Photophase deutlich: $POCl_3$. B. Sehr zahlreiche Mizellen, Lichtempfindlichkeit schwach oder Null: Petroleum raffiniert. — III. Lachsgelbe Lösung. Wenig Mizellen, Photophase deutlich. Die Farbe der Lsg. wird bald bräunlich: Chloralhydrat, wss. Lsg. — IV. Gelbe Lösungen. Wenig oder keine Mizellen, Lichtempfindlichkeit schwach oder Null. A. Hellgelblich: W. B. Dunkelgelb: Anilin, Dimethylanilin. — V. Braune Lösungen (gelbbraun bis rotbraun). A. Mit wenigen oder keinen Mizellen. a) Stark lichtempfindlich, Photophase deutlich: H_2O_2-Lsg. b) Wenig oder nicht lichtempfindlich: JCl_3, Phenol, Äthylacetat, Propylalkohol, Chloralalkoholat. B. Mit zahlreichen Mizellen. a) Licht-

empfindlichkeit stark, Photophase deutlich. α) Keine Entfärbung der Lsg. durch das Licht: Amylalkohol. β) Farbloswerden durch das Licht: Tereben. b) Lichtempfindlichkeit schwach oder Null. α) Keine Entfärbung durch das Licht: Jodalkalilsgg., A., Methylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Glycerin, Amylacetat, Pyridin, Nitrobenzol, Pfefferminzöl. β) Rasches Bleichen im Licht: Terpentinöl. — VI. Farblose Lösungen. A. Mit vielen Mizellen: Propylamin. B. Mit wenig zahlreichen, großen, schweren Partikelchen: H_2SO_4.

V. Ultramikrophysikalische Beobachtungen. Spektraluntersuchung der Mizellen. Sie zeigen in den verschiedenen Spektralbezirken eine sehr verschiedene Glanzintensität. Je nach ihrer scheinbaren Färbung glänzen sie stark auf in gewissen Spektralteilen, während sie in anderen beinahe unsichtbar werden. Im allgemeinen scheinen die ultramikroskopischen Mizellen im roten und orangeroten Teile des Spektrums am deutlichsten sichtbar zu sein. — Mizellengruppen und Mizellenschwärme. In einigen Fällen bei Jodlsgg. ließ sich eine deutliche Gruppierung der Mizellen beobachten. Die Entfernung der Mizellen, welche eine solche Gruppe bilden, ist stets bedeutend kleiner als die mittlere Entfernung der freien Mizellen; oft scheinen die Teilchen wie aneinander geklebt und zeigen dann die Brownsche Bewegung nicht mehr. Bei Auflösen des J in Chlf. z. B. konnte Vf. noch eine weitere Gruppierung der Mizellen zu Schwärmen beobachten. Diese Schwärme werden von zahlreichen gröberen Mizellen gebildet, welche ihre Zusammengehörigkeit dadurch bekunden, daß der ganze Schwarm eine eigentümliche kriechende Bewegung in bestimmter Richtung besitzt. Die Bewegung dieser Mizellenschwärme scheint sehr deutlich positiv phototaktisch zu sein. — Bewegung der Mizellen und Mizellengruppen. Folgende Bewegungen können auftreten: 1. Die Brownsche Trepidation. 2. Eine translatorische Bewegung. 3. Gewisse Mizellengruppen der J-Lsg. zeigen noch eine deutliche mehr oder weniger regelmäßige drehende Bewegung. 4. Die eigentümliche kriechende Bewegung der Mizellenschwärme. — Das Funkeln der ultramikroskopischen Teilchen. Bei einseitiger, möglichst starker Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle wird es sofort und sehr deutlich sichtbar. Der Umstand, daß nur gewisse Präparate funkeln, zeigt, daß wahrscheinlich die Beschaffenheit und Form der Mizellen dabei die Hauptrolle spielen. Die Erscheinung des Funkelns bietet ein besonderes Interesse, insofern es dazu geeignet erscheint, uns in gewissen Fällen einige Andeutung über die reelle Form der ultramikroskopischen Teilchen zu geben. Im Falle rotierende Mizellengruppen sehr zahlreich vorhanden sind, kann eine dem Funkeln ähnliche Erscheinung dadurch zustande kommen, daß solche Gruppen periodisch Veränderungen ihres Glanzes, je nach ihrer Stellung, zeigen können. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 442—46. 16/7. 460—63. 23/7.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 67—73. August. [Mai.] Lausanne. Lab. d. Vfs.) Heiduschka.

Marcel Guichard, *Über die Absorption von Jod durch feste Körper.* Vf. hat die Okklusion von Jod durch eine Reihe von festen Körpern, wie Kiesel, Opal, Achat, Al_2O_3, MgO, BeO und Kohle studiert. Die Sättigung eines festen Körpers mit Jod — die Verss. wurden bei gewöhnlicher Temp. in einer mit Joddämpfen gesättigten Atmosphäre ausgeführt — war stets erst nach sehr langer Zeit zu erreichen. Die Fixierung von Jod auf der Oberfläche eines festen Körpers ist eine besondere Eigenschaft desselben; eine große Anzahl der festen Körper besitzt diese Eigenschaft nur in außerordentlich geringem Maße. Die wichtigste Beobachtung ist aber die Abhängigkeit des Absorbierungsvermögens von der Darstellungsweise des betreffenden festen Körpers. So nimmt z. B. beim MgO das Absorbierungsvermögen für Jod in dem Maße ab, wie die Temp. des Brennens und damit die D. steigt. Man könnte demnach bei einem Körper wie das MgO von einer wahren

D. oder einer Dichtigkeitsgrenze, welche der Abwesenheit von leeren Räumen zwischen den einzelnen Teilchen des Körpers entspricht, reden. Diese Dichtigkeitsgrenze wird meßbar sein an solchen Proben, welche bei der höchsten Temp. gebrannt sind, ohne daß dabei ein mit einer plötzlichen Änderung der D. verbundener fester Umwandlungspunkt oder der F. erreicht worden ist. Eine Probe, welche diese Grenze erreicht hat, kann, wie dies bei der bei 1000° gebrannten MgO von der D. 3,5 der Fall ist, nur noch Spuren von Jod absorbieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 236—38. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

Bicher, *Über die Konstitution des Natriumdicarbonats.* Die Rkk. des Mononatriumcarbonats und die Vorgänge beim Solvayprozeß lassen sich durch Annahme der bimolekularen Formel $Na_2CO_3 \cdot H_2CO_3 = \begin{matrix} Na-O \\ Na-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ besser erklären als durch die einfache Formel $NaHCO_3$. — Die der H_2CO_3-Gruppe äquivalente Menge Ätzkalk setzt sich mit Natriumdicarbonat nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 \cdot H_2CO_3 + CaO = Na_2CO_3 + CaCO_3 + H_2O$$

um. (Chem.-Ztg. **34**. 765—66. 19/7.) HÖHN.

L. Tieri, *Erhöhung der Doppelbrechung von Bravaisschem Eisen bei frischer Herstellung.* Der Vf. will frische BRAVAISsche Eisenlsg. künstlich altern, um starke Doppelbrechung zu erzielen. Starkes Erwärmen erzeugt zwar starke Doppelbrechung, aber unter unerwünschten Nebenerscheinungen. Der Vf. setzt verschiedene Proben dem Sonnenlicht oder der Sonnenwärme aus und erhält nur bei den positiven Fll. eine starke Änderung der Doppelbrechung im Licht. Mehrfach wird bei zu langer Einw. der Sonnenstrahlen ein Zeichenwechsel beobachtet. Mit einer Änderung der Doppelbrechung unter dem Einfluß des Sonnenlichtes geht eine Änderung im Aussehen Hand in Hand (Trüb- und bei längerer Exposition Zähwerden). In einem Fall setzt die Lsg. so viel ab, daß sie in der obersten Schicht farblos wird. Unter dem Einfluß des Lichtes scheint also die Korngröße stets zuzunehmen. Daneben bildet sich HCl, da die Lsgg. niemals Cl-frei sind. Vorsichtiger Zusatz von Salzsäure allein erhöht die Doppelbrechung ebenfalls enorm; doch muß man der entstehenden Trübung wegen sehr vorsichtig sein. Wie HCl wirken H_2SO_4, HNO_3, NaCl. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 49 bis 53. 17/7.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Barre, *Über die Zersetzung von Thoriumsulfat durch Wasser.* Nach DEMARÇAY (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1859) zers. sich Thoriumsulfat in der Lsg. beim Erhitzen in ein faserig aussehendes Salz, welches sich bei 100° in einen pulverigen Nd. der Formel $3[Th(SO_4)_2 \cdot 2H_2O] + Th(SO_4)O \cdot 2H_2O$ verwandelt. Die Umwandlung des $Th(SO_4)_2$ in das faserige Salz erfolgt unter Freiwerden von H_2SO_4; die Zers. des $Th(SO_4)_2$ durch W. beginnt gegen 55°. Die Analysen des schwer rein zu erhaltenden faserigen Salzes ergaben eine Formel $Th(SO_4)_2 ThO_2 \cdot 6 H_2O$ oder $ThO(SO_4) \cdot 3 H_2O$. Nach einiger Zeit, welche von der Temp. und von der Menge des anwesenden $Th(SO_4)_2$ abhängt, verwandelt sich das faserige Salz sehr langsam in ein gut krystallisiertes *basisches Salz der Formel* $Th(SO_4)_2 \cdot ThO_2 \cdot 4 H_2O$ oder $ThO(SO_4) \cdot 2 H_2O$, welches swl. ist in W. (0,023 : 100 bei 100°). Das faserige Salz wäre demnach ein unbeständiges Hydrat. In der Tat verwandelt es sich stets nach längerer Zeit in das basische Salz mit $4H_2O$, ohne daß sich dabei der Gehalt der Fl. an freier H_2SO_4 merklich änderte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 70—72. [4/7.*].) BLOCH.

Barre, *Über Thoriumsulfat.* Das Thoriumsulfat hat in wss. Lsg. einen spezifischen *Widerstand* u. einen *Gefrierpunkt*, welche vollkommen in Übereinstimmung stehen mit den Gesetzen von BOUTY u. von RAOULT. Löslichkeit in W. 1,390 : 100 bei gewöhnlicher Temp.; die Lsg. von 1,5 g $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ in 100 g H_2O zeigt eine Erniedrigung von 0,06°, entsprechend einer molekularen Erniedrigung von $\left(T = M \frac{C}{P}\right)$ 23. Lsgg. von $Th(SO_4)_2$, enthaltend 0,1, 0,01 u. 0,001 Äquivalente Salz im Liter Lsg. zeigen Widerstände von 8,33, 3,16 und 1,26, wenn der Widerstand einer Lsg. von 7,45 g KCl im Liter gleich 1 ist. Das $Th(SO_4)_2$ gehört danach zu den anomalen Salzen, da das Verhältnis der Widerstände größer als 1 bleibt. — Die Messung der Leitfähigkeiten u. der Gefrierpunkte von Lsgg., welche 1% Kaliumsulfat enthalten, führte zur Annahme der Existenz eines stabilen *Doppelsalzes* in Lsg., was die bei den Löslichkeitsbestst. erhaltenen Resultate (vgl. S. 787) bekräftigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 231—34. [18/7.*].) BLOCH.

O. **Sackur**, *Abnorme Molekulargewichte in Schmelzflüssen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 381. 448; C. **1910**. I. 802. 803.) Die bereits früher referierten Verss. wurden unter Benutzung eines registrierenden Millivoltmeters zur Aufnahme der Abkühlungskurve wiederholt und bestätigt. Die Molekulargewichtsbest. des *komplexen Mangani-Manganats* führt zu dem Schluß, daß dasselbe in Lsg. von geschmolzenem Kaliumcarbonat in Manganit u. Manganat dissoziiert ist. Dies ist bemerkenswert, weil es auf keine Weise gelang, Lsgg. herzustellen, die nur Manganit oder Manganat enthalten. Bei der Auflösung beliebiger Gemische dieser beiden Salze in geschmolzenem K_2CO_3 tritt stets Zers. ein, bis in der Lsg. das Molekularverhältnis Manganit : Manganat = 2 : 3 erreicht ist. Bei der Reduktion einer solchen Lsg. durch Kohlepulver entsteht nicht eine Lsg. von geringerem Oxydationsgrad, sondern eine an dem komplexen Salz verdünntere Lsg. unter Ausscheidung einer in der Schmelze unl. Manganverb. (wahrscheinlich Mn_2O_3). Die Dissoziation des Mangani-Manganats scheint also zu Spaltstücken zu führen, die für sich allein in der Schmelze nicht beständig sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 649—53. 15/8. [7/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Breslau.) SACKUR.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* X. Mitteilung. (IX.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3912; C. **1909**. I. 13.) Vf. bringt in vorliegender Arbeit eine Zusammenfassung der Resultate seiner Unterss. und teilt experimentelles Material mit, das bisher noch nicht oder nur in Dissertationen veröffentlicht wurde. — Valenztheoretische Ergebnisse. Der O eines an ein Co-Atom geketteten Hydroxyls hat die Fähigkeit mit einem zweiten Co-Atom in Bindung zu treten: Me—O(H)—Me. — In einer an ein Co-Atom gebundenen Aminogruppe besitzt der N die Eigenschaft, ein zweites Co-Atom stabil zu ketten: Co—NH_2---Co. — Ferner kann ein Sauerstoffmolekül O_2 als Bindeglied zwischen zwei Co-Atomen wirken, und zwar zwischen 2 dreiwertigen oder einem drei- und einem vierwertigen; besonders letztere Verbb. entstehen sehr leicht. In keinem Fall sind in den mehrkernigen Kobaltammoniaken 2 Co-Atome direkt miteinander verbunden. Sind 2 Co-Atome durch OH- oder NH_2-Gruppen miteinander verkettet, so können auch die Gruppen NO_2; SO_4; $O \cdot CO \cdot CH_3$; $O \cdot CO \cdot R$ u. C_2O_4 Brückenbindungen zwischen ihnen erzeugen. Es ließen sich sicher nachweisen bei zweikernigen Kobaltammoniaken: 1, 2 und 3-Brückenbindungen, bei dreikernigen 4, bezw. 6 und bei vierkernigen 6 Brückenbindungen. Bis jetzt konnten 23 verschiedene Molekülkerne festgestellt werden; mehr als 3 Brückenbindungen zwischen 2 Co-Atomen ließen

sich niemals nachweisen. In sämtlichen Verbb. ist die maximale Koordinationszahl des 3- und 4-wertigen Co gleich 6 (wie bei den einfachen Kobaltammoniaken).

Neue Ergebnisse in bezug auf anorganische Isomerieerscheinungen. Drei neue Arten von Isomerieerscheinungen sind bei den mehrkernigen Kobaltammoniaken beobachtet worden: *Kernpolymerie* (I. und II.), eine *Valenzisomerie* (III. und IV.) und eine als *koordinative Stellungsisomere* (V. und VI.) bezeichnete Isomerieerscheinung. — In I. und II. ist die Isomerie eine Folge der Polymerie der komplexen Kationen; III. und IV. unterscheiden sich nur durch die speziellen Valenzen, welche die Bindungen vermitteln; in V. und VI. liegt der Unterschied in der verschiedenen Verteilung der 6 NH_3-Moleküle und der direkt geketteten Halogenatome auf die beiden Co-Atome. Die Isomeren sind etwa zu vergleichen mit isomeren C-Verbb. der Form $CH_3 \cdot CHX_2$ und $CH_2X \cdot CH_2X$ (Substitutions- oder Stellungsisomere). Beide Salzreihen unterscheiden sich äußerlich nur wenig, sehr stark dagegen im chemischen Verhalten.

Ableitung der Konstitution der mehrkernigen Kobaltiake. Dekammin-μ-aminodikobaltisalze, $[(H_3N)_5Co—NH_2—Co(NH_3)_5]X_5$ (l. c.); wichtig für die Konstitution ist die Spaltung durch Mineralsäuren ($HCl + H_2SO_4$) in Chloropentammin- und Hexamminkobaltisalze. Dieses Ergebnis läßt nur eine Möglichkeit für die Verteilung der NH_3-Moleküle auf die beiden Co-Atome zu:

$$[(H_3N)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_5 + HCl = [(H_3N)_6Co]Cl_6 + \left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2.$$

Da die Salze neutral reagieren, entsprechen sie der Formel $[(H_3N)_5Co—NH_2—Co(NH_3)_5]X_5$; eine nach VII. gebaute Verb. müßte sauer reagieren. — Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 245; C. **98**. I. 921), $[(H_3N)_5Co \cdot O_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_4$ u. $[(H_3N)_5Co \cdot O_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_5$. Letztere entstehen aus ersteren; die Oxykobaltiake entstehen als primäre Oxydationsprodd., wenn NH_3-Co-Lsgg. der Luftoxydation unterworfen werden. — Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze (VIII.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4605; C. **1908**. I. 214); über den Nachweis der Ol-Bindung vgl. das Original. Die aufgestellte Formel entspricht in jeder Weise der Zus. und dem Verhalten der Salze. Im Gegensatz zur Aminobrücke wird die Ol-Brücke von SS. leicht aufgespalten, wodurch verschiedene neue Verbindungsreihen entstehen, z. B.:

$$[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4]Cl_4 + HCl = \left[\begin{matrix}(H_3N)_4\\Cl\end{matrix}Co—NH_2—Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\end{matrix}\right]Cl_4.$$

Als Aquosalze reagieren die Rk.-Prodd. sauer; in wss. Lsg. erfolgt Hydratation; die gebildeten Diaquosalze liefern spontan die Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze zurück. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit krystallisieren diese bald aus den Lsgg. der Acidoaquosalze aus. — Unter Umständen können die Acidoaquosalze in Diacidosalze übergehen, z. B. in der Chloraquoreihe. Sehr leicht erfolgt die B. von Verbb., die den Diacidosalzen zugehören, wenn man auf Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze zweiwertige SS. (H_2SO_4, Oxalsäure) einwirken läßt; es entstehen z. B. Sulfato-, bezw. Oxalatooctammin-μ-aminodikobaltisalze:

$$[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4]X_4 + H_2SO_4 = [(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\SO_4\end{matrix}>Co(NH_3)_4]X_3 + HX.$$

Die Säurereste sind fest gebunden; in wss. Lsg. erfolgt keine oder nur sehr langsam Ionisation. Das Chlorid der Sulfatoreihe verliert beim Erhitzen HCl und verwandelt sich dabei in das Chlorid einer Sulfatooctammin-μ-iminodikobaltireihe (IX.). — Salpetrige S. reagiert mit Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalzen unter Auflösung der Brückenbindung und B. einer Nitroreihe. Daß den Salzen dieser Reihe

Formel X. zukommt, ergibt sich aus der Tatsache, daß man sie wasserfrei erhalten kann, daß sie neutral reagieren, und daß die Nitrogruppe sich in außergewöhnlich fester Bindung befindet. Infolge ihrer eigenartigen Konstitution stellt diese Nitroreihe einen neuen Typus innerer Komplexsalze dar.

I. $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$ II. $\left[Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$ III. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_4$

IV. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}O_2\\NH\\|\\HX\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_4$ V. $\left[(H_3N)_3\overset{Cl}{Co}<\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}>Co\overset{Cl}{(NH_3)_3}\right]Cl_2$

VI. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}>Co\overset{Cl_2}{(NH_3)_2}\right]Cl_2$ VII. $\left[(H_3N)_5Co-\underset{\underset{HX}{|}}{NH}-Co(NH_3)_5\right]X_4$

VIII. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_4$ IX. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH\\SO_4\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]Cl_2$

X. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_4$ XI. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_4$

XII. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}NH\\O_2\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_3$ XIII. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_4$ XIV. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_4$

XV. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}NH_2\\SO_4\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_3$ XVI. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_4$ XVII. $\left[en_2\,Co<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co\,en_2\right]X_4$

XVIII. $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_2$ XIX. $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co\,en_2\right]X_2$ XX. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_4$

XXI. $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}NH_2\\OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$ XXII. $\left[\begin{matrix}H_2O\\(H_3N)_3\end{matrix}Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co\begin{matrix}(NO_3)\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_3$

XXIII. $\left[\begin{matrix}H_2O\\(H_3N)_3\end{matrix}Co<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}>Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_4$ XXIV. $\left[\begin{matrix}Cl\\H_2O\\(H_3N)_3\end{matrix}Co\cdot NH_2\cdot Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$

XXV. $\left[\begin{matrix}Cl\\(H_3N)_3\end{matrix}Co<\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}>Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$ XXVI. $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}NH_2\\OH\\OCOCH_3\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$

XXVII. $\left[(H_3N)_3Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\\O_2\end{matrix}>Co(NH_3)_3\right]X_3$ XXVIII. $\left[\begin{matrix}(H_3N)_3\overset{VI}{Co}<\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}>\overset{III}{Co}(NH_3)_3\\Cl\qquad\qquad Cl\end{matrix}\right]Cl_2$

XXIX. $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}>Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$ XXX. $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$

XXXI. $\left[\begin{matrix}Cl\\(H_3N)_3\end{matrix}Co<\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}>Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$ XXXII. $\left[\begin{matrix}H_2O\\(H_3N)_3\end{matrix}Co<\begin{matrix}OH\\O_2\end{matrix}>Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH\end{matrix}\right]X_3$

Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze (XI.) stehen in naher Beziehung zu den Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalzen, was sich sowohl aus der nahen Übereinstimmung der Zus. ergibt, wie auch daraus, daß man erstere Salze durch Reduktion in letztere überführen kann. Die Salze der Reihe enthalten eine höhere Oxydationsstufe des komplexen Radikals der Octammin-μ-aminodikobaltisalze;

BIBLIOTEKA GŁ. A. M. Kraków

die Natur der Oxydationsstufe konnte experimentell festgestellt werden. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 spaltet nämlich das Sulfat zunächst Sauerstoff ab und geht dabei mit violetter Farbe in Lsg.; erhitzt man dann stärker, so entwickelt sich Stickstoff, und das Co scheidet sich als rosa Kobaltosulfat aus. Die Menge des pro Mol. des Sulfats ausgeschiedenen Stickstoffs entspricht genau dem Übergang von 2 dreiwertigen Co-Atomen in 2 zweiwertige, d. h. auf 2 Atome Co wird die $^2/_3$ Atom entsprechende N-Menge entbunden. — Die zuerst entwickelte Menge Sauerstoff beträgt auf 2 Co-Atome $1^1/_2$ Atom O. Es ist Superoxydsauerstoff anzunehmen; in dem Sulfat muß ein vierwertiges und ein dreiwertiges Co-Atom vorhanden sein. Demnach liegt nichts anderes als die Anhydroxykobaltiakreihe der μ-Aminodikobaltisalze vor, womit das ganze Verhalten der Salze im besten Einklang steht.

Durch Erwärmen mit Äthylendiamin gelangt man zu Tetraäthylendiamin-μ-amino-, -μ-ammonium- und -μ-iminoperoxokobaltikobaltesalzen. — Tetraäthylendiamin-μ-amino-ol-dikobaltisalze. Bei der Einwirkung von Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltenitrat auf Äthylendiamin erhält man beim Neutralisieren unter starker Kühlung ein rotes, bei gewöhnlicher Temp. ein grünes Salz: das rote unterscheidet sich vom grünen durch einen Gehalt von 2 Mol. H_2O. Durch Erwärmen in HNO_3-haltiger, wss. Lsg. wird das rote Salz in das grüne verwandelt. Das rote Salz reagiert in W. stark sauer, das grüne neutral. Läßt man NH_3 einwirken, so spalten beide Salze ein Mol. S. ab und gehen über in Tetraäthylendiamin-μ-iminoperoxokobaltikobaltesalze (XII.). Diese geben durch Addition von S. zunächst die roten Salze, welche sich dann beim Erwärmen mit verd. SS. in die grünen umwandeln lassen. Da den grünen Salzen nur Formel XIII. zukommen kann, so beruht die Isomerisation darauf, daß die Nebenvalenzbindung des an die Imidogruppe geketteten H-Atoms in eine Hauptvalenzbindung übergeht, während sich die Hauptvalenzbindung zwischen dem μ-N und dem einen Co-Atom in eine Nebenvalenzbindung umwandelt. Vf. nennt die roten Salze Tetraäthylendiamin-μ-ammoniumperoxokobaltikobaltesalze, die grünen Tetraäthylendiamin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze. — Beide Salzreihen liefern bei der Reduktion mit Essigsäure und KJ Tetraäthylendiamin-μ-amino-ol-dikobaltisalze (XIV.), die sehr leicht in die Sulfatoreihe (XV.) übergehen.

Octammindioldikobalti- und Tetraäthylendiamindioldikobaltisalze (XVI. und XVII.) lassen sich aus XVIII. und XIX. synthetisch aufbauen. Da die Salze in W. neutral reagieren u. mit verd. Mineralsäuren keine Aquosalze liefern, so sind die Hydroxylgruppen an einer koordinativen Bindung beteiligt. Bei der Spaltung durch konz. HCl entstehen Cisdiaquo- und Cisdichlorosalze, was für die Best. der Konfiguration der raumisomeren Kobaltammoniake von großer Wichtigkeit ist. — Octammin-μ-diaminodikobaltisalze (XX.) entstehen bei der Darst. von 1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid aus den Octammindioldikobaltisalzen; eine sichere Darstellungsmethode wurde noch nicht gefunden. — Hexammin-μ-aminodioldikobaltireihe (XXI.), aus Melanochlorid durch Umsatz mit $AgON_3$. Zum Nachweis der μ-Aminobrücke kann man das rote Nitrat durch HNO_3 in Nitratoaquohexammin-μ-aminooldikobaltinitrat (XXII.) überführen, das bei Einw. von ü. NH_3 in Octammin-μ-aminooldikobaltinitrat übergeht. Da sich letztere Salzreihe in Dekammin-μ-aminodikobaltisalze überführen läßt, so ist das Vorliegen einer μ-Aminobrücke erwiesen. — Eine der Olbrücken der Hexammin-μ-aminodioldikobaltireihe läßt sich leichter aufspalten als die zweite; dabei entstehen Diaquohexammin-μ-aminooldikobaltisalze (XXIII.). Der Umsatz erfolgt z. B. schon beim Umlösen aus HNO_3-haltigem W.; in der Lsg. herrscht ein Gleichgewichtszustand. Das Salz XXIII. wird wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgeschieden. Wird die Lsg. des Diaquonitrats in der Wärme mit konz. HNO_3 versetzt, so erhält

man das Nitratoaquohexammin-μ-aminooldikobaltinitrat. Daß in dem erhaltenen Salz nur noch drei Nitratreste ionogen gebunden sind, zeigt sich beim doppelten Umsatz z. B. mit HCl. — Durch Einw. von H_2SO_4 und von Oxalsäure entstehen aus den Hexammin-μ-aminodioldikobaltisalzen verschiedene Sulfato- und Oxalatoreihen; Erwärmen der Lsg. mit HCl führt zu Melanochlorid. Die Salze der Melanoreihe entsprechen der Formel XXIV. (Trichloroaquohexammin-μ-aminodikobaltisalze). Bei 60—70° geht Melanochlorid unter Wasserverlust in Tetrachlorohexammin-μ-aminodikobaltichlorid über; analog wirkt HBr. Durch Digestion mit schwach HNO_3-haltiger $AgNO_3$-Lsg. lassen sich die Salze der Trichloro-, Tetrachloro- u. Tetrabromoreihe in Tetraquohexammindikobaltinitrat zurückverwandeln.

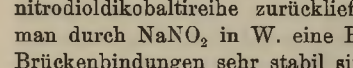
Einw. von HNO_2 auf die Lsg. des Diaquonitrats und folgendes Erhitzen mit HCl führt zum Chlorid der Dichlorohexammin-μ-aminonitrodikobaltireihe (XXV.). — Erhitzt man Lsgg. des Diaquohexammin-μ-aminooldikobaltinitrats in Ggw. von Essigsäure, so bilden sich Hexammin-μ-aminoolacetatodikobaltisalze (XXVI.), in denen der Essigsäurerest ganz besonders fest gebunden ist; HNO_3 spaltet die Olbrücke leicht auf. Zu solcher Brückenbildung sind auch andere Carbonsäuren befähigt. — Hexammin-μ-aminoolperoxokobaltikobaltesalze (XXVII.). Rohes Melanochlorid liefert beim Umsatz mit $AgNO_3$ ein grünes Nitrat, aus welchem man mit HCl ein grauschwarzes Chlorid erhält; durch Reduktion mit KJ und Essigsäure entstehen aus diesem Salze der Hexammin-μ-aminodioldikobaltireihe. Auch beim Erhitzen von Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalzen in W. + NH_4Cl bildet sich das grauschwarze Chlorid (XXVIII.). — Mit $AgNO_3$ liefert das Chlorid das grüne Nitrat, welches nur drei Nitratgruppen enthält; das intermediär entstandene, hydrolytisch gespaltene Diaquonitrat gibt HNO_3 und W. ab und führt auf diesem Wege zum Hexammin-μ-aminoperoxoolkobaltikobaltenitrat. — Erhitzt man die Reaktionsfl. von Hexammin-μ-aminoperoxoolkobaltikobaltenitrat u. salpetriger S. mit HCl, so scheidet sich Dichlorohexammin-μ-aminonitrodikobaltichlorid aus.

Isomeres Dichloro(bromo)hexammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltechlorid(bromid) (XXIX.). Werden Lsgg. von Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltenitrat statt mit NH_4Cl mit Ammoniumcarbonat und nachher mit konz. HCl oder konz. HBr behandelt, so erhält man ein schwarzgrünes Chlorid, bezw. Bromid, die mit den eben erwähnten Salzen isomer, in ihren Eigenschaften aber ganz verschieden sind. Da durch Einw. von fl. NH_3 eine Rückverwandlung in Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze sehr leicht gelingt, ist der Molekülkern der Octammin-μ-aminoperoxosalze noch unverändert vorhanden. Es hat sich experimentell nachweisen lassen, daß der Unterschied nur auf einer verschiedenen Verteilung NH_3-Moleküle auf die beiden Co-Atome beruht. Es handelt sich hier um eine neue Isomerieart; zur Unterscheidung kann man die Salze mit gleichmäßiger Verteilung der NH_3-Moleküle als symmetrische, die mit ungleichmäßiger als unsymmetrische Formen bezeichnen (*koordinative Stellungsisomerie*).

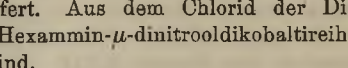
Hexammintrioldikobaltisalze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4834; C. **1908**. I. 216) (XXX.). Die Konstitution ergibt sich aus der Zus. und aus der durch Halogenwasserstoffsäuren bewirkten Spaltung, bei welcher die Salze quantitativ in 2 Mol. Triamminkobaltisalze zerlegt werden. Von den Hexammintrioldikobaltisalzen leiten sich eine größere Anzahl von mehrkernigen Kobaltammoniakreihen ab, die meist sehr leicht entstehen, weil eine der Olbrücken der Triolsalze außerordentlich leicht durch SS. aufgespalten wird. Mit HNO_3 entsteht Dinitrohexammindioldikobaltinitrat, das mit fl. NH_3 Octammindioldikobaltinitrat, in wss. Lsg. Nitratoaquo- und Diaquosalz liefert. Durch Einw. von Essigsäure bildet sich eine Acetatreihe, in welcher sich die Acetatgruppe in sehr stabiler Brückenbindung befindet. Auch die Olbrücken sind sehr stabil. — Ganz außergewöhnlich

stabile Verbindungsreihen lassen sich durch Einw. von HNO_2 auf die Triolsalze gewinnen. Zunächst entsteht eine Hexammin-μ-nitrodioldikobaltireihe, die durch Kochen mit konz. HCl XXXI. liefert, welche Verb. mit $AgNO_3$ die Hexammin-μ-nitrodioldikobaltireihe zurückliefert. Aus dem Chlorid der Dichlororeihe erhält man durch $NaNO_2$ in W. eine Hexammin-μ-dinitrooldikobaltireihe, in welcher alle Brückenbindungen sehr stabil sind.

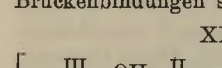
XXXIII.



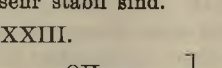
XXXIV.



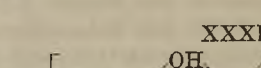
XXXV.



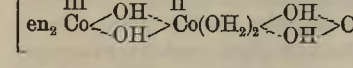
XXXVI.



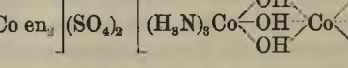
XXXVII.



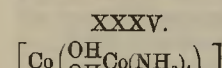
XXXVIII.



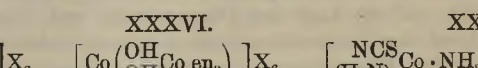
XXXIX.



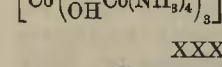
XL.



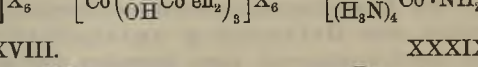
XLI.



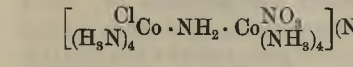
XLII.



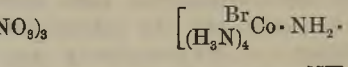
XLIII.



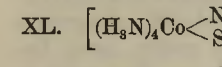
XLIV.



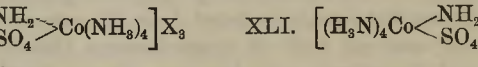
XLV.



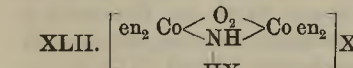
XLVI.



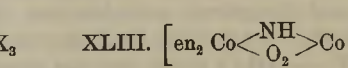
XLVII.



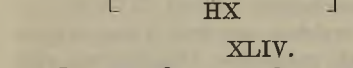
XLVIII.



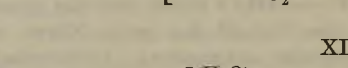
IL.



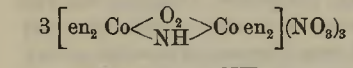
L.



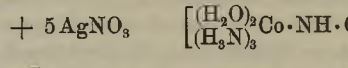
LI.



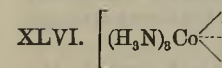
LII.



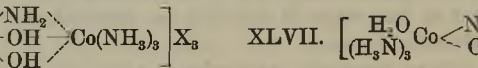
LIII.



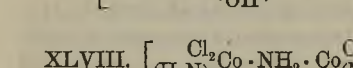
LIV.



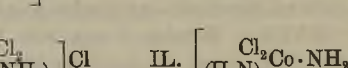
LV.



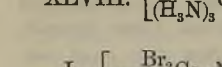
LVI.



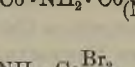
LVII.



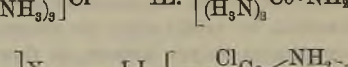
LVIII.



LIX.



LX.



Wird Melanochlorid aus ammoniakalischen Kobaltchloridlsgg. durch Luftoxydation bei Winterkälte dargestellt, so liefert es bei der Aufarbeitung mit $AgNO_3$

neben den Salzen der Hexammin-μ-aminoperoxoolkobaltikobaltereihe in großer Menge ein braunschwarzes Nitrat. Als Konstitutionsausdruck für diese Hydroxoaquohexammin-μ-peroxoolkobaltikobaltereihe hat sich XXXII. ergeben. — Tetraäthylendiamindiaquotetroldikobaltikobaltosalze (XXXIII., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4426; C. **1908**. I. 8) bilden sich durch Luftoxydation äthylendiaminhaltiger Kobaltsalzlsgg. Durch Einw. von HCl oder HBr in der Kälte bilden sich 2 Mol. Cisdiaquodiäthylendiaminkobaltisalz und 1 Mol. Kobaltosalz, ohne daß Chlor oder Brom auftritt. Schon bei kurzem Erhitzen der wss. Lsg. mit NH_4Cl oder NH_4Br erfolgt Spaltung unter B. von Chloro-, bezw. Bromoammindiäthylendiaminkobaltsalzen. — Bei der Darst. von Hexammintrioldikobaltisalzen bildet sich als Nebenprod. ein grünlichbraunes Salz, das, wie sich nachweisen ließ, zur Hexamminhexoltrikobaltireihe (XXXIV.) gehört. Die Existenz von Hexoltrikobaltisalzen ist theoretisch von Bedeutung, weil sie voraussehen läßt, daß auch ammoniakfreie Hexoltrimetallverbb. bestehen werden, wodurch für die basischen Salze dreiwertiger Metalle ein neues Konstitutionsbild gewonnen ist. — Dodekamminhexoltetrakobaltisalze (XXXV.) und Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisalze (XXXVI.) bilden sich aus den verschiedensten Tetrammin-, bezw. Diäthylendiaminkobaltisalzen. Über Einzelheiten sowie über Konstitutionsbest. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2103; C. **1907**. II. 21.

Dekammin-μ-aminodikobaltisalze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3912; C. **1909**. I. 13). Bei einer neuen Darstellungsweise dieser Salze geht man vom Chloroaquooctammin-μ-aminodikobaltichlorid aus, indem man die Lsg. mit konz. HNO_3 versetzt u. das abgeschiedene grauviolette Chloronitratooctammindikobaltinitrat mit fl. NH_3, dann mit h. W. behandelt. Das Nitrat bildet lange, nadelige, leuchtend blaurote Krystalle aus sd., essigsäurehaltigem W.; wird gereinigt durch Umfällen der wss. Lsg. mit HNO_3. — Octammin-μ-aminooldikobaltireihe (VIII.) und von ihr abgeleitete Verbindungsreihen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4605; C. **1908**. I. 214). *Chloroaquooctammin-μ-aminooldikobaltireihe* (F. Salzer). Ausgangsmaterial bildet Sulfatooctammin-μ-aminodikobaltinitrat, das bei der Aufarbeitung von Vortmanns Sulfat erhalten wird. — *Chlorid;* braunviolette, nadelige Krystalle aus k. W. durch HCl; sll. in W., unl. in organischen Mitteln; die wss. Lsg. reagiert sauer. Aus konz. Lsgg. scheiden sich nach einiger Zeit rotbraune, prismatische Krystalle des schwerer l. *Octammin-μ-aminooldikobaltichlorids* aus:

$$\left[\begin{matrix}H_2O\\(H_3N)_4\end{matrix}Co\cdot NH_2\cdot Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl_4 = \left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]Cl_4 + HCl.$$

Bei längerem Erhitzen mit konz. HCl wird das Chlorid in Pentammin- und Tetramminkobaltisalze gespalten. — In einer frisch bereiteten wss., gesättigten Lsg. des Chlorids erzeugt $PtCl_4$ einen Nd. von kupferbronzefarbigen, stark glänzenden Blättchen; Quecksilberchlorid einen Nd. glänzender, carmoisinroter Kryställchen fast unl. in W.; KJ einen amorphen, pulverigen, braunroten Nd., ll. in W. — Sulfat, aus der Lsg. des Chlorids durch verd. H_2SO_4 (fällt quantitativ); blaß rötlichviolettes, krystallinisches Salz mit $1H_2O$; beim Erwärmen mit W. wegen seiner Unlöslichkeit sehr beständig. Verliert beim Erhitzen 1 Mol. H_2O. — Dithionat; grauvioletter, krystalliner Nd.; hat im feuchten Zustande lebhaften Bronzeglanz. Verliert bei 115° das zur Konstitution gehörige W., nimmt aber an der Luft sofort wieder 1 Mol. W. auf.

Chlororhodanatooctammin-μ-aminodikobaltirhodanat (XXXVII.) aus einer gesättigten Lsg. des Chlorids durch Rhodanammonium; kleine, braunrote, stark glänzende Krystalle; leichter l. als das Chloroaquochlorid. — *Chloronitratooctammin-μ-aminodikobaltinitrat* (XXXVIII.), aus Chloroaquooctammin-μ-aminodikobaltichlorid in k. W. durch HNO_3; nadelige, braunviolette Kryställchen; ll. in W. Die Lsg. gibt

mit $AgNO_3$ erst nach einiger Zeit AgCl, beim Kochen sehr rasch. Verd. H_2SO_4 erzeugt in der w., wss. Lsg. Octammin-μ-aminooldikobaltisulfat. — *Bromoaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze* (XXXIX.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4614; C. **1908**. I. 214). Bromid, aus dem Sulfat der Octammin-μ-aminooldikobaltireihe durch konz. HBr; schwarzbraune, flache, nadelige Krystalle; ll. in W. (rötlichbraun). Die sauer reagierende wss. Lsg. wird beim Stehen carmoisinrot und scheidet rote, prismatische Krystalle von Octammin-μ-aminooldikobaltibromid ab, welches Prod. durch konz. HBr wieder in das Bromosalz zurückverwandelt wird. — Sulfat, $(SO_4)_2 + 1H_2O$; (nicht ganz rein), dunkelbraun, feinkrystallinisch; fast unl. in W.

Sulfatooctammin-μ-aminodikobaltisalze (XL.); früher (Ztschr. f. anorgan. Ch. **16**. 139; C. **98**. I. 772) als *Hydrosulfatoimidooctammindikobaltireihe* bezeichnet; lassen sich schneller als früher gewinnen durch Erhitzen von reinen Octammin-μ-aminoolsalzen in Lsg. mit etwas H_2SO_4. — Saures Sulfat (XLI.); purpurviolette, prismatische Blättchen aus verd. H_2SO_4 umkrystallisierbar; getrocknet, braunviolettes Krystallpulver. Das früher untersuchte Salz enthielt 1 Mol. H_2O (ganz rein?). — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, rotviolette, nadelige Krystalle; aus W. durch HBr zu reinigen; verliert bei 110° Krystallwasser. — Nitrat, $(NO_3)_3$, violettroter, kleinkrystallinischer Nd.; wl. in W.; fast unl. in HNO_3-haltigem W. — *Octammin-μ-aminonitrodikobaltisalze* (X.) (F. Salzer, M. Pieper); Nitrat, Chlorid u. Sulfat wurden früher (Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 156; C. **98**. I. 773) als *Hydronitritoimidooctammindikobaltisalze* beschrieben. — Als Ausgangsmaterial für die Darst. können dienen: Octammin-μ-aminooldikobaltisalze, Chloroaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze oder Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze. Zur Isolierung der Salzreihe eignet sich das Nitrat am besten, weil es in HNO_3-haltigem W. fast unl. ist. — Nitrat, $(NO_3)_4 + 1H_2O$, büschelförmig angeordnete, orange, bis 1 cm lange, flache, glänzende Nadeln aus w., HNO_3-haltigem W. Wird durch NH_3 nicht verändert. — Aus pyridinhaltiger Lsg. krystallisiert das Salz mit 1 Mol. *Pyridin*, welches aber jedenfalls nicht in den Komplex eingetreten ist; fleischfarbene, radialstrahlige Flitterchen; fühlt sich mehlig an; riecht nicht nach Pyridin; ll. in W.; die wss. Lsg. riecht nach Pyridin. Durch verd. H_2SO_4 entsteht sofort pyridinfreies Octammin-μ-aminonitrodikobaltisulfat. — Chlorid, $Cl_4 + 1H_2O$, dunkelbraune Prismen (aus W. durch HCl); ll. in W. Beim Erkalten einer w., mit Pyridin versetzten Lsg. scheiden sich hellbraune, rhombische Säulen aus, die 4 Mol. H_2O enthalten. — Bromid, $Br_4 + 3H_2O$, bis $^1/_2$ cm lange, braunrote rhombische Prismen aus W. bei langsamem Eindunsten im Exsiccator; rhombische Tafeln bei langsamem Erkalten der w., konz., wss. Lsg.; wird bei 105° wasserfrei. — Jodid, $J_4 + H_2O$, große, dunkelrote Prismen aus W. bei langsamem Eindunsten im Exsiccator; krystallisiert aus pyridinhaltigem W. in etwas helleren rhombischen Tafeln mit $4H_2O$. — Sulfat, $(SO_4)_2 + 2H_2O$, orange, matte Kryställchen; unl. in W.; l. in H_2SO_4 (dunkelrotgelb); fällt beim Verdünnen wieder aus. Aus der Lsg. in konz. HCl fällt beim Verdünnen das Chlorid.

Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze (XI.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4609; Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 129); früher als *Oxodiimidooctammindikobaltisalze* bezeichnet. Vf. schildert eingehend die Arbeitsweise bei der Konstitutionsbest. (Fig. im Original). — Nitrat, $(NO_3)_4$, bei der Aufarbeitung von Vortmanns Sulfat mit HNO_3; dunkelgrüne, prismatische Krystalle aus w., schwach HNO_3-haltigem W.; ll. in W. (neutral); fällt aus der Lsg. durch HNO_3 in lauchgrünen, watteartigen Nadeln. Wss. Lsgg. zers. sich sehr rasch, wobei unter Abscheidung von Kobaltoxyd die grüne Farbe über Gelb in Braun übergeht. Die frühere Beobachtung eines *wasserhaltigen Nitrats* konnte nicht bestätigt werden. — Sulfat, $(SO_4)_2 + 2H_2O$, grünlichgraue, silberglänzende, kleinblätterige Kryställchen; u. Mk. prismatische, an beiden Enden schwalbenschwanzartig aufgespaltene Prismen; unl. in W. Wird

aus der gelbbraunen Lsg. in konz. H_2SO_4 durch Verdünnen wieder ausgeschieden. Geht durch HCl in das Chlorid, durch HNO_3 in das Nitrat über. — Chlorid, $Cl_4 + 1H_2O$, kleine, grüne Krystalle aus W. durch HCl; fast unl. in konz. HCl; sll. in W.; die wss. Lsg. wird durch Zers. bald gelbbraun; angesäuerte Lsgg. sind sehr lange haltbar. Eine 1%ig. Lsg. zeigt folgendes Verhalten: Na_2SO_4 liefert grüne Prismen des Sulfats, Na-Phosphat einen gelbgrünen Nd., mkr. Krystalle, H-Dichromat kleine, zentrisch verwachsene Krystalle, $PtCl_4$ dunkelgrüne, prismatische Täfelchen, Kaliumplatinchlorür gelbliche, sechsseitige Krystalle, Ferrocyankalium nadelförmige Krystalle. — Bromid, $Br_4 + 1H_2O$, dunkelgrünes, mikrokrystallinisches Pulver; ll. in W.; die Lsg. wird bald gelbbraun. — Dithionat, $(S_2O_6)_2$, aus der wss., essigsäurehaltigen Lsg. des Nitrats durch eine konz. Lsg. von Dithionat; seideglänzend, blätterigkrystallinisch, infolge starker Oberflächenfarbe braun; durch Betupfen mit konz. HCl tritt die grüne Eigenfarbe zutage; fast unl. in W.

Tetraäthylendiamin-μ-aminoperoxoreihe (XIII.). Nitrat, $(NO_3)_4$, durch Kochen von Octammin-μ-aminoperoxokobaltinitrat in W. mit Äthylendiamin und Versetzen der k. Lsg. mit HNO_3; grüne Nadeln aus W. durch HNO_3. — Als Nebenprod. entsteht etwas *Triäthylendiaminkobaltisalz.* Eine essigsäurehaltige Lsg. des Nitrats liefert mit Rhodankalium oder NaJ ein braunes Rhodanat, bezw ein schwarzes Perjodid der *Tetraäthylendiamin-μ-aminooldikobaltireihe.* — Bromid, $Br_4 + 5H_2O$, körnigkrystallinische Kruste; im durchfallenden Licht gelbgrün, im auffallenden fast schwarz; ll. in W. (gelbgrün, neutral). Es scheinen wasserärmere Bromide zu bestehen. — *Tetraäthylendiamin-μ-ammoniumperoxodikobaltisalze* (XLII.). Nitrat, $(NO_3)_3 + 2H_2O$, aus Octammin-μ-aminoperoxonitrat und Äthylendiamin und Behandeln mit HNO_3 (unter bestimmten Bedingungen); hochrotes, krystallinisches Pulver; verwandelt sich bei langem Stehen in Lsg. in das grüne Nitrat (s. o.). — Bromid, $Br_3 + 3H_2O$, rote Krystalle; ll. in W. (braun); die Lsg. reagiert infolge der Hydrolyse sauer; durch Mineralsäuren wird die Lsg. rot dann grün. Unter gewissen Bedingungen entsteht ein Bromid mit 1 Mol. H_2O. — *Tetraäthylendiamin-μ-iminoperoxokobaltikobaltejodid* (XLIII.), aus Tetraäthylendiamin-μ-aminoperoxokobaltikobaltebromid in W., NH_3 und NaJ; kleine, braune Nadeln aus W. durch KJ. Entsteht auch als Zwischenprod. bei der Reduktion des Peroxonitrats mit NaJ in Essigsäure. Liefert mit der berechneten Menge $AgNO_3$ kleine, braune Nadeln des Nitrats. Mit K_2PtCl_4 entsteht das dunkelrotbraune Chloroplatoat; mit $KAuCl_4$ das dunkelchamoisrote Chloroauriat. — *Additionsverb. des Nitrats mit $AgNO_3$* (XLIV.), dunkelbraune Krystalle. — $Cu(NO_3)_2$ gibt eine apfelgrüne, krystallinische Additionsverb., $HgCl_2$ leuchtend rote Krystalle.

Tetraäthylendiamin-μ-aminooldikobaltisalze (XIV.). Jodid, J_4, aus grünem Tetraäthylendiamin-μ-aminoperoxokobaltikobaltenitrat in W., Eg. u. NaJ; hellrotes, krystallinisches Pulver. — Bromid, $Br_4 + 4H_2O$, glänzende, dunkelrote Kryställchen. — *Sulfatotetraäthylendiamin-μ-aminooldikobaltisalze* (XV.). Bromid, Br_3, aus Tetraäthylendiamin-μ-aminoperoxonitrat; rotes, krystallinisches Pulver. — *Octammindioldikobaltisalze* (XVI.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4434; C. **1908**. I. 9). Jodid, $J_4 + 2H_2O$, aus dem Chlorid + HJ; dunkelviolette Krystalle mit einem Stich ins Bräunliche; ll. in W.; zers. sich oberhalb 60°; wird an der Luft braun. — Chlorat, $(ClO_3)_4$, hochrote Kryställchen; ll. in W.; in der Hitze explosiv. — Bromat, $(BrO_3)_4$, rubinrote Krystalle; ll. in W. — Jodat, $(JO_3)_4$, hellviolette Krystalle; unl. in W. — Oxalat, $(C_2O_4)_2 + 2H_2O$, rubinrote Krystalle; unl. in W.; verliert bei 80° noch kein W. — Chromat, $(CrO_4)_2$, hellbraun; unter der Fl. seideglänzend; trocken, erdig; unl. — Phosphat, $(HPO_4)_2 + 6H_2O$, rosarote, seideglänzende Kryställchen; unl. — Chloroplatoat, $(PtCl_4)_2$, ziegelrote Kryställchen; unl. in W. — Chloroplateat, $(PtCl_6)_2 + 6H_2O$, kupferrote, seidenglänzende Nädelchen; unl. in W. — Chloroauriat, $(AuCl_4)_4 + 4H_2O$, ziegelrote Kryställchen; in W.

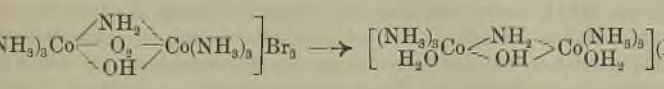
kaum l. — Fluorosilicat, $(SiF_6)_2$, hellvioletter, seidenglänzender Nd.; unl. in W. — *Tetraäthylendiamindioldikobaltisalze* (XVII.), aus *Cishydroxoaquodiäthylendiaminkobaltidithionat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 284), das nach einer verbesserten Methode gewonnen wurde. — Dioldikobaltidithionat, $(S_2O_6)_2$. — Bromid, $Br_4 + 4H_2O$, rotviolette Nädelchen; gibt bei 100° oder beim Stehen über H_2SO_4 2 Mol. H_2O ab; ll. in W. (blaurot, neutral). Liefert durch Einw. von k., konz. HBr Cisdibromodiäthylendiaminkobaltibromid, $[Br_2Co\,en_2]Br$. — Rhodanat, $(SCN)_4 + 3H_2O$, rotviolette Krystalle. — Nitrat, $(NO_3)_4$, derbe, purpurfarbige Krystalle aus W.; zll. in W. (blaurot). — *Octammin-μ-diaminodikobaltisalze* (XX.). Bromid, $Br_4 + 4H_2O$, ziegelrote, flimmernde Blättchen. — *Melanochlorid* (Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 159) wurde mittels veränderter Darstellungsmethode wesentlich rascher als früher gewonnen (J. FÜRSTENBERG). — *Diaquohexammin-μ-aminooldikobaltisalze* (J. FÜRSTENBERG). Nitrat (XXIII.), identisch mit dem früher (Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 161) beschriebenen Salz XLV; granatrote, flache, quadratische Prismen aus schwach HNO_3-haltigem W. (in der Wärme viel löslicher als in der Kälte); die wss. Lsg. reagiert sauer.

Hexammin-μ-aminodioldikobaltisalze (XLVI.). Jodid, J_3, aus Diaquohexammin-μ-aminooldikobaltinitrat in verd. Lsg. + KJ; bräunlichrote Nadeln; swl. in k. W. (neutral); beim Erwärmen erfolgt Jodausscheidung. — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, kleine Nadeln; zwl. in k. W. (neutral). — Chlorid, $Cl_3 + 1H_2O$; hellrote Nädelchen; ll. in W. (neutral). — Nitrat, $(NO_3)_3 + 3H_2O$, rote Kryställchen; ll. in W. (neutral). — *Nitratoaquohexammin-μ-aminooldikobaltisalze* (XLVII.), früher (Ztschr. f. anorg. Ch. **21**. 108; C. **99**. II. 517) als *Nitratoimidohexamminreihe* bezeichnet. — Nitrat, $(NO_3)_3 + 2H_2O$; die frühere Darst.-Methode wurde genauer ausgearbeitet; gelbbraune, flache Nadeln. Bei der Einw. von fl. NH_3 entsteht (S. MALMGREN) Octammin-μ-aminoolnitrat. — Chlorid, $Cl_3 + 1H_2O$, seideglänzende, chamoisfarbige, flache Nädelchen; ll. in W. (gelbbraun). — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, fleischfarbene, silberglänzende, flache Nädelchen. — *Trichloroaquohexammin-μ-aminodikobaltichlorid* (Melanochlorid) (XXIV.) geht bei 60—65° in *Tetrachlorohexammin-μ-aminodikobaltichlorid* (XLVIII.) über; beide Salze bilden glänzend violettschwarze, mkr., hexagonale Blättchen; swl. in W. — *Trichloronitratohexammin-μ-aminodikobaltinitrat* (IL.), aus dem Trichlorochlorid u. HNO_3, violettschwarz, krystallinisch; viel leichter l. in W. als das Trichlorochlorid.

Tetrabromohexammin-μ-aminodikobaltisalze (L.). Bromid, $Br + 2H_2O$; kleinkrystallinisch, braungrün; unl. in k. W.; verliert bei 70—80° das W. — Nitrat, $NO_3 + 2H_2O$, dem Bromid äußerlich vollkommen ähnlich. — *Dichlorohexammin-μ-aminonitrodikobaltisalze* (LI.). Chlorid, $Cl_2 + 1H_2O$, durch Erwärmen von Tetraquohexammin-μ-aminoolnitrat mit $NaNO_2$ in W. und Behandeln mit HCl; rötlichbraune Blättchen. Identisch mit *Hydronitritoimidohexammindikobaltichlorid* (Ztschr. f. anorg. Ch. **16**. 749). — Nitrat, $(NO_3)_2$, rotbraunes, krystallinisches Pulver; zll. in W. — *Hexammin-μ-aminoolacetatodikobaltisalze* (J. FÜRSTENBERG) (XXVI.). Jodid, J_3, rote, prismenförmige Nadeln oder glänzende Blättchen; wl. in W. (neutral); ll. in w. Essigsäure. — Bromid, Br_3, hellrote Nadeln; die wss. Lsg. reagiert neutral. — Chlorid, Cl_3, hellrote Nadeln; ll. in W. (neutral). — Nitrat, $(NO_3)_3$, hellrotes, kleinkrystallinisches Pulver; ll. in W. (neutral). — Chloroplatoat, $[\ ]_2(PtCl_4)_3$. glänzende, hellrote Kryställchen. — *Diaquohexammin-μ-aminoacetatodikobaltisalze* (LII.). Nitrat, $(NO_3)_4$, glänzende, hellrote Krystallblättchen; ll. in W. (sauer). — Bromid, Br_4, rot, kleinkrystallinisch; l. in W. (stark sauer).

Hexammin-μ-aminoolperoxokobaltikobaltesalze (LIII.) (M. GRIGORIEFF); identisch mit den *Ozoimidohexammindikabaltisalzen* (Ztschr. f. anorg. Ch. **21**. 109). — Bromid, $Br_3 + 2H_2O$, über verschiedene Darstellungsweisen s. Original; große, schwarzgrüne Nadeln; ll. in W. (neutral). — Chlorid, $Cl_3 + 1H_2O$, Krystalle aus wenig

W. — Nitrat, $(NO_3)_3 + 1H_2O$, dunkelgrüne, stark lichtbrechende Schuppen, bezw. sechsseitige Blätter. — *Symm. Dichlorohexammin-μ-aminoperoxokobaltekobaltisalze* (XXVIII.). Chlorid, Cl_2, schwarz, kleinkrystallinisch; swl. in W. — Nitrat, $(NO_3)_2$, wie das Chlorid. — *Symm. Dibromohexammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze.* Bromid, durch Erwärmen von Hexammin-μ-aminoperoxoolkobaltikobaltebromid mit HBr; grünschwarze, stark glänzende Kryställchen; swl. in W. Durch Einw. von fl. NH_3 entsteht die Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltereihe. — Reduziert man (M. GRIGORIEFF) Hexammin-μ-aminoperoxoolkobaltikobaltebromid mit SO_2, behandelt mit HBr und das entstandene Tetrabromohexammin-μ-aminodikobaltibromid mit $AgNO_3$, so gelangt man zum Diaquohexammin-μ-aminooldikobaltinitrat:



Asymm. Dichlorohexammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltechlorid (XXIX.), körnige, dunkelolivgrüne Krystalle. — Beim Kochen mit verd. HCl bildet sich unter Cl-Entw. Chloropentamminkobaltichlorid; purpurrote Kryställchen aus essigsäurehaltigem W. — Durch Einw. von fl. NH_3 entsteht die Octammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltereihe. — *Bromobromid* (LIV.), aus dem Chlorochlorid in W. durch NH_4Br; glänzende, schwarzbraune Nädelchen. Läßt sich mit fl. NH_3 quantitativ in Octammin-μ-peroxokobaltikobaltesalz überführen.

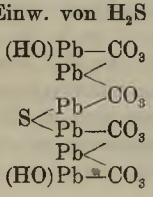
Hexammin-u-acetatodioldikobaltisalze (LV.). Chlorid, $Cl_3 + 4H_2O$, rote, lange Spieße; sll. in W.; verliert bei 100—110° 3 Mol. H_2O. — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, glänzende, violettrote Prismen; ll. in W. (rot). Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. H_2O mehr, welches bei 110° abgegeben wird. Durch Einw. von HCl entsteht Trichlorotriamminkobalt, $(H_3N)_3CoCl_3$. — Jodid, $J_3 + 1H_2O$, rote, glänzende Schuppen; zwl. in W. — Rhodanat, $(SCN)_3 + 1H_2O$, rotes Krystallpulver; zll. in W. — Nitrat, $(NO_3)_3 + 2H_2O$, glänzendrote, durcheinander gewachsene, monokline Prismen (bis 1 cm lang); verliert bei 100—110° 1 Mol. H_2O. — Bromiddithionat, $(S_2O_6)(Br) + 1H_2O$, rot, feinkrystallinisch. — *Diacetatoaquohexamminoldikobaltisalze* (LVI.). Bromid, Br_3, durch Einw. von Eg. auf Hexammintrioldikobaltibromid in W.; rote Nadeln; werden im Exsiccator über H_2SO_4 matt; an der Luft behalten sie den Glanz. Die frisch bereitete wss. Lsg. reagiert sauer, ist aber sehr unbeständig. Man kann das Bromid auch aus Hexammin-μ-acetatodioldikobaltibromid gewinnen. — *Hexammindiol-μ-nitrodikobaltisalze* (LVII.) (A. GRÜN, E. BINDSCHEDLER), durch Einw. von salpetriger S. auf die Hexammintrioldikobaltisalze in verd. Essigsäure. — Chlorid, $Cl_3 + 1H_2O$, zentrisch gruppierte, glänzende, orangerote Säulen (u. Mk. lange, ineinander verwachsene Säulen) aus 5 Tln. h. W. + etwas Essigsäure. — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, orangerote, glänzende, verfilzte Blättchen aus W. durch HBr; wl. — Nitrat, $(NO_3)_3 + 1H_2O$, lebhaft glänzende, rhombische Blättchen; etwas rotstichiger als das Chlorid; viel schwerer l. als dieses; 2,5 g lösen sich in 60 ccm W. — Sulfat, $[\,]_2(SO_4)_3 + 2H_2O$, orangerote, rhombische, flächenreiche, prismatische Krystalle aus ca. 100 Tln. schwach essigsäurehaltigem h. W.; fast unl. in k. W.

Dichlorohexammin-μ-nitrooldikobaltisalze (XXXI.) (E. BINDSCHEDLER, E. WELTI). Chlorid, Cl_2, durch Erwärmen von Hexammin-μ-nitrodioldikobaltichlorid mit konz. HCl; violette, blätterige Kryställchen mit glänzenden Flächen; wl. in k. W. Die violette wss. Lsg. wird beim Erwärmen orangerot, u. auf Zusatz von HCl scheidet sich Hexammin-μ-nitrodioldikobaltichlorid aus. — Nitrat, $(NO_3)_2$; blätterigkrystallinisches Pulver, etwas intensiver violett als das Chlorid; 0,2 g lösen sich in 150 ccm W.; zers. sich bei 100° vollständig, ohne vorher eine Gewichtsabnahme zu zeigen. Sulfat, $SO_4 + 1H_2O$, bedeutend schwerer l. als das Chlorid; zers. sich über

100°, bei niedrigerer Temperatur erfolgt kein Gewichtsverlust. — Dithionat, S_2O_6, violettes, kleinkrystallinisches Pulver; swl. in W. — *Dibromohexammin-μ-nitrooldikobaltisalze* (E. WELTI). Bromid, Br_2, durch Erhitzen von Nitrodiolbromid mit konz. HBr; grauschwarzes, feinkrystallinisches Pulver; wl. in W. (blauviolett); die Lsg. wird in der Wärme orangerot. — Nitrat, $(NO_3)_2$, violett- bis grauschwarzes Pulver; in W. leichter l. als das Bromid; die blauviolette Lsg. wird nach kurzer Zeit orangerot. — Dithionat, S_2O_6; etwas graustichiger als das Bromid; wl. in W.

Hexammin-μ-oldinitrodikobaltisalze (LVIII.). Chlorid, $Cl_3 + {}^1/_2H_2O$; man erhitzt Dichlorohexammin-μ-olnitrodikobaltichlorid mit $NaNO_2$ in W. + Essigsäure, setzt dann konz. HNO_3 hinzu und löst das Nitrat (rotorange Nadeln) aus h., halbkonz. HCl um; orange Nadeln. — *Hydroxoaquohexammin-μ-peroxoolkobaltikobaltesalze* (XXXII.) entstehen bei der Gewinnung von Melanochlorid in der Kälte, Vf. gibt eine genaue Beschreibung der Darstellungsmethode. — Sulfat, $[\ ]_2(SO_4)_3$, aus Ammoniumdoppelsulfat beim Kochen der konz., essigsäurehaltigen Lsg.; schwarze, glasglänzende Krystallblätter; zeigt beim Verreiben einen braunen Strich; wl. in W.; die wss. Lsg. zeigt alkal. Rk.; leichter l. in essigsäurehaltigem W. — Ammoniumsulfatdoppelsalz, $(SO_4)_2NH_4 + 1H_2O$, man sättigt die Lsg. des Nitrats mit $(NH_4)_2SO_4$ und versetzt mit dem gleichen Volumen Eg.; schwarze Krystalle; ll. in W. — Chlorid, Cl_3, braune, seideglänzende Nädelchen aus w., essigsäurehaltigem W. durch A.; sll. in W. (braun). — Bromid, $Br_3 + 1H_2O$, grünlichbraune Nädelchen; ll. in W. (braun); die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. Beim Aufbewahren wird das Bromid rötlich. — Nitrat, $(NO_3)_3$, glasglänzende, schwarzbraune, blätterige Krystalle aus wenig w. W. durch A.; gibt einen rein braunen Strich; ll. in W. (braun; Rk. alkal.). — *Chlorodiaquopentammin-μ-aminoperoxokobaltikobaltesalze* (LIX.). Chlorid, Cl; aus dem eben erwähnten Nitrat in essigsäurehaltigem W. + etwas HCl; grauschwarze, fettglänzende Kryställchen; fast unl. in W. — Nitrat, NO_3, aus dem Chlorid durch konz. HNO_3. — Behandelt man das Chlorid mit fl. NH_3, dann mit HBr, so resultiert Hexamminkobaltibromid. — Hydroxoaquohexammin-μ-peroxoolkobaltikobaltesulfat (XXXII.) liefert, mit Essigsäure und NaJ, dann mit NH_4Br behandelt, Hexammin-μ-acetatodioldikobaltibromid (LV.). — *Hexamminhexoltrikobaltisalze* (XXXIV.). Chlorid, $Cl_3 + 3H_2O$, grünlichbraune, glänzende Kryställchen; ll. in W. mit intensiv gelbbrauner Farbe. — Bromid, Br_3, kleine, braune Krystallschuppen; l. in W. (intensiv braun). — Dithionat, $[\ ]_2(S_2O_6)_3 + 2H_2O$; braune Krystalle; fast unl. in W. — Beim Fällen der Lsgg. sämtlicher Salze mit konz. HCl in der Kälte entsteht *Diaquohexamminpentoltrikobaltichlorid* (LX.), intensiv grünes Krystallpulver; sll. in W. (grünlichbraun). (LIEBIGS Ann. **375**. 1—144. 27/7. [2/6.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. F. Sacher, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleiweiß.* Bleiweiß wird, entgegen der üblichen Annahme, bei der Rk. mit H_2S in wss. Aufschlämmung nur zum Teil in Bleisulfid übergeführt; es geht vielmehr in ein *schwefelhaltiges basisches Bleicarbonat* über. Nur diejenigen Bleiatome im Bleiweißmolekül, an welche die OH-Gruppen gebunden sind, reagieren mit H_2S. Bei der Einw. von H_2S findet keine CO_2-Entw. statt. Dem S-haltigen basischen Bleicarbonat könnte nach den gefundenen Zahlen (80,23% Pb, 2,62% S, 11,38% CO_2) die Zus. $4PbCO_3 \cdot PbS \cdot Pb(OH)_2$ (Konstitutionsformel nebenstehend) zukommen. Ein Prod. von ähnlicher Zus. (80,30% Pb, 2,00% S u. 11,23% CO_2) entsteht bei Einwirkung von H_2S auf in absol. A. aufgeschlämmtes Bleiweiß. Bei der Einwirkung von H_2S auf



in W. aufgeschlämmtes Bleiweiß bei 85—90° wird das Bleihydroxyd vollständig, Bleicarbonat nur zu 6,8% in PbS verwandelt. Die Umwandlung des normalen *Bleicarbonats* erfolgt nur nach vorangegangener Hydrolyse. Beim Erhitzen (langsam auch schon bei gewöhnlicher Temp.) mit W. verwandelt es sich unter CO_2-Entw. in basisches Carbonat. Reines, wasserfreies *Bleisulfat*, welches in absol. A. aufgeschlämmt ist, bleibt bei der Einw. von trockenem H_2S weiß; fügt man zu dieser H_2S-haltigen, alkoh. Aufschlämmung tropfenweise W., so färbt sich $PbSO_4$ sogleich gelb, dann braun und schwarz. — Vollkommen trockenes H_2S erzeugt auf Bleipapier keine Sulfidbildung. — Durch Tageslicht wird das Reaktionsprod. von H_2S auf Bleiweiß ohne Zutritt von Feuchtigkeit, entgegen einer Annahme von E. TÄUBER, nicht gebleicht. (Chem.-Ztg. **34**. 647—48. 21/6. Lab. der Farbwerke, A.-G., Düsseldorf.) BLOCH.

F. Foerster, *Über das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge.* Nach Verss. von **M. Dolch**. Über die Wertigkeit des an Zinnanoden in alkal. Lsg. gelösten Metalles liegen in der Literatur einander widersprechende Angaben vor. Die Nachprüfung der Verss. von GOLDSCHMIDT u. ECKARDT (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 385; C. **1906**. II. 1406) bestätigte die Angaben dieser Forscher, daß nämlich ganz reines Zinn nur 2-wertig in Lsg. geht. Nach einiger Zeit tritt jedoch Passivität ein, es tritt Sauerstoffentw. u. Oxydation des zweiwertigen Zinns zu vierwertigem auf. Die Passivierung erfolgt um so später, je geringer die Stromdichte, u. je höher die Temp. ist. Die elektrolytisch hergestellten Stannolsgg. verändern sich bei Luftabschluß nach längerer Zeit. Es scheidet sich metallisches Zinn ab, u. es entsteht Stannat nach der Gleichung $2Sn^{\cdot\cdot} = Sn + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Es lag die Vermutung nahe, daß ein endliches Gleichgewicht eintritt, ähnlich wie bei Kupfer u. Quecksilber u. ihren verschiedenwertigen Ionen. Potentialmessungen von Stanni-Stannolsgg. an Pt-Elektroden und von Zinnelektroden in Stannolsg. bestätigen diese Vermutung nicht. Die Ursache der beobachteten Erscheinung wurde nämlich in der B. von Metazinnsäure (kolloidal oder gefällt) gefunden, wodurch die obige Rk. allmählich nach rechts getrieben wird.

Elektrolysiert man nicht ganz reine Zinnanoden, so beobachtet man nach einiger Zeit schon vor der Passivierung Stannatbildung. Der sich bildende Anodenschlamm umhüllt dann die Anode u. führt die B. einer an der Elektrode haftenden Schicht herbei, in der die Stannokonzentration sehr hohe Werte annimmt. Durch Abkratzen des Schlammes kann man willkürlich wieder die B. von Stannosalz hervorrufen. Auch durch Umhüllen von reinem Zinn durch Filtrierleinwand kann man die Stannibildung einleiten.

Die *Passivität* des Zinns, die auch an reinem Zinn unter allen Umständen schließlich eintritt, wird durch die B. einer unl. Schicht von Zinoxydoxydul verursacht. Dasselbe besitzt die Eigenschaft, in kolloidaler Lsg. an die Anode zu wandern und diese zu überziehen. Es entsteht auch bei der elektrolytischen Oxydation alkal. Stannolsgg. an Pt-Elektroden. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 599—606. 1/8. [6/5.*] Vortr. Hauptversamml. d. Deutsch. Bunsengesellschaft Gießen-Dresden.) SACKUR.

A. Mazzucchelli und **E. Pantanelli**, *Komplexe Ozosalze des Titans.* Hierüber ist bereits nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 518. 608; C. **1909**. II. 420. 505 berichtet worden. In diesen vorläufigen Mitteilungen ist aber der Wassergehalt des Salzes $O_2TiO, C_4H_4O_6, 2(C_4KH_5O_6), 9H_2O$ infolge eines Druckfehlers zu $10H_2O$ angegeben worden und in $9H_2O$ zu berichtigen. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 666—81. 30/7. 1910. [20/10. 1909.].) ROTH-Cöthen.

N. Parravano und **E. Viviani**, *Untersuchung über die ternären Legierungen von Kupfer, Antimon und Wismut.* Vgl. S. 549. Die übliche graphische Darst. von Gleichgewichten in ternären Legierungen wird erklärt; ein schematisches Diagramm wird gezeichnet, dem der Befund der Vff. zugrunde liegt, daß in dem ternären System keine andere Verb. auftritt, als in den betreffenden binären. Das ternäre System zerfällt also in die beiden Untersysteme Cu—Cu_3Sb—Bi und Cu_3Sb—Sb—Bi. Cu_3Sb und Bi sind im fl. Zustand nur partiell mischbar u. bilden weder Verbb., noch feste Lsgg. Fast alle Legierungen besitzen drei Haltepunkte: 640° (Abscheidung von Cu_3Sb aus der einen fl. Schicht), 390—400° (Umwandlung von β-Cu_3Sb in α-Cu_3Sb) und 269° (Erstarrungspunkt des Bi). Die beschränkte Mischbarkeit von Cu_3Sb u. Bi kompliziert die Verhältnisse in unerwarteter Weise. Das schematische Dreiecksdiagramm wird diskutiert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 69—75. 17/7.*) W. A. Roth-Greifswald.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Umriß einer auf das Entropiegesetz gegründeten Theorie der organischen Chemie.* (Denkschrift zur 20. Jahrfeier der Clark-Univ., Worcester, Mass.) Die Ausführungen des Vfs., der die Erscheinungen der organischen Chemie durch die Umwandlung „freier chemischer Energie“ in „gebundene“ erklärt, lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 990 bis 1007. Aug. 1910. [15/9. 1909.] Newton Centre, Mass.) Pinner.

M. Reinganum, *Zur Thermodynamik des Isopentans.* (Nach der Dissertation von **G. Vogel**.) (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 662—64. 15/8.; Physikal. Ztschr. **11**. 735—36. 15/8. [7/5.*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Freiburg. — C. **1910**. II. 549.) Sackur.

P. Beaulard, *Über die elektrische Absorption einiger Alkohole.* Der Vf. bestimmte nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 960; C. **1908**. II. 11) für verschiedene *Alkohole* und für die Wellenlängen $\lambda = 12$ m und $\lambda = 35$ m die DE. Die Werte für n^2 in der Drudeschen Formel $\varepsilon = n^2(1 - \chi^2)$ wurden den Arbeiten von Drude entnommen. In der folgenden Tabelle bezieht sich der erste Wert für ε, die Dielektrizitätskonstante, und χ, den Absorptionsindex, auf $\lambda = 12$ m, der zweite Wert auf $\lambda = 35$ m:

	n^2	ε	χ
Methylalkohol	33,28; 33,31	2,567; 4,303	0,966; 0,932
Äthylalkohol	25; —	3,701; 4,565	0,923; 0,907
Propylalkohol	13,32; 13,39	3,347; 4,959	0,865; 0,793
Isopropylalkohol	15,57; 15,96	2,689; 3,577	0,898; 0,880
Butylalkohol	7,6; —	2,974; 3,868	0,780; 0,707
sek. Butylalkohol	11,4; —	2,547; 3,104	0,881; 0,853
tert. „	6,5; —	1,995; 2,315	0,832; 0,802
Isobutylalkohol	6,1; —	2,078; 2,260	0,812; 0,793
Amylalkohol	16; —	2,206; 2,362	0,928; 0,923
Allylalkohol	?	2,369; 2,128	norm. Dispersion?
Heptylalkohol	4,1; —	2,663; 2,944	0,592; 0,531
Benzylalkohol	10,6; —	2,728; 3,365	0,861; 0,826
Glycerin	56,25; 85	3,152; 4,415	0,971; 0,972

Die Dispersion ist also mit einer Ausnahme (Allylalkohol) normal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 55—57. [4/7.*].) Bugge.

V. Grignard und **P. Abelmann**, *Über ein Verfahren zur Synthese einiger Aldole und der korrespondierenden Aldehyde.* (Vgl. GRIGNARD u. REIF, Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 114; C. **1907.** I. 1400.) *Dipropanal* (*Methyl-4-pentanolal-3,5*), durch Schütteln von Propanal mit Kalilauge in Ggw. von Ä. unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 10—12°. Ausbeute an nicht destilliertem Dipropanal 75—80%, an destilliertem Prod. 55—60%. Das auf diese Weise gewonnene Dipropanal ist reiner als das nach den älteren Verff. dargestellte; $Kp._{11}$ 84—86°, $D.^{25}_4$ 0,986, n_D = 1,45017, Mol.-Refr. = 31,624, ber. 31,423.

Äthylpropylaldol (*Methyl-3-butanolal-2,4*), aus 120 g Acetaldehyd, 100 g Propanal, 400—450 g Ä. und 60—80 ccm 10%ig. Kalilauge bei 5—10°, $Kp._{12}$ 74—76°, $D.^{14}_4$ 1,007, n_D = 1,43921, Mol.-Refr. 26,66, ber. 26,82. *Oxim*, $C_5H_{11}O_2N$, $Kp._{10}$ 122—123°, ohne Abspaltung von W., fixiert kein Brom.

Dehydratation der Aldole. Um vom Dipropanal zum Methyläthylacrolein zu gelangen, setzt man nach beendigter Kondensation des Propanals (s. o.) der Reaktionsfl. Ä. und darauf portionsweise wss. Kalilauge (1 + 1) zu, wobei man, ohne das Schütteln zu unterbrechen, die Temp. langsam auf 30° steigert. Sobald der Ä. sich gelblich zu färben beginnt, kühlt man sofort wieder ab u. isoliert das gebildete *Methyläthylacrolein* in üblicher Weise. Ausbeute ca. 70%. $Kp._{745}$ 134 bis 136°, $D.^{25}_4$ 0,8544, n_D = 1,44647, Mol.-Refr. 30,615, ber. 29,503. — Beim Äthylpropylaldol verläuft dieselbe Rk. weniger glatt, weil der entstehende Tiglinaldehyd gegen Alkalien bedeutend empfindlicher ist, als das Methyläthylacrolein, jedoch ist der so gewonnene *Tiglinaldehyd* im Gegensatz zu dem nach dem Verf. von LIEBEN und ZEISEL erhältlichen Prod. frei von Crotonaldehyd. Kp. 116°, $D.^0$ 0,886, $D.^{18}_4$ 0,870, n_D = 1,44956, Mol.-Refr. 25,93, ber. 24,907. *Oxim*, Krystalle aus Ä., F. 43°, $Kp._{10}$ 66—67°. *Semicarbazon*, F. 225° (nicht korr.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7.** 638—45. 5/7.) DÜSTERBEHN.

W. A. Drushel und **J. W. Hill**, *Hydrolyse der Ester halogensubstituierter Säuren.* Es wurde die Verseifungsgeschwindigkeit der *Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Isobutylester* der *Essig-, Chlor- u. Bromessigsäure* durch verd., wss. Halogenwasserstoffsäuren bei verschiedenen Tempp. bestimmt. — Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt hauptsächlich von der Natur der S. im Ester ab und wird durch Einführung von Halogen verringert; die Ester verschiedener Alkohole mit derselben S. weichen in der Verseifungsgeschwindigkeit nur wenig voneinander ab. Die Konstanten der Ester von Essig-, Chlor- und Bromessigsäure mit demselben Alkohol stehen im Verhältnis 33 : 21 : 25. Bei Verwendung von $^1/_{20}$-n. HCl als Katalysator ist der Temperaturkoeffizient für das Intervall 25—35° = 2,0, für 25—40° = 3,0, bei $^1/_{20}$-n. HBr für 25—35° = 1,7. — Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgt bei den Estern der Chlor- und Bromessigsäure mit wss. HCl und HBr nicht; dagegen tritt bei der Einw. von wss. HJ auf Jodessigester freies Jod auf. — Die Vff. haben zu ihren Verss. einen rasch auf beliebige Temp. einstellbaren und die Temp. auf ±0,01° genau konstant haltenden *Toluolthermoregulator* benutzt, der im Original abgebildet ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **30.** 72—78. Juli. Kent. Chem. Lab. d. YALE-Univ.) HÖHN.

A. Piutti und **G. Calcagni**, *Die Bromadditionsgeschwindigkeit der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.* I. Mitteilung. Aus den tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultaten geht hervor, daß die Additionsgeschwindigkeit dieser 3 SS. für Brom sehr groß ist, und zwar für *Citracon-* und *Itaconsäure* (den Maleinderivaten, F. 80 und 161°) vollzieht sich die Rk. fast in der gleichen Zeit (910″ für die erstgenannte, 967″ für die zweite S.), während die Rk. für die *Mesaconsäure,* die fumaroide Form, F. 202°, weit mehr Zeit braucht (2715″). Dieses Resultat

steht im Einklang mit den Beobachtungen z. B. von G. ABATI (Gazz. chim. ital. **38.** I. 161; II. 577; C. **1908.** I. 1780; **1909.** I. 655) über die Additionsgeschwindigkeit für Brom seitens der Tetrahydrophthalsäureanhydride, nach denen die cis-Formen weit rascher das Brom addieren als die trans-Formen. Die Konstanten der Citracon- u. Itaconsäure zeigten übrigens starke Schwankungen, weit mehr als die Konstanten der Mesaconsäure. Als Lösungsmittel für die SS. diente W. Das sorgfältig durch wiederholte Erstarrungen und Umkrystallisierungen (aus W.) gereinigte Brom wurde in $^1/_{100}$-n. Lsgg. angewandt; die SS. in von außen dunkel (um Lichteinww. auszuschließen) gemachten 250 ccm-Kolben mit der Bromlsg. vermischt und dann je 10 ccm mit 1 cm 5%ig. KJ und $^1/_{200}$-n. Natriumhyposulfit titriert. Hierbei ist zu beachten: a) Die als Indicator benutzte Stärkelsg. muß sorgfältig nach den Angaben TREADWELLs bereitet sein (vgl. TREADWELL, Lehrbuch der quantitativen analytischen Chemie. b) Die Hyposulfitlsg. muß in völlig verschlossenen Jenaer Glasgefäßen aufbewahrt werden. c) Die Bromlsg. muß jedesmal kurz vor der Verwendung titriert werden. d) Die Konzentration des KJ muß bei den Titrationen die gleiche bleiben. Die Zeit wurde nach dem Augenblick bemessen, in dem der erste Tropfen der Mischung in die KJ-Lsg. fiel, d. h. wenn die Einw. des Broms auf die angewandte S. aufzuhören anfing. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante geschah nach der Gleichung für dimolekulare Rkk.: $\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 577—82. 30/7.) ROTH-Cöthen.

C. S. Hudson, *Eine Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem optischen Drehungsvermögen der Zuckerlactone.* (Ion **2.** 148—56. — C. **1910.** I. 1348. 2074.) BLOCH.

C. S. Hudson und **H. S. Paine**, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase.* V. *Die Zerstörung der Invertase durch Säuren, Alkalien und heißes Wasser.* (IV. vgl. S. 194.) Bei niedrigen Tempp. ist die *Zerstörungsgeschwindigkeit der Invertase durch Säuren und Alkalien* geringer als bei 30°, daher ist zu erwarten, daß bei genügender Erhöhung der Temp. auch die H- und OH-Ionen des reinen W. eine Zerstörung des Enzyms bewirken werden. Tatsächlich haben Vff. eine derartige Wrkg. festgestellt, die bei 60° langsam, rascher bei 65° verläuft. Aus dem stetigen Übergang der Werte ist zu entnehmen, daß die Zerstörung durch h. W. derselben Ursache zuzuschreiben ist wie die durch SS. oder Alkalien, also einer Hydrolyse des Enzyms. Hieraus ergibt sich auch, daß bei trockenem Erwärmen selbst viel höhere Tempp. (bis über 100°) keine schädigende Wrkg. äußern, da keine hydrolytische Wrkg. eintreten kann. — Der Temperaturkoeffizient für die Zerstörungsgeschwindigkeit ergab sich im Durchschnitt vieler Beststt. mit SS. und Alkalien verschiedener Konzentrationen zu 3,1, also in dem für chemische Rkk. gewöhnlichen Bereiche liegend.

Rohrzucker und Fructose schützen Invertase vor der schädigenden Wrkg. des Alkohols, Fructose auch vor der Zerstörung durch SS. u. Alkalien (während Rohrzucker die letztere Wrkg. nicht zeigt). Durch Messung der Zerstörungsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Fructose und in Ggw. verschiedener Mengen dieses Zuckers wurde die Größe der Schutzwrkg. bestimmt. Es zeigte sich, daß diese der Konzentration des Zuckers nicht proportional ist, sondern sich asymptotisch einem Maximalwerte nähert. Die Schutzwrkg. ist wohl dadurch zu erklären, daß das Enzym mit dem Zucker eine gegen die Einw. von SS. etc. widerstandsfähigere Verb. eingeht. — Tabellen und Kurven vgl. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 985—89. Aug. Washington, D. C. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chem.) PINNER.

F. Bottazzi und **C. Victorow**, *Über die kolloidalen Eigenschaften, besonders über die elektrische Wanderung der Stärke.* Die neueren Arbeiten über die Zus. der Stärke (Amylose + Amylopektin + Phosphate) werden kurz zusammengefaßt. Der Einfluß von Alkali und S. auf die Viscosität und die Koagulation der Stärke wird erklärt. — Die Vff. stellen ihre Stärke folgendermaßen dar: Reinste Handelsstärke wird mit W. gemischt (1 : 4) u. in 60%ig. KOH-Lsg. gegossen, 3 Stdn. auf 100° erwärmt und mit dem doppelten Volumen 96%ig. A. versetzt. Der Klumpen wird nach 24 Stdn. zerkleinert, mit A. gewaschen und in wenig h. W. gel. Die k. Lsg. wird nochmals mit A. gefällt, gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Eine 2%ig. Lsg. wird bis zum Verschwinden der alkal. Rk. dialysiert; dabei fällt, weil das Alkali abwandert, Amylopektin aus, während die *Amylose* in Lsg. bleibt, neben etwas *Amylopektin*, das durch SS. niedergeschlagen wird. Die Lsg. zeigt unter der Wrkg. einer starken Spannung einen deutlichen Massentransport zur Anode, der in saurer oder alkal. Lsg. fortfällt, wenn die Konzentration des NaOH ca. $^1/_{200}$-, die der H_2SO_4 $^1/_{1500}$—$^1/_{2000}$-n. ist. Die S. fällt die transportfähige Substanz, das Alkali wirkt anders.

Die Vff. setzen der Stärkelsg. S. zu, bis nichts mehr ausfällt, und dialysieren die überstehende Lsg. (A) und den unteren, das Amylopektin enthaltenen Teil (B) bis zum Verschwinden der sauren Rk. Die Lsg. A zeigt dann keine Wanderung, wohl aber die Lsg. B. Die Amylose (A) unterscheidet sich also deutlich von den gewöhnlichen Kolloiden, ist aber trotzdem ein solches. Auch bei der Fällung mit A. verhalten sich Amylose und Amylopektin verschieden. Auch durch Ultrafiltration können beide leicht getrennt werden, doch enthalten die ersten Fraktionen noch ein wenig Amylopektin.

Die Amylose scheint ein Übergangsprod. von den krystallisierenden Saccharidn zu den komplexen Polysacchariden zu sein, das in all seinen Eigenschaften zwischen jenen beiden Gruppen steht.

Fügt man zu *neutralem Serumalbumin* ganz wenig Alkali, so wandert das Eiweiß zur Anode, fügt man ganz wenig S. hinzu, so wandert es zur Kathode. Bei Ggw. von einem Überschuß von einem Elektrolyten wandert weder das Albumin, noch das Glykogen, noch das Amylopektin unter dem Einfluß des Stromes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 7—14. 3/7.* Neapel. Inst. f. exper. Physiol. a. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Fichter, *Über die Drechselsche Harnstoffsynthese.* (Vgl. Fichter u. Kappeler, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 937; C. **1910**. I. 236.) Die elektrolytische B. von *Harnstoff* gelingt an Platinelektroden mit Gleichstrom, wenn man eine an Ammoniak u. Ammoniumcarbaminat gesättigte Lsg. und gekühlte Elektroden verwendet. Ein Diaphragma ist unnötig. Bei einer Stromdichte von 0,5—0,6 Amp./qcm entstehen 0,6—0,7 g Harnstoff für 100 Ampèrestunden. Andererseits wird Harnstoff in demselben Elektrolyten während der Elektrolyse zerstört, so daß die Ausbeute die Differenz der gebildeten u. oxydierten Mengen darstellt. An Stelle der Pt-Anoden lassen sich auch Anoden aus Eisenoxyduloxyd mit Erfolg verwenden, desgleichen Graphitanoden, die auch ohne Carbaminatzusatz in konz. NH_3 Harnstoff ergeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 610—12. 1/8. [6/5.*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Basel.) Sackur.

W. E. Ringer, *Über die Bedingungen der Ausscheidung von Harnsäure und harnsauren Salzen aus ihren Lösungen.* Zweck der Unters. war ein Studium des *Verhaltens von Harnsäure u. von Na- u. K-Uraten in Lsgg. verschiedener Acidität* im Anschluß an die Unters. von His und Paul (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 1; C. **1900**. II. 42), Gudzent (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 25; C. **1909**. II. 118) und die

Verss. des Vfs. über Harnacidität (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 341; C. **1909**. II. 1119). Außer den Mono- und Dimetalluraten bestehen *Quadriurate*, Urate, welche auf 2 Harnsäuremolekeln ein Atom K oder Na enthalten. Ein solches Quadriurat liegt in dem oft im Harn auftretenden *Sedimentum lateritium* vor. Die Art der Harnsäureabscheidung (Quadriurat, Mononatrium- oder Monokaliumurat), sowie die Harnsäurelöslichkeit ist von der Acidität der Lsg. sehr abhängig. Vf. untersuchte das *Verhalten der Harnsäure bei konstanter Phosphorsäurekonzentration* (2,076 g P_2O_5 pro l), so daß das System vom Standpunkt des heterogenen Gleichgewichts drei Komponenten [Na_2O (oder K_2O), Harnsäure u. W.] besitzt. Graphisch werden die hierbei bestehenden Verhältnisse an einem Tetraeder mit geradwinkliger Basis (nähere Interpretation vgl. im Original) illustriert.

Die ausgeführten Löslichkeitsverss. zeigten, daß die Harnsäure leicht zu Übersättigung Veranlassung gibt und bei längerer Versuchsdauer, besonders bei Luftzutritt, leicht zers. wird. Die Übersättigungserscheinungen werden wahrscheinlich zum Teil durch die metastabilen Lactamurate (GUDZENT, l. c.) erklärt. Bei der Aufsuchung der bei der betreffenden P_2O_5-Konzentration mit Harnsäure u. Mononatriumurat im Gleichgewicht befindlichen Lsg. wurde nicht dieselbe Lsg. erhalten, wenn Lsg. von NaH_2PO_4 mit Na-Urat oder Lsg. von Na_2HPO_4 mit Harnsäure geschüttelt wurde. Deshalb wurde die Gleichgewichtslsg. aus den Bestst. und mit Hilfe der GUDZENTschen u. HIS u. PAULschen Löslichkeit berechnet, u. zwar auf 100 000 Molekeln 34,2 Mol. Na_2O, 1,76 Mol. Harnsäure, 26,3 Mol. P_2O_5. Danach konnten die *Löslichkeitskurven der Harnsäure und des Mononatriumurats* angegeben werden. Mittels dieses Diagramms läßt sich das Verhalten der Lsgg. dieser P_2O_5-Konzentration in bezug auf die festen Phasen, welche zur Abscheidung kommen, sowie die Harnsäuregehalte der Endlsgg. voraussagen. Für die K-Verbb. der Harnsäure, deren Gleichgewichtslsg. auf 38,67 Mol. K_2O, 3,2 Mol. Harnsäure und 26,3 Mol. P_2O_5 berechnet wurde, wurde ein analoges Diagramm abgeleitet.

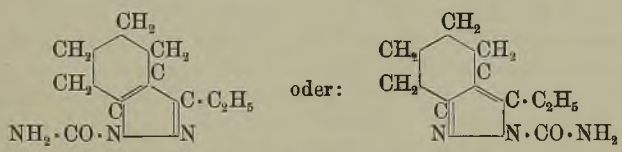
Die gefundenen Resultate geben eine Übersicht über das Verhalten im Harn. Jedoch werden hier die Erscheinungen durch Änderungen im P_2O_5-Gehalt, durch das Auftreten von Neutralsalzen, sowie von kolloidalen Bestandteilen bisweilen weniger durchsichtig. Die kolloidalen Bestandteile können die Verzögerung bei der Gleichgewichtsstellung merklich verstärken.

Das *Sedimentum lateritium* zeigt sich im System Na_2O (oder K_2O), P_2O_5, Harnsäure und W. als metastabil, was sich experimentell bestätigen ließ. Seine B. erfolgt oft in den Fällen, wo infolge schneller Abkühlung eine ziemlich schnelle Harnsäureausfällung stattfinden muß. Es entsteht nach dem von ROBERTS (British med. Journ. **1902**. I. 1285) ausgeführten Verf. (Abkühlung einer mit Harnsäure behandelten h. 3%ig. Kaliumacetatlsg.) bei Verwendung einer Natriumphosphatlsg. von der Acidität der 3%ig. Kaliumacetatlsg. *Kaliumquadriurat* bildet sich auch beim Abkühlen eines Gemisches aus einer auf 40° erwärmten Kaliumphosphatlsg. (von der im mittelsauren Harn vorliegenden Acidität) und einer auf 40° erhitzten Monokaliumuratlsg.

Durch eine Reihe von Löslichkeitsverss. im System Na_2O—Harnsäure—Wasser wurde die *Löslichkeitskurve für das Mononatriumurat* über eine ziemlich große Strecke bestimmt. Es zeigte sich, daß das Dinatriumurat selbst bei verhältnismäßig stark alkal. Lsgg. als feste Phase nicht auftritt. Durch Löslichkeitsbestst. bei verschiedenen P_2O_5-Konzentrationen wurde der Verlauf der *Löslichkeitskurven für Harnsäure neben Mononatrium (bezw. K-) und für Mono- neben Dinatriumurat* angedeutet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 332—403. 1/8. [24/6.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. E. Blaise und **A. Koehler**, *Über die Ringschließung der Ketosäuren.* (Kurzes

Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1909**. II. 119.) Nachzutragen ist folgendes: *Propanoyl-1-cyclopentanon-2*, $\overline{CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO}\cdot C_2H_5$; färbt $FeCl_3$ violett. $C_{16}H_{24}O_4Cu$, schmutziggraue Blättchen aus absol. A., zl. in h. absol. A. mit schön grüner Farbe. $C_{16}H_{24}O_4Mg \cdot 2H_2O$, aus 10 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 25 g W., 15 g Holzgeist, 4 g NH_4Cl, 4 g NH_3 und 12,4 g Keton, weiße Nadeln aus A., F. 113—114° unter Zers., ll. in h., swl. in k. A. *Pyrazol*, $C_8H_{12}N_2$, aus dem Keton und Hydrazinhydrat, hexagonale Prismen aus Bzl. + PAe., F. 119°, sll. in Bzl. u. Eg., gibt in Benzollsg. das doppelte, in Eg.-Lsg. das einfache Mol.-Gew. *Disemicarbazon*, $C_{10}H_{18}O_2N_6$, Krystallpulver aus A., F. 236° (MAQUENNEscher Block). — *Methyl-1-propanoyl-1-cyclopentanon-2*, $C_9H_{14}O_2 = \overline{CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO}\cdot C_2H_5$, durch Methylierung des Propanoylcyclopentanons, farblose Fl., $Kp._{12}$ 94—96°, färbt $FeCl_3$ nicht. — *Äthyl-1-propanoyl-1-cyclopentanon-2*, $C_{10}H_{16}O_2$, farblose Fl., $Kp._{12}$ 107—108°, färbt $FeCl_3$ nicht. — *δ-Propionyl-n-capronsäure* (*Methyl-4-octanon-3-säure-8*), $C_9H_{16}O_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Methyl-1-propanoyl-1-cyclopentanon-2, farblose Fl., $Kp._{10}$ 164°. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, Krystalle aus A., F. 139,5°, ll. in h. A. — *δ-Propionylönanthsäure* (*Äthyl-4-octanon-3-säure-8*), $C_{10}H_{18}O_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus dem Äthyl-1-propanoyl-1-cyclopentanon-2, farblose Fl., $Kp._{11}$ 177°, unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, weißes Krystallpulver aus A., F. 158—159°, ll. in h. A. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{23}O_2N_3$, kanariengelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 73° (Hg-Bad), 83—84° (unscharf) beim langsamen Erhitzen. *Äthylester*, $C_{12}H_{22}O_3$, farblose Fl., $Kp._{11}$ 136°.



Propanoyl-1-cyclohexanon-2, $C_{18}H_{26}O_4Cu \cdot H_2O$, grünlichgraue Krystalle aus A., l. in h. A. mit dunkelgrüner Farbe. — *Carbamylpyrazol*, $C_{10}H_{15}ON_3$ (s. vorstehende Formel), aus dem Keton und Semicarbazidchlorhydrat in Ggw. von Na-Acetat, Prismen aus verd. A., F. 126—127° (Hg-Bad), 118° (unscharf) beim langsamen Erhitzen, ll. in h., wl. in k. verd. A., ll. in Bzl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 710—21. 20/7.) DÜSTERBEHN.

H. R. Kruyt, *Das Gleichgewicht fest-flüssig-gasförmig in binären Mischkrystallsystemen.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 542; C. **1910**. I. 1570.) Vf. untersuchte im Anschluß an KÜSTER, WÜRFEL u. DAHMER (Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 65; **51**. 222; C. **1905**. I. 78. 925) die *Dreiphasengleichgewichte im System p-Dichlor- und p-Dibrombenzol.* F. von $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ 53,0°; $p\text{-}C_6H_4Br_2$ 87,2°. Interessenten müssen auf das Original mit seinen Tabellen und Diagrammen verwiesen werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **19**. 32—35. 9/6. [28/5.*] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) GROSCHUFF.

Stroud Jordan, *Die Kondensation einiger primärer aromatischer Amine mit Chloralanilin.* Bei Ggw. von nur einem Mol. Amin entsteht mit Aldehyden kein Kondensations-, sondern nur ein Anlagerungsprod., dagegen bei Einw. von überschüssigem Amin die SCHIFFsche Base (vgl. EIBNER, LIEBIGs Ann. **302**. 340; C. **98**. II. 1098). Durch Einw. eines Mol. Amin auf Chloralanilin in Abwesenheit

von freiem Chloral entsteht ein Kondensationsprod. von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Amin, die auch untereinander verschieden sein können. — *Verb.* $(C_6H_5NH)_2CH \cdot CCl_3$, aus Anilin und Chloralanilin in A. — *Verb.* $C_{15}H_{11}O_2N_3Cl_3 = (C_6H_5NH)(C_7H_4O_2N_2)CHCCl_3$, aus Chloralanilin und 1,3,4-Nitrotoluidin in Bzl. Gelbbraune Krystalle (aus Bzl.), F. 98—99°, ll. in A., Eg., Aceton, Bzl., Ä., Toluol; wl. in Gasolin, PAe., Lg. Der Körper wird durch W. nur wenig zers., durch SS. in seine Komponenten zerlegt; durch Br in Eg.-Lsg. entsteht ein weißer Nd., der aus den Hydrobromiden der beiden Amine besteht. Die Verb. zers. sich leicht unter B. von *5-Chlor-3-nitro-4-toluidin.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 973—77. Aug. Boston. Chem. Lab. of the Massachusetts Inst. of Techn.) PINNER.

L. Nomblot, *Über die Nitrosoderivate der Acidylhydrazobenzole.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1910**. I. 1243.) Nachzutragen ist folgendes: Zinkstaub und Eg. wirken auf die Nitrosoderivate wie das Hydrazinhydrat; indem sie die Nitrosogruppe abspalten und die Acidylhydrazobenzole regenerieren: in ganz geringem Maße erfolgt daneben eine Spaltung in Anilin und Acetanilid, bezw. Benzanilid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 672—76. 5/7. Paris. Inst. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Untersuchungen über die Fixierung des Trioxymethylens durch die Magnesiumderivate der Homologen des Benzylbromids.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1108; C. **1909**. I. 1989.) Das *Mesitylmagnesiumbromid* verhält sich Trioxymethylen gegenüber wie das Benzylmagnesiumbromid und bildet Mesitylcarbinol. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2OH$, an Stelle des zu erwartenden symm. Xylyläthylalkohols, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Neben Mesitylcarbinol entsteht eine größere Menge des korrespondierenden Äthers, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Wie das m-Tolylmagnesiumbromid bildet sich auch das Mesitylmagnesiumbromid nur schwierig, so daß gleichzeitig eine beträchtliche Menge von symm. Dixylyläthan, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, entsteht. — *Mesitylbromid*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2Br$, Nadeln, F. 40°, $Kp._{22}$ 118°. — *Mesitylcarbinol*, weiße Nadeln, F. 88—89°, $Kp._{15}$ 140—141°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ *Mellophansäure*, $C_6H_2(COOH)_4$, F. gegen 240°. *Phenylurethan*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Prismen aus A., F. 124—125°. — *Mesitylcarbinoloxyd*, weiße Nadeln, F. 148°, zl. in h., fast unl. in k. A., wird durch eine HBr-Eg.-Lsg. bei 100° in *Tetramethylbenzolbromid*, $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H_2(CH_2Br)^2$, Tafeln aus Lg., F. 52°, verwandelt, welches seinerseits wieder zu Mesitylcarbinol verseift wird. — *Symm. Dixylyläthan*, Tafeln aus Lg., F. 78°, $Kp._{15}$ 210°. — Als weiteres Reaktionsprod. entsteht bei der Einw. von Trioxymethylen auf Mesitylmagnesiumbromid eine gewisse Menge einer O-reichen Fl. vom $Kp._{15}$ 112°.

Symm. Xylyläthylalkohol, durch Reduktion des symm. Xylylessigsäureäthylesters mittels Na und A., farblose, bewegliche Fl. von schwachem Rosengeruch, $Kp._{15}$ 134 bis 135°; *Phenylurethan*, Prismen aus A., F. 99°; *Acetat*, farblose Fl., $Kp._{13}$ 138—139°. *Symm. Xylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Mesitylbromid u. KCN, weiße Nadeln aus W., F. 103°; *Äthylester*, ölige, ziemlich bewegliche Fl., $Kp._{18}$ 141—142°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 149—51. [11/7.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 841—46. 5/9.) DÜSTERBEHN.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Über das Dehydrodicarvacrol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 661—66. 5/7.; Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 49—55. 16/7. — C. **1910**. II. 211.) DÜSTERBEHN.

L. Braisaz, *Über den Zustand des Chlors in den Benzylderivaten des Handels.* Destilliert man *Benzylacetat* des Handels, so sind die zuerst übergehenden Teile

reicher an Cl; die nachfolgenden werden immer schwächer daran. Destilliert man eine Probe mit dem 2—3fachen Gewicht destilliertem W., so läßt sich im Destillat Cl als HCl nachweisen und parallel damit die Ggw. von Benzylalkohol (der noch Cl-haltig ist). Erhitzt man Benzylacetat einige Stunden mit geschmolzenem und gepulvertem Na-Acetat und etwas Eg., so ist die mit W. aufgenommene Schmelze reich an NaCl, und das verbleibende Benzylacetat ist chlorärmer geworden; nach 6—7maliger derartiger Behandlung ist es chlorfrei geworden. — Aus alledem ergibt sich, daß das Chlor der Benzylverbb. des Handels am häufigsten auf eine Spur Benzylchlorid zurückzuführen ist (welche der Verarbeitungsreaktion und den Reinigungsverff. entwischt) und nicht etwa auf die Ggw. von am Kern substituierten aromatischen Chlorverbb. (Moniteur scient. [4] **24**. I. 384. Juni.) BLOCH.

E. Emet Reid, *Studien über Esterifizierung.* Die *Esterifizierung von Thiolbenzoesäure durch Äthylalkohol und von Benzoesäure durch Äthylmercaptan.* Nach HENRY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 2041) wird bei der Esterifizierung der Alkohol addiert und hernach W. abgespalten. Nach FRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **68**. 1557) wird bei Ggw. von HCl als Zwischenprod. ein Säurechlorid gebildet. Zur Entscheidung der Frage esterifizierte der Vf., da die Angaben FLEISCHERS (LIEBIGS Ann. **140**. 236) bezüglich der Thionbenzoesäure, $C_6H_5 \cdot CS \cdot OH$, wohl irrtümlich sind, Thiolbenzoesäure mit A. und Benzoesäure mit Mercaptan. Die Rkk. können verlaufen nach:

$$1'.\quad C_6H_5CO \cdot SH + H \cdot OC_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5C\begin{cases} SH \\ OH \\ OC_2H_5 \end{cases} \rightleftharpoons C_6H_5CO \cdot OC_2H_5 + H_2S \quad (a)$$

$$2'.\quad C_6H_5CO \cdot SH + HO \cdot C_2H_5 \rightleftarrows \qquad\qquad \rightleftharpoons C_6H_5CS \cdot OC_2H_5 + H_2O$$

$$1''.\quad C_6H_5CO \cdot OH + H \cdot SC_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5C(OH)_2(SC_2H_5) \rightleftharpoons C_6H_5CO \cdot SC_2H_5 + H_2O$$

$$2''.\quad C_6H_5CO \cdot OH + HS \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5C\begin{cases} OH \\ SH \\ OC_2H_5 \end{cases} \begin{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5CO \cdot OC_2H_5 + H_2S \\ \rightleftharpoons C_6H_5CS \cdot OC_2H_5 + H_2O. \end{matrix}$$

Die Resultate der Unters. sind: die Esterifizierung der Thiolbenzoesäure durch A. und der Benzoesäure durch Mercaptan erfolgt gemäß HENRYS Hypothese. Letztere Rk. wird ausgedrückt durch Gleichung 1″; sie ist umkehrbar, u. derselbe Gleichgewichtspunkt (etwa 17% esterifiziert bei äquivalenten Mengen) wird erreicht, von welcher Seite man ausgeht. — Äthylmercaptan verhält sich analog dem Äthylalkohol im Esterifizierungsvermögen, mit oder ohne Katalysator; es ist jedoch weniger wirksam als A. Es wirkt als $H \cdot SC_2H_5$ und nicht als $HS \cdot C_2H_5$.

Die Esterifizierung der *Thiolbenzoesäure* erfolgt nach 1′a; die Rk. ist nicht umkehrbar. Thionbenzoesäureäthylester wird allem Anschein nach nicht gebildet. Auch ohne HCl wird die Säure durch einen geringen Überschuß von A. bei 145 bis 155° vollständig esterifiziert. — *Benzoesäureäthylester* (Kp.$_{757,5}$ 213,1° korr., D.$^{25}_{25}$ 1,0448) reagiert mit H_2S bei 60° in geringem Grade unter B. von Benzoesäure und Äthylmercaptan.

Die Resultate stehen im Einklang mit WEGSCHEIDERS Annahme (Monatshefte f. Chemie **16**. 75; C. **95**. I. 875):

$$C_6H_5COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5CO + OH + C_2H_5O + H \rightleftharpoons C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O,$$

da aus der Thiolsäure ein S-freier Ester entsteht, und im Gegensatz zu EULERS Theorie der Esterifizierung (Ztschr. f. physik. Ch. **32**. 348; C. **1900**. I. 648). (Amer. Chem. Journ. **43**. 489—504. Juni. [April.] JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore, Md.) BLOCH.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger Ester einbasischer Fettsäuren auf das Mononatriumderivat des Benzylcyanids.* (Vgl. WALTHER u. SCHICKLER, Journ. f. prakt.

Ch. [2] **55**. 331; C. **97**. II. 114.) Die Ester der einbasischen Fettsäuren reagieren mit dem Mononatriumderivat des Benzylcyanids in Ggw. von Ä. unter B. der Verbb. $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot R$. Die Rk. vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CN + R \cdot COOR' = C_6H_5 \cdot C(CN) : C(R) \cdot ONa + R' \cdot OH,$$
$$C_6H_5 \cdot C(CN) : C(R) \cdot ONa + HCl = NaCl + C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot R.$$

Äthylformiat liefert in einer Ausbeute von 90% *Phenylpropanalnitril*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CHO$, weiße Blättchen aus W., F. 157—158°, ll. in Ä. und A., swl. in Bzl. und Lg. Die wss. Lsg. wird durch $AgNO_3$ weiß, durch Kupfersulfat violett gefällt, durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Läßt man auf das Rohprod. aus Äthylformiat und Natriumbenzylcyanid die berechnete Menge Benzoylchlorid einwirken, so erhält man den von WALTHER und SCHICKLER auf einem anderen Wege dargestellten *Benzoeester des Enolisomeren*, $C_6H_5 \cdot C(CN) \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus A., F. 119°, unl. in kalten Alkalilaugen. — Amylformiat eignet sich zur Synthese des Phenylpropanalnitrils weniger gut. — Äthylacetat bildet in einer Ausbeute von 70% *Phenyl-2-butanon-3-nitril-1*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_3$, farblose Prismen aus Essigester + PAe., F. 90°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. Äthylpropionat liefert in einer Ausbeute von 75% *Phenyl-2-pentanon-3-nitril-1*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Prismen aus Ä. + PAe., F. 73°. — Diese 3 Verbb. $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot R$ sind wenig beständig und zersetzen sich in Ggw. von Alkali, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze in Benzylcyanid, bezw. Phenylessigsäure und $R \cdot COONa$. In neutraler alkoh. Lsg. lassen sie sich in Ggw. von Phenolphtalein titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 234—36. [18/7.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 848—52. 5/9.) DÜSTERBEHN.

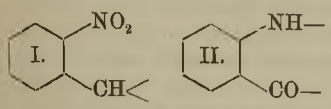
F. Bodroux und **F. Taboury**, *Neue Methode zur Alkylierung des Benzylcyanids.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1910**. I. 1516.) Nachzutragen ist folgendes. *Phenyl-2-butannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$, $Kp._{15}$ 114—115°. — *Phenyl-2-pentannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CN$, $Kp._{13}$ 125—128°. — *Phenyl-2-methyl-4-pentannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CN$, $Kp._{15}$ 136—138°. — *Phenyl-2-methyl-3-butansäure*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOH$, durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g Phenyl-2-methyl-3-butannitril mit einer Lsg. von 20 g KOH in 50 g Amylalkohol, farblose Prismen aus Lg., F. 61 bis 62°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 666—70. 5/7.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Neue Methode zur Alkylierung der Nitrile der Formel $C_6H_5 \cdot CHR \cdot CN$.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 156.) Nachzutragen ist folgendes. *Äthyl-2-phenyl-2-butanamid*, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CONH_2$, durch 5-stdg. Erhitzen des Äthyl-2-phenyl-2-butannitrils mit amylalkoh. Kalilauge, farblose Prismen aus Lg. + Ä., F. 52°. — *Propyl-2-phenyl-2-methyl-4-pentanamid*, $C_6H_5 \cdot C(C_3H_7)(C_4H_9) \cdot CONH_2$, aus dem Propyl-2-phenyl-2-methyl-4-pentannitril, farblose Prismen aus Lg., F. 84—85°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 670—72. 5/7.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Über einige Nitrile der Formel $C_6H_5 \cdot CR_2 \cdot CN$.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 732—35. 20/7. — C. **1910**. II. 156.) DÜSTERB.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Einwirkung von Benzaldehyd auf das Mononatriumderivat des Benzylcyanids.* Frisch destillierter Benzaldehyd reagiert auf die äth. Lsg. des Mononatriumderivates des Benzylcyanids lebhaft unter B. von *Phenylzimtsäurenitril* (*Diphenyl-2,3-propennitril*), $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$, farblose Blättchen aus A., F. 86°, neben anderen, nicht in reiner Form isolierbaren Prodd. Als Nebenprod. bildet sich Benzoesäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 735—36. 20/7. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über die Konstitution des Anthranils.* Experimenteller Teil mit **Erich Grünthal.** (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **80.** 320; C. **1909.** II. 2145.)



Zunächst wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß Substanzen, welche die Gruppierung I. enthalten, bei vielen Rkk. die Tendenz zur B. des Formelbildes II. haben; auf diese Weise läßt sich auch die B. des *Anthranils* (Lactamformel) durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd erklären, so daß sie nicht nur mit der zur B. des Methylanthroxans führenden Reduktion des o-Nitroacetophenons in Analogie zu setzen und kein Argument für die Formulierung als Anthroxan ist. — Anthranil und Methylanthroxan verhalten sich fast bei allen Rkk. verschieden. — Mit Anilin (in 50%ig. Eg.) kondensiert sich Anthranil (in A.) zu einer *Verb.* $C_{20}H_{15}O_3N$ oder $C_{20}H_{17}O_3N$ (2 Anthranil + 1 Anilin — $1H_2O$); gelbe Nadeln (aus CH_3OH), F. gegen 172°, zll. in Bzl., Aceton, Essigester, k. Chlf., schwerer in A. u. Ä., swl. in Lg. Aus der Lsg. in konz. HCl scheidet sich eine anscheinend durch Umlagerung entstandene farblose Verb. ab; Nadeln (aus Aceton), F. über 280°, wl. in h. CH_3OH, Essigester, schwerer in Bzl., leichter in Eg. und Aceton, unl. in Alkali, sehr schwach basisch. — Durch $^1/_4$-stdg. Kochen des gelben Kondensationsprod. mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverbindung* $C_{22}H_{17}O_2N_3$; Nadeln (aus absol. A.), F. 186°, ll. in w. Chlf., Essigester und Aceton, wl. in Lg. — Ähnliche Kondensationsprodd. liefert das Anthranil mit p- und o-Toluidin; Methylanthroxan reagiert unter gleichen Bedingungen nicht mit Anilin.

Die geringfügige B. von Anthranil beim Erhitzen von *Anthroxansäure* mit W. auf ca. 150° (Ausbeute an Anthranil 0,25%, an Anilin 35%; vgl. BAMBERGER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **81.** 257; C. **1910.** I. 1785). Nebenbei entsteht eine in Soda ll., in h. W. wl. Säure, F. 247° (aus Eg.), nicht identisch mit der beim Erhitzen von Anthranil mit W. entstehenden, in Alkali unl. Verb. vom F. 245°. Anthranil bleibt mit W. bei 150° größtenteils unverändert; außer der Verb. vom F. 245° entstehen bei wenig höherer Temp. in Eg. wl. Krystalle, anscheinend ein Gemenge; F. über 285°, nicht basisch. — Das dem Methylanthroxan analoge Verhalten des Anthranils gegen 39%ig. HCl und $NaNO_2$ (B. von Anthroxandichlorid und o-Aldehydophenyldiazoniumchlorid) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es unter dem Einfluß starker Mineralsäure die Neigung zeigt, sich umzulagern u. in der Anthroxanform zu reagieren; eine an sich beständige desmotrope Form entsteht jedoch durch Einw. von konz. HCl nicht. — *Anthroxanaldehyd* lagert sich mit wss. Alkali glatt in Isatin um. Er gibt eine sofort eintretende blaue Indopheninrk., ist indessen gegen konz. H_2SO_4 recht beständig, da er selbst nach mehrtägigem Stehen der schwefelsauren Lsg. beim Verdünnen mit W. sich größtenteils unverändert ausscheidet. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **62.** 46—56. [13/6.*] Sep. vom Vf. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. v. E. BECKMANN.) HÖHN.

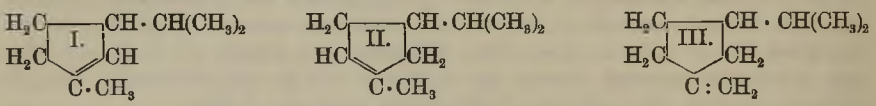
Ezio Comanducci, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Styrol.* (Gazz. chim. ital. **40.** I. 582—85. — C. **1909.** I. 1486.) ROTH-Cöthen.

E. Comanducci, *Konstitution des Cinchotoxins.* I. Mitteilung. *Einwirkung der Halogenmagnesiumalkyle auf das Cinchotoxin (R-Cinchotoxole).* (Gazz. chim. ital. **40.** I. 585—600. — C. **1909.** I. 1487; II. 39.) ROTH-Cöthen.

Bouveault und Levallois, *Über die Konstitution des Fenchons.* (Forts. von S. 645.) Das *Dihydrofencholenamid* ist gegen SS. u. Alkalien sehr beständig, wird aber durch sd. 30%ig., alkoh. Kalilauge zur *Dihydrofencholensäure*, Kp.$_{22}$ 162 bis 165°, verseift. Die reine S. krystallisiert entgegen den Angaben SEMMLERS nicht,

wohl aber bei Ggw. einer Spur des Amids. — *Dihydrofencholensäurechlorid*, aus der S. und PCl_5, farblose, lichtbrechende Fl., Kp.$_{20}$ 105°. — *Dihydrofencholensäureanhydrid*, $C_{20}H_{34}O_3$, aus der S. und Essigsäureanhydrid, farblose, dickliche Fl., Kp.$_{20}$ 205—210°, D.$_4$ 0,9841. — Wird das Dihydrofencholenamid in Ggw. von Na-Methylat in absol.-methylalkoh. Lsg. mit Brom behandelt, so erhält man das entsprechende *Methylurethan*, $C_{11}H_{23}O_2N$, farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp.$_{23}$ 142°, D.$^0_4$ 0,999, beständig gegen wss. und sd. alkoh. Kalilauge, geht aber bei 10-stdg. Einw. von 30%ig. alkoh. Kalilauge im Rohr bei 150—160° in *Apofenchylamin* (nebenst.) über. Dieses Amin, Fl. von außerordentlich kräftigem Geruch, Kp. 173°, Kp.$_{18}$ 68°, zieht derartig begierig CO_2 aus der Luft an, daß es nicht carbonat-, bezw. carbamatfrei zu erhalten ist. Durch Einw. von Kaliumcyanat auf das Chlorhydrat des Amins erhält man den *asymm. Harnstoff*, $C_9H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Nadeln aus Eg., F. 129—130°.

Das Drehungsvermögen des *Apofenchens*, $[\alpha]_D = +62^0\,19'$, ist nicht konstant, da man es hier anscheinend mit einem Gemisch von 3 KW-stoffen:



zu tun hat, in dem der KW-stoff II. stark vorherrscht. Dasselbe Apofenchen (II.) entsteht auch bei der Einw. von salpetriger S. oder Nitrosylchlorid auf Dihydrofencholenamid, womit der Beweis erbracht ist, daß bei der B. des Apofenchens durch Einw. von H_2SO_4 auf Diapofenchylharnstoff keine Umlagerung eintritt. — Chlorhydrat des Apofenchens, $C_9H_{17}Cl$, farblose, sehr angenehm riechende Fl., D.$^0_4$ 0,941, $\alpha_D = +1^0\,24'$. — Bromhydrat, sehr zersetzliche, sich rasch schwarz färbende Fl., Kp.$_{13}$ 83°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 683—87. 5/7. 736—40. 20/7.)
DÜSTERBEHN.

J. F. Thorpe und **G. Blanc**, *Über die Synthese der Camphersäure von G. Komppa.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 740—44. 20/7. — C. **1910**. II. 82.)
DÜSTERBEHN.

F. Elze, *Über das Öl von Robinia Pseudacacia.* Vf. hat größere Mengen der Blüten von Robinia Pseudacacia mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln extrahiert. Dieses Extrakt wurde durch A. von den Fetten und Harzen der Pflanze gereinigt und so ein eigenartig basisch riechendes, stark dunkel gefärbtes Öl, das in alkoh. Verdünnung den Geruch der Blüte in großer Natürlichkeit wiedergab, gewonnen von D.^{15} 1,05, Kp.$_5$ 60—150°, und einem Estergehalt von 9% (berechnet auf Anthranilsäuremethylester). In spirituöser Lsg. zeigte es eine deutlich sichtbare bläuliche Fluorescenz und enthielt relativ reichliche Mengen Indol. In dem Öl konnten nachgewiesen werden: *Anthranilsäuremethylester* (als Sulfat gefällt), *Indol* (als Pikrat bestimmt), neben Spuren pyridinartiger, in PAe. unl. Basen. Bei der Behandlung mit Semicarbazidchlorhydrat wurde ein Semicarbazon (F. ca. 235° aus Methylalkohol) erhalten, das *Heliotropin*, F. 37°, lieferte. Außerdem konnten Semicarbazonkrystalle isoliert werden, die beim Zersetzen mit Oxalsäure deutlich nach Pfirsich rochen. Das verseifte Öl lieferte, mit Phthalsäureanhydrid und $CaCl_2$ behandelt, *Benzylalkohol*, D.^{15} 1,048, neben Spuren von *Nerol*, die der $CaCl_2$-Verb. durch leichtsiedenden PAe. entzogen wurden. Die mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteile lieferten *Linalool* und *α-Terpineol*, F. 35°. (Chem.-Ztg. **34**. 814. 2/8.)
ALEFELD.

F. Elze, *Nerol und Farnesol im Canangaöl Java.* Die geraniolhaltigen Anteile des Canangaöles Java wurden verseift, fraktioniert und die primären Alkohole durch ihre Phthalestersäuren gereinigt und mit $CaCl_2$ das Geraniol entfernt. Durch Extraktion der $CaCl_2$-Verb. mit niedrigsd. Ligroin läßt sich ca. 0,2% *Nerol* isolieren ($D.^{15}$ 0,880; Diphenylurethan F. 50—51,5°), das fast der stetige Begleiter von Geraniol und Linalool ist. Durch sein Diphenylurethan konnte Vf. diesen Terpenalkohol im *Bergamottöl*, *Canangaöl*, *Myrtenöl*, *Champaccaöl* und *spanischen Wermutöl* nachweisen. Die hochsd. Canangafraktionen wurden nach der Verseifung fraktioniert, $Kp._3$ 130—160°, und mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Hierbei wurde ein primärer aliphatischer Sesquiterpenalkohol (ca. 0,3%) isoliert, $D.^{15}$ 0,895, opt.-inakt., $Kp._3$ 145—146°, der sich als *Farnesol* (HAARMANN u. REIMER, DRP. 149603; C. **1904**. I. 975) erwies, der blumigen, erst beim Stehen im offenen Gefäß an Linde erinnernden Geruch besitzt. Vf. konnte diesen Alkohol auch im *Perubalsamöl*, *Tolubalsamöl* und *Palmarosaöl* isolieren. (Chem.-Ztg. **34**. 857. 13/8.) ALEFELD.

F. Elze, *Einige neue Bestandteile im ätherischen Jasminblütenöl.* Vf. hat außer den bekannten Bestandteilen (vgl. A. HESSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2916; C. **1901**. II. 930) noch *p-Kresol*, das von Wichtigkeit beim Zustandekommen des Geruchs ist, und *Geraniol* im Jasminblütenöl isolieren können. Zwecks Entfernung der Phenole, auf deren Anwesenheit schon HESSE bei seinen Unterss. hingewiesen hat, wird das Jasminöl mit 2%ig. NaOH k. ausgeschüttelt. Durch Sättigen der Lauge mit CO_2 scheidet sich ein Phenol ab, das den Geruch des p-Kresols hat und in NaOH gelöst mit Dimethylsulfat den charakteristisch riechenden p-Kresylmethyläther liefert und mit $KMnO_4$ oxydiert Anissäure gibt. Das von p-Kresol befreite Öl wurde mit Weinsäurelsg. und W. gewaschen und in den Anteilen, $Kp._3$ 75—110°, in bekannter Weise Geraniol nachgewiesen. Das Geraniol ist demnach in freiem Zustande im Jasminblütenöl vorhanden. (Chem.-Ztg. **34**. 912. 27/8.) ALEFELD.

E. Deussen und **A. Hahn**, *Über das Copaivabalsamöl.* Um zu sehen, welche Modifikation des Caryophyllens (vgl. S. 312) im Copaivabalsamöl enthalten ist, wurde Copaivaöl von SCHIMMEL & Co. mit Wasserdampf destilliert (d_{21} = 0,9007, $\alpha_{100\,mm}$ = —14° 44′) und dann fraktioniert, wobei mit steigendem Kp. das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen zunahm (im Gegensatz zu Caryophyllen aus Nelkenstielöl). Mit Ausnahme der letzten Fraktion, die wahrscheinlich Harzsäuren enthielt, bestanden die Fraktionen aus Sesquiterpenkohlenwasserstoffen, die auf die Formel $C_{15}H_{24}$ stimmten. Ein anderes Quantum Öl wurde 8 mal fraktioniert und lieferte Anteile von α = —10° 5′ bis —22° 2′ im 100 mm-Rohr. Im Original sind die einzelnen Werte in einer Tabelle angeführt nebst den Ausbeuten an Nitrosochlorid und Nitrosit und verglichen mit den Ergebnissen der fraktionierten Dest. von Nelkenstielölsesquiterpenen (vgl. A. LEWINSOHN, Inaug.-Dissert., Leipzig 1908, S. 65). Im Gegensatz zum Caryophyllen des Nelkenstielöles lieferte das Copaivaöl kein Nitrosit (bei Anlagerung von N_2O_3 tritt nur eine vorübergehende Blaufärbung auf) und nur sehr wenig Nitrosochlorid. Die Best. der Mol.-Refr. ergab, daß das Öl vorwiegend aus Sesquiterpenkohlenwasserstoffen bicyclischer Natur besteht. Ferner ergibt sich aus den Unterss., daß das von WALLACH im Copaivaöl entdeckte Caryophyllen (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. **271**. 294; C. **92**. II. 782) als α-Caryophyllen charakterisiert wurde. Schließlich ist die Anwesenheit eines zweiten Sesquiterpenkohlenwasserstoffs anzunehmen. (Chem.-Ztg. **34**. 873. 18/8. Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Univ.-Lab. f. angew. Ch.) ALEFELD.

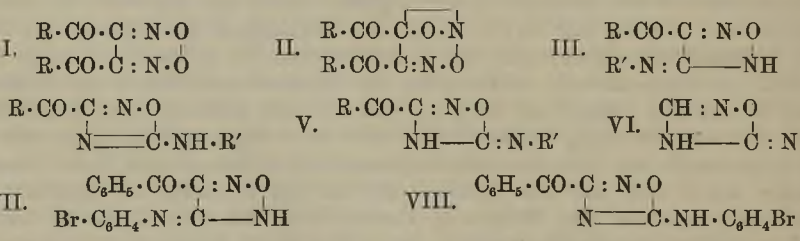
A. Byk und **H. Borck**, *Photoelektrische Versuche mit Anthracen.* BYK hatte (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 477; C. **1908**. I. 2075) dem photoelektrischen Effekt eine

Rolle bei der Photopolymerisation des Anthracens zugeschrieben. Eine Diskussion und experimentelle Nachprüfung der älteren Verss. (POCHETTINO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. I. 356; C. **1906**. I. 1785 und STARK u. STEUBING, Physikal. Ztschr. **9**. 481; C. **1908**. II. 750) über den photoelektrischen Effekt bei Anthracen führt zu dem Ergebnis, daß ein solcher nicht sicher festgestellt ist, sondern daß die Erscheinungen von der bestrahlten Cu-Elektrode oder von Reibungselektrizität herrühren können; denn besondere Verss. ergeben, daß *Anthracen* stark *triboelektrisch* ist. Es ergibt sich aber bei Verss., die mit allen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden, eine unzweifelhaft photoelektrische Empfindlichkeit.

Reines Anthracen wird in reinstem PAe. gel., der bei Zimmertemp. einige Promille Anthracen zu lösen vermag. Belichtung erhöht das Leitvermögen der Lsg. erheblich stärker als dasjenige des reinen Lösungsmittels. Es handelt sich dabei, wie Verss. mit ungesättigter Lsg. zeigen, um einen Photoeffekt an einer Schicht festen Anthracens auf der einen Elektrode. Die Einzelheiten der mannigfach variierten Versuchsanordnung und die Umrechnung der Ströme in absolutes Maß (von der Größenordnung 10^{-12}—10^{-13} Amp.) haben kaum chemisches Interesse.

Die Sicherstellung des photoelektrischen Effektes läßt BYKS elektrochemische Deutung der Verss. über die Photopolymerisation des Anthracens an Wahrscheinlichkeit gewinnen. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 621—51. 15/8. [24/6.*] Berlin. Phys.-chem. u. Phys.-theor. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Böeseken, *Über die Produkte der Einwirkung primärer Amine auf Dinitrosacyle (Glyoximperoxyde).* II. Mitteilung. Der von WIELAND u. SEMPER (LIEBIGS Ann. **329**. 241; **358**. 36; C. **1904**. I. 29; **1908**. I. 649) geführte Nachweis, daß die früher als Glyoximperoxyde (I.) betrachteten Verbb. (Dinitrosacyle) in Wirklichkeit Endoxy-α,α'-furodiazole (II.) sind, hat eine erneute Unters. der früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 297; C. **98**. I. 93) beschriebenen Umsetzungen und Rkk. erforderlich gemacht. Es hat sich gezeigt, daß die bei Einw. primärer Amine auf *Dinitrosacyle* zunächst entstehenden primären, oximartigen Prodd. nicht, wie früher angenommen, der Formel R·CO·C(:NOH)·CH:N·N(OH)·R′, entsprechen, sondern daß sie als wahre Dioxime, R·CO·C(:NOH)·C(:NOH)·NH·R′, aufzufassen sind; sie gehen leicht unter Abgabe von H_2O in braune *α,α'-Furodiazole* (III., die früher als *Isotriazoxole* beschriebenen Körper) über. Beim Erhitzen mit Eg. verwandeln sich diese Körper in weiße *α,β'-Furodiazole* (IV.; früher als *Triazoxole* aufgefaßt); diese Verbb. existieren in alkal. Lsg. in einer ψ-Form (V.), die beim Erhitzen ihrer Lsg. unter B. eines *Isoxydiazols* (VI.) hydrolysiert wird. Letzteres ist unbeständig und verwandelt sich sofort in einen *Arylcyanharnstoff*, R·NH·CO·NH·CN.



Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **H. Couvert**.) Erwärmt man *Diphenyldinitrosacyl* in äth. Lsg. mit 2 Mol. p-Bromanilin, so entstehen Benzoyl-p-bromanilid und *β-Benzoyl-β'-p-bromanilino-α,α'-furodiazol* (VII.), dunkelbraune, dichroitische Nadeln, aus äth. Lsg. durch Eg. fällbar, Zersetzungspunkt 126°. Beim Erhitzen mit Eg. verwandelt sich diese Verb. in *Benzoyl-p-bromanilino-α,β'-furo-*

diazol (VIII.), farblose Nadeln aus A., F. 208°; l. in Na-Äthylatlsg. mit goldgelber Farbe, durch CO_2 aus dieser Lsg. fällbar. Wird die goldgelbe Lsg. des α,β'-Furodiazols in K-Alkoholat bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade gekocht, Aceton zugesetzt u. mit HCl augesäuert, so resultiert *p-Bromphenylcyanharnstoff*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$, Nadeln, Zersetzungspunkt oberhalb 325°, swl. in W.; *K.* 1,8·10^{-4}. — K-Salz, $K \cdot C_8H_5ON_3Br$, Krystalle aus verd. A. — Ag-Salz, weißer, flockiger, gegen Licht beständiger Nd., l. in verd. NH_3 unter B. einer krystallisierenden Doppelverb. von der Zus. $Ag \cdot C_8H_5ON_3Br + NH_3$. — Cu-Salz, $Cu(C_8H_5ON_3Br)_2$, krystallinischer, gelbgrüner Nd. — Durch Kochen mit verd. HCl wird p-Bromphenylcyanharnstoff in p-Bromanilin, CO_2 und Harnstoff gespalten. Erwärmt man die gesättigte Lsg. des K-Salzes mit H_2O_2 u. einigen Tropfen konz KOH, oder erwärmt man das pulverisierte K-Salz mit konz. H_2SO_4 auf 50°, so entsteht *p-Bromphenylbiuret*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Nadeln aus sd. W., Zersetzungspunkt ca. 230°, wl. in W., leichter l. in KOH; mit Ammoniumsulfid reagiert das K-Salz des p-Bromphenylcyanharnstoffs unter B. von *p-Bromphenylthiobiuret*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, Nadeln aus verd. A., l. in starken Alkalien, unl. in NH_3. — *p-Tolylbiuret*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, welches zum Vergleich dargestellt wurde, schm. bei 188°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 275—92. 15/7. Delft. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

Harald Lundén, *Die Dissoziationskonstante des Tropins und ihre Änderung mit der Temperatur.* Vf. stellt folgende Werte experimentell fest: die molekulare Leitfähigkeit Λ, die Dissoziationskonstante k, die Dissoziationswärme $U_{diss.}$, die Neutralisationswärme $U_{neutr.}$:

	10°	25°	50°
Λ_∞ für Tropinchlorhydrat	74,9	106,4	165,6
Tropinkation	20,5	30,9	50,4
Tropinbase	170	227	326.

$10^4 \cdot k$ für Tropin	10°	25°	50°
$v = \frac{\text{Liter}}{\text{Mol.}} = 15{,}24$	1,837	2,715	3,882
$= 31{,}21$	1,873	2,751	3,899
$= 91{,}5$	1,87	2,74	3,89.

$U_{diss.} = -5671 + 80{,}4\,t$ cal. $U_{neutr.} = 9029 + 30{,}4\,t$ cal.

(Journ. de Chim. physique **8**. 331—36. 25/8. [Mai.] Stockholm. Physik.-chem. Lab. d. Inst. NOBEL.) LÖB.

T. Brailsford Robertson, *Über die Brechungsindices von Lösungen gewisser Proteine. I. Ovomucoid und Ovovitellin.* In einer früheren Mitteilung (Journ. of Physical Chem. **13**. 469; C. **1909**. II. 716) wurde gezeigt, daß der Brechungsindex n von Caseinlsgg. abhängig ist von der Konzentration der Lsg. im Sinne der Gleichung: $n - n_1 = a\,c$; dabei ist n_1 der Brechungsindex des Lösungsmittels, c die Konzentration des Caseins in Prozenten, a eine Konstante, welche die Änderung des Brechungsindex von 100 ccm Lösungsmittel bei Zusatz von 1 g Casein angibt. Weitere Unterss. haben ergeben, daß das gleiche Gesetz auch für Lsgg. von *Ovomucoid* in W. ($n_1^{18} = 1{,}3333$) und von *Ovovitellin* in verd. KOH (n_1^{18} beträgt für $^1/_{50}$-n. KOH 1,3335) gilt; der Wert von a beträgt für Ovomucoid 0,0016, für Ovovitellin 0,0013. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 359—64. Mai. University of California.) HENLE.

Physiologische Chemie.

N. L. Söhngen, *Die Rolle des Methans im organischen Leben.* Vf. bespricht das Auftreten des *Methans* in der Natur und die biologischen Prozesse, welche das Methan entstehen und wieder verschwinden lassen, und berichtet über eine Reihe eigener Verss., welche die Bildungsweisen wie auch das Verschwinden des Methans auf biologischem Wege betreffen. Es zeigte sich zunächst, daß Ameisensäure und außerdem alle organischen Fettsäuren, die eine gerade Anzahl von C-Atomen enthalten, imstande sind, durch Gärung Methan zu liefern; der Nachweis hierfür wurde in der Weise erbracht, daß man 100 ccm einer 2%ig. Lsg. des Ca-Salzes der betreffenden S. mit 0,05% K_2HPO_4, 0,05% NH_4Cl und 40 ccm Kanalschlamm versetzte, das Ganze bei 35° sich selbst überließ und das Reaktionsprod. analysierte. Die Rk. verlief für *Ameisensäure* nach der Gleichung:

$$2\,CaC_2H_2O_4 = CH_4 + CO_2 + 2\,CaCO_3;$$

für *Essigsäure* nach der Gleichung: $CaC_4H_6O_4 + H_2O = 2\,CH_4 + CO_2 + CaCO_3$;
für *Buttersäure* nach der Gleichung: $CaC_8H_{14}O_4 + 3\,H_2O = 5\,CH_4 + 2\,CO_2 + CaCO_3$;
für *Capronsäure* nach der Gleichung: $CaC_{12}H_{22}O_4 + 5\,H_2O = 8\,CH_4 + 3\,CO_2 + CaCO_3$;
für *Caprylsäure* nach der Gleichung: $CaC_{16}H_{30}O_4 + 7\,H_2O = 11\,CH_4 + 4\,CO_2 + CaCO_3$;
für *Caprinsäure* nach der Gleichung: $CaC_{20}H_{38}O_4 + 9\,H_2O = 14\,CH_4 + 5\,CO_2 + CaCO_3$.

Als Gärungserreger wurden ein stäbchenförmiges Bakterium und ein Sarcin erkannt. — Wurde dem Gärungsgemisch gasförmiger H zugesetzt, so wurde derselbe in beträchtlicher Menge absorbiert und entsprechend mehr CH_4 gebildet; es zeigte sich, daß diese Erscheinung auf einer Vergärung des anwesenden *Kohlendioxyds* im Sinne der Gleichung: $CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$ beruht. Wurden CO_2 und H unter Druck in einen Glaskolben gebracht, Dünenwasser, Mineralsalze und Inokulationsmaterial, das von einer Methangärung herrührte, zugesetzt und das Gemisch bei 35° gehalten, so erfolgte Rk. im Sinne der genannten Gleichung. Unterwarf man Cellulose, die bekanntlich als Hauptquelle des in der Natur vorkommenden CH_4 zu betrachten ist, der Gärung in Ggw. von H, so verschwanden gleichfalls große Mengen von H im Laufe des Gärprozesses; die Organismen, welche das Methan liefern, sind imstande, den H als Energiequelle zu verwerten.

Die quantitative Unters. eines natürlich vorkommenden, einer Kanalanlage entstammenden *Sumpfgases* ergab die Ggw. von 85,3% CH_4, 11,1% CO_2, 3,6% N; H und CO waren abwesend. — Verschiedene Wasserpflanzen (Callitriche stagnalis, Eladea canadensis, Spirogyra u. a.) brachten, wenn sie in eine Atmosphäre von O + CH_4 gebracht wurden, das CH_4 zum Verschwinden, und es bildete sich CO_2. Als Erreger dieser Rk.: $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$ erwies sich ein stäbchenförmiger, 4—5 μ langer und 2—3 μ dicker Bacillus, der Bacillus methanicus genannt werden soll. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 238—74. 15/7.) HENLE.

R. Engeland, *Bemerkungen zu den Arbeiten von E. Schulze und G. Trier: „Über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine" und: „Über das Stachydrin etc."* (vgl. S. 579). Prioritätsansprüche. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 403—4. 1/8. [28/6.].) GUGGENHEIM.

Georg Trier, *Über die Umwandlung des Stachydrins in den isomeren Hygrinsäuremethylester. Stachydrin* (vgl. SCHULZE, TRIER, S. 579) destilliert mit Ausnahme eines geringen Rückstandes von Hygrinsäure bei 235° unter vermindertem Druck zu 60—70% als *Hygrinsäuremethylester* ($Kp._{12}$ 69—72°) charakterisiert als *Goldsalz*, recht-

winklige Täfelchen, F. 84—86°, verwandelt sich mit h. HCl in das Goldsalz der Hygrinsäure. Der Methylester wird durch Kochen mit $Cu(OH)_2$ in das Cu-Salz der Hygrinsäure übergeführt. Unter den bei der Dest. gebildeten leicht flüchtigen Basen konnte *Trimethylamin*, jedoch kein N-Methylpyrrolidin nachgewiesen werden. Der Hygrinsäuremethylester enthält eine geringe Menge einer N-freien S. Die Rückverwandlung von Hygrinsäuremethylester in Stachydrin gelang nicht bei Tempp. von 160—210°. Die *Hygrinsäure* (0,1 g subcutan) ist gegenüber Fröschen wirkungslos, ihr Methylester verursacht Lähmungen.

Diese B. des Hygrinsäuremethylesters aus Stachydrin erklärt auch den *Reaktionsverlauf bei der Dest. des salzsauren Stachydrinäthylesters* (vgl. l. c.), der sich wahrscheinlich über Stachydrin in Hygrinsäuremethylester verwandelt, wobei der größte Teil (ca. 80%) des Prod. eine weitergehende Zers. erleidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 324—31. 1/8. [30/6.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.) GUGGENHEIM.

Eug. Charabot und **Alex. Hébert**, *Beitrag zur Kenntnis des Zibets.* (Vgl. HÉBERT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 997; C. **1902**. II. 1266.) Von den 4 untersuchten Zibetproben waren Nr. 1 und 2 schmutziggelbbraun, Nr. 3 schmutzigbraun, Nr. 4 stark dunkelbraun gefärbt: der F. lag zwischen 35 und 36°, derjenige der Fettsäuren zwischen 36 u. 37°. In Ä.-A. waren unl.: 3,70, 4,80, 4,50, 20,50%, der Aschengehalt betrug: 0,70, 0,30, 0,70, 2,00%. Bei der Verseifung wurden erhalten an freien Fettsäuren: 62,5, 59,6, 63,8, 17,2%, die VZ. betrug: 182,0, 109,2, 140,0, 81,2. Honig, Blut und Cellulose waren nicht nachweisbar. Probe 1. ist als gut, 2. als gangbar, 3. als zweifelhaft, 4. als schlecht zu bezeichnen. Bei einem normalen Zibet soll der in Ä.-A. unl. Rückstand weniger als 6%, die Menge der bei der Verseifung erhältlichen Fettsäuren mehr als 50% betragen und die VZ. höher als 100 sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 687—91. 5/7.) DÜSTERBEHN.

K. Geys, *Einiges zur Chemie der Gerstenspelzen.* Bei der Analyse von *Gerstenspelzen* (Abfälle des HEYMANNschen Schälverf.) ermittelte Vf. die folgenden Werte: Wasser 7,4 (14,5), Protein 7,1 (9,5), Stärke 8,2 (54,0), Rohfett 2,1 (2,5), Rohfaser 22,6 (5,0), Asche 10,0 (2,5), Pentosane 20,0 (9,0), sonstige N-freie Extraktstoffe 22,6 (3,0). Die eingeklammerten Zahlen sind die entsprechenden Werte für Gerste nach LINTNER (Grundriß der Bierbrauerei 4. Aufl.). Die Minderung, welche die Gerste durch die Schälung an den angeführten wesentlicheren Bestandteilen erfährt, ist minimal. Der Abgang beträgt nur ca. 1,5%, und zwar für Protein 0,1%, Pentosane 0,3%, Fett 0,03%, Rohfaser 0,32%, Asche 0,14%. Das V. von Stärke in den Abfällen ist lediglich auf durch Drusch oder Putzung verletzte Körner zurückzuführen, da durch die Schälung der Mehlkörper selbst nicht angegriffen wird. Die Höhe der nicht näher definierten N-freien Extraktstoffe wird durch einen beträchtlichen Anteil an Stoffen bedingt, die sich der Best. entziehen. Dabei kommen hauptsächlich Hexosane (Galaktan etc.) in Betracht. Tatsächlich konnte in den Spelzen eine Hexose, der cyclische *Inosit*, nachgewiesen werden, der allerdings nur in sehr geringer Menge (im Phytin) vorhanden ist. Die Asche besteht zum größten Teil (71%) aus SiO_2 und enthält 6% P_2O_5.

Die Spelzen wurden einer Extraktion mit Ä., A. und W., bezw. 0,2%ig. HCl unterworfen. Das *äth. Extrakt* liefert ein dunkelgrün gefärbtes, grießig pastenartig erstarrendes Rohfett (F. 45—47°) von kratzendem, typisch aromatischem Geschmack. Durch wiederholtes Umlösen aus h. A. konnte es in ein in k. A. wl., fast farbloses *Wachs* (F. 68°, $D.^{15}$ 0,977, Säurezahl 21, Esterzahl 58, Verseifungszahl 79) und ein schmieriges, tief dunkelgrün gefärbtes, in k. A. ll. *Fett* (F. 18 bis 19°, D. 0,926—0,928, Jodzahl 65, Verseifungszahl 192) zerlegt werden. Der hohe

F. des Spelzenrohfettes wird durch den hohen Gehalt an Wachs bedingt. Gerstenrohfett schm. nach STELLWAAG (Inaug.-Diss. Leipzig 1889) bei 13°.

Aus dem *alhoh. Extrakt* (sowie direkt aus den Spelzen durch Dest. mit Wasserdampf) konnte eine geringe Menge eines *äth. Öles* isoliert werden. Es ist dunkelgoldgelb gefärbt, sehr leicht flüchtig und riecht angenehm honigartig. Ob es an der Aromabildung des Malzes beteiligt ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Es gelang nicht, aus dem alkoh. Extrakt den *Gerbstoff* nach den Angaben von SEYFFERT (Wchschr. f. Brauerei **21**. 483; **23**. 545; C. **1904**. II. 1620; **1906**. II. 1652) zu isolieren. Dies führt Vf., da Gerbstoffe, sowie auch Bitterstoffe von herbem, kratzendem Geschmack vorhanden sind, auf die von SEYFFERT gewählte Arbeitsweise (Fällen mit Bleiessig und Zerlegen mit H_2S) zurück. Sowohl im äth., wie im alkoh. Extrakt konnte die Ggw. von Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Aus dem *wss., bezw. salzsauren Extrakt* konnte eine phosphororganische Verb. isoliert werden, die sich als identisch mit *Phytin*, $C_2H_8P_2O_9$, erwies. Es gelang, diese Verb. durch 30%ige H_2SO_4 in Phosphorsäure u. *Inosit* zu spalten, der durch die SCHERERsche Rk. nachgewiesen wurde und auch in Krystallen (F. 208°) erhalten wurde. Die Substanz enthält 73—79,5% Asche, in der 17,7% P, 20,5% Ca und 2,3% Mg gefunden wurden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 347—49. 9/7. Gärungschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochsch. München.) ALEXANDER.

Édouard Heckel, *Über die Einwirkung der Kälte und der Betäubungsmittel auf die Blätter von Angraecum fragrans Thou. (Faham) und die grünen Schoten der Vanille.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 829; C. **1910**. I. 113.) Die Blätter von Angraecum fragrans zeigten unter dem Einfluß von Chlormethyl, Ä. u. Chlf. dieselben Erscheinungen, wie die früher untersuchten Cumarinpflanzen. Infolge der dicken Epidermis und der stark entwickelten Cuticula trat der Cumaringeruch hier etwas später als bei den anderen Cumarinpflanzen auf. — Anders als die Cumarinpflanzen verhalten sich die grünen Schoten von Vanilla planifolia And. Kälte tötet die Enzyme der grünen Vanilleschoten völlig ab. Eine 3-tägige Einw. von Ä.- oder Chlf.-Dämpfen bewirkte bei grünen, an der Spitze noch nicht gelb gefärbten Schoten weder das Auftreten von Vanillegeruch, noch irgendwelche Färbung, wohl aber die Ausscheidung von Wassertropfen auf der Außenseite der Schoten. Wurde aber eine Schote, welche sich an ihrer Spitze bereits gelb gefärbt hatte, der Einw. des Ä. oder Chlf. ausgesetzt, so trat neben der Ausscheidung von Wassertropfen auch eine Entw. des Vanillegeruches u. eine Schwärzung der Schote ein. Das ausgeschiedene W. war geruchlos und enthielt kein Enzym.

Die Vanillebereitung läßt sich daher beträchtlich beschleunigen, wenn man die Schoten zuerst 5—8 Stdn. lang der Einw. von Ätherdämpfen aussetzt und sie darauf in üblicher Weise trocknet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 128—31. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

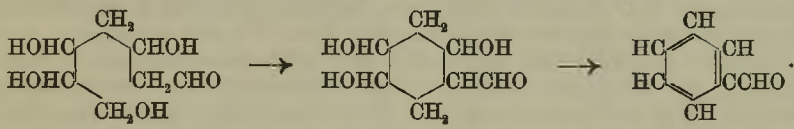
L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über die Giftigkeit einiger Salze gegenüber den grünen Blättern.* Vff. haben die Eigenschaft gewisser grüner Blätter (Aucuba, Liguster, Birnbaum), sich unter dem Einfluß der Hitze, der Anästhesierungsmittel oder der ultravioletten Strahlen zu schwärzen (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 756. 957; C. **1910**. I. 113. 365), dazu benutzt, die Giftigkeit einiger Metallsalze diesen grünen Blättern gegenüber zu studieren. Ganze Blätter schwärzten sich in Berührung mit den Salzlsgg. weit langsamer als solche, deren Ränder abgeschnitten worden waren. Die Konzentration der Salzlsgg. darf nicht so weit gesteigert werden, daß Plasmolyse eintritt, weil diese allein bereits ein Absterben des Blattes hervorruft. Junge, ganze Birnbaumblätter schwärzten sich in einer 1%ig. Lsg. von $CaCl_2$ nach 5 Wochen, von NaCl in 23 Tagen, von KBr in 22 Tagen, von Natriumhypo-

phosphit in 18 Tagen, von KNO_3 in 17 Tagen, von KCl in 14 Tagen, von $BaCl_2$ in 14 Tagen, von $NaNO_3$ in 13 Tagen, von KJ in 11 Tagen, von NH_4Cl in 5 Tagen, von $(NH_4)_2SO_4$ in 5 Tagen. Auffällig ist die große Giftigkeit der Ammoniumsalze. Monomethylaminchlorhydrat ist weniger, Trimethylaminchlorhydrat noch weniger giftig, als das NH_4Cl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 178—82. [18/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen, *Über die Bildung der Aminosäuren in den Pflanzen und über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium.* I. Theoretischer Teil. Der Vf. stellt eine Hypothese auf, nach welcher die B. der Aminosäuren in den Pflanzen konsequent auf das erste Assimilationsprod. der Kohlensäure, den Formaldehyd, und auf das erste Assimilationsprod. der Salpetersäure, den Cyanwasserstoff, zurückgeführt wird. M. TREUB (Ann. du Jardin Bot. Buitenzorg **13**. 1) nimmt an, daß aus dem Nitratstickstoff zunächst Cyanwasserstoff wird, daß dieser sich mit vorhandenen Aldehyden und mit NH_3 wie bei der STRECKERschen Synthese zu Aminonitrilen zusammenlagert, u. daß diese dann zu Aminosäuren verseift werden. Der Vf. baut diese Hypothese weiter aus und gibt die Bildungsart der einzelnen Aminosäuren an. Die B. von Cyanwasserstoff aus Salpetersäure verläuft wohl zuerst entsprechend der Annahme von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1499; C. **96**. II. 497) nach I., die weitere Einw. von salpetriger S. auf Formaldehyd verläuft nach II. wohl in mehreren Phasen (a, b, c, d).

$$\text{I. } 2HNO_3 + CH_2O = 2HNO_2 + H_2O + CO_2.$$
$$\text{II. } HNO_2 + 2CH_2O = HCN + CO_2 + 2H_2O.$$
$$\text{a) } (CH_2O + H_2O) \longrightarrow CH_2(OH)(OH) + O:N\cdot OH = C(OH)_2:NOH + H_2O,$$
$$\text{b) } C(OH)_2:NOH + H_2(\text{aus Formaldehyd}) = HC(OH)_2(NHOH) = HC(OH)(:NOH) + H_2O,$$
$$\text{c) } HC(OH)_2(NHOH) + H_2 = H_2O + HC(OH)_2NH_2 \longrightarrow HCO\cdot NH_2 + H_2O,$$
$$\text{d) } HC(OH)_2NH_2 = HCN + 2H_2O.$$
$$\text{III. } H_2CO + HCN \longrightarrow HC(OH)(CN) + NH_3 \longrightarrow HC(NH_2)(CN) \longrightarrow NH_2CHCO_2H.$$
$$\text{IV. } CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3C(OH)(CN) \longrightarrow CH_3CH(NH_2)(CN) \longrightarrow CH_3CH(NH)_2\cdot CO_2H.$$
$$\text{a) } HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow HOC\cdot CH_2\cdot CO_2H\ (+ HCO_2H) \longrightarrow CH_3CHO + CO_2.$$
$$\text{V. } C_6H_5CH:CH\cdot CO_2H + NH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$
$$\text{a) } C_6H_5CHO + CH_3CHO \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO + O \longrightarrow C_6H_5CH:CH\cdot CO_2H,$$
$$\text{b) } CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO + 2CH_3CHO \longrightarrow$$



$$\text{VI. } HSCH_2\cdot CHO \longrightarrow HSCH_2\cdot CH(OH)\cdot CN \longrightarrow HSCH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CN \longrightarrow HSCH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$
$$\text{a) } H_2CS\ (+ H_2O) \longrightarrow (HS)CH_2(OH) + CH_2(OH)_2 \longrightarrow HSCH_2\cdot CHO + H_2O,$$
$$\text{b) } H_2CO + H_2S \longrightarrow H_2CS + H_2O.$$
$$\text{VII. } (CH_3)_2CO + H_2CO \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)\cdot CHO \longrightarrow (CH_3)(CH_2:)C\cdot CHO \longrightarrow (CH_3)_2CH\cdot CHO.$$
$$\text{VIII. } HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow (HO_2C\cdot CH_2)_2CO \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2CO.$$
$$\text{IX. } HOCH_2\cdot CN + HOCH_2\cdot CN \longrightarrow CN\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN \longrightarrow CN\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2CN.$$
$$\text{X. } HOCH_2\cdot CN + CH_3\cdot CH(OH)\cdot CN \longrightarrow CN\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN.$$
$$\text{XI. } NH_2CH_2CO\cdot NH_2 + HOCH_2CN \longrightarrow NH_2CH_2CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN + H_2O_2 \longrightarrow$$
$$\text{a) } NH_2CH_2CO\cdot NHCH_2CO\cdot NH_2 + HOCH_2\cdot CN \longrightarrow (NH_2CH_2CO)_2\cdot NHCH_2CN.$$

$$\text{XII. } NH_2CH_2CO\cdot NH_2 + H_2CO + H_2O \longrightarrow NH_2CH_2CO\cdot NHCH_2OH \longrightarrow$$
$$NH_2CH_2CO\cdot N:CH_2 + HCN \longrightarrow NH_2CH_2CO\cdot NHCH_2CN.$$

$$\text{XIII } HOCH_2\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHO \longrightarrow HOCH_2\cdot(CHOH)_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \longrightarrow$$
$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \longrightarrow NH_2CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$

$$\text{XIV. } CH_3CO\cdot CHO + H_2CO \longrightarrow HOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2OH \longrightarrow$$
$$HOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO \longrightarrow \begin{matrix} + 2NH_3 \\ + H_2CO \end{matrix} \longrightarrow HCO\cdot CH_2\cdot \overset{\overset{CH-NH}{\|}}{C}\!\!-\!\!\!-\!\!N\!>\!CH.$$

Glykokoll. B. aus Formaldehyd nach III. — Alanin (IV.). Den hierzu nötigen Acetaldehyd bildet die Pflanze neben Ameisensäure aus Äpfelsäure über den Halbaldehyd der Malonsäure (IVa.). — Phenylalanin wird entweder in gleicher Weise aus Phenylacetaldehyd gebildet oder aus Zimtsäure durch Anlagerung von NH_3 (V.). Die Zimtsäure kann durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd und Oxydation des Zimtaldehyds entstanden sein (Va.), der Benzaldehyd durch Kondensation von Glycerinaldehyd (dieser aus 3 Mol. Formaldehyd) mit 2 Mol. Acetaldehyd, Ringschluß u. Abspaltung von W. (Vb.). — Tyrosin (p-Oxyphenylalanin) entsteht aus p-Oxyphenylacetaldehyd oder durch NH_3-Anlagerung an p-Oxyzimtsäure. — Serin (α-Amino-β-oxypropionsäure) entsteht aus Glykolaldehyd (letzterer aus 2 Mol. Formaldehyd) mit HCN und NH_3 entsprechend III. u. IV. — Cystein entsteht aus Thioglykolaldehyd mit HCN und NH_3 (VI.); der Thioglykolaldehyd bildet sich aus Thioformaldehyd und Formaldehyd (VIa.), Thioformaldehyd aus Formaldehyd und dem durch Reduktion von Sulfaten gebildeten H_2S (VIb.) — Cystin entsteht durch Oxydation von Cystein. — Valin (α-Aminovaleriansäure); aus Isobutyraldehyd, HCN u. NH_3. Die B. des Isobutyraldehyds erfolgt durch Kondensation von Aceton mit Formaldehyd und Reduktion des nach Abspaltung von W. entstehenden Aldehyds (VII.). Die aus Aceton selbst nach der Cyanhydrinrk. entstehende α-Aminoisobuttersäure, $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CO_2H$, ist vielleicht die unter den Eiweißspaltungsprodd. vermutete Aminobuttersäure. Die B. des Acetons erfolgt vielleicht aus Citronensäure unter Zwischenbildung von Acetondicarbonsäure und Acetessigsäure nach VIII. — Leucin (α-Aminoisobutylessigsäure) entsteht aus Isovaleraldehyd nach der Cyanhydrinrk. Der Isovaleraldehyd entsteht durch Kondensation von Aceton mit Acetaldehyd, Abspaltung von W. und Reduktion der Doppelbindung entsprechend VII.

Asparaginsäure entsteht durch Kondensation von 2 Mol. Glykolsäurenitril (Zwischenprod. der Glykokollbildung) zum Äpfelsäurenitril, Einw. von NH_3 zum Asparaginsäurenitril und Verseifung desselben (IX.). — Glutaminsäure; es vereinigen sich 1 Mol. Glykolsäurenitril und 1 Mol. α-Milchsäurenitril zum Oxyglutarsäurenitril, auf dieses wirkt NH_3 zum Glutaminsäurenitril (X.). Daß höchstwahrscheinlich die B. der Aminosäuren über die Nitrile erfolgt, geht daraus hervor, daß Asparaginsäure und Glutaminsäure in Form ihrer Amide in den Pflanzen vorkommen. Der Vf. denkt sich die Verknüpfung von Aminosäuren zu *Polypeptiden* auch so, daß Säureamide sich mit α-Oxynitrilen umsetzen, z. B. daß aus Glycinamid und Glykolsäurenitril das Nitril des Glycylglycins entsteht. Dieses könnte dann z. B. mit H_2O_2 in das Amid des Glycylglycins übergehen und letzteres sich wieder mit 1 Mol. Glykolsäurenitril zum Nitril des Diglycylglycins verknüpfen (XI.). Eine weitere Möglichkeit der Polypeptidbildung ergibt sich nach XII. Entsteht aus Formaldehyd und Glycinamid Methylolglycinamid (oder Methylenglycinamid), so bildet sich bei Einw. von Cyanwasserstoff das Nitril des Glycylglycins; dieses kann zum Amid verseift und so von neuem mit Formaldehyd und HCN verbunden werden. Aus optisch-aktiven Säureamiden können sich so optisch-aktive Aminosäuren bilden. — Ornithin (α,δ-Diaminovaleriansäure) entsteht aus einer Tetrose durch die Cyanhydrinrk., Abspaltung von W. und Anlagerung von NH_3 (XIII.).

— Lysin (α,ε-Diaminocapronsäure) bildet sich in gleicher Weise aus einer Pentose. — Histidin (α-Amino-β-imidazolylpropionsäure) entsteht durch Kondensation von aus Glucose derivierendem Methylglyoxal mit Formaldehyd, Oxydation des Alkohols zum Aldehyd und Rk. desselben mit 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. Formaldehyd (XIV.). — Tryptophan (Indolaminopropionsäure) läßt sich aus Salicylaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd und NH_3 aufgebaut denken. — Äpfelsäure entsteht durch Verseifung des bei der Asparaginsäurebildung beschriebenen Äpfelsäurenitrils.

Die Entstehung der sogenannten Pflanzensäuren dürfte nicht auf eine Ursache, nicht ausschließlich auf den oxydativen Abbau der Zuckerarten, zurückzuführen sein. Wahrscheinlich ist, daß Weinsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure Prodd. des direkten oxydativen Abbaues, Citronensäure, Aconitsäure und Tricarballylsäure Prodd. des indirekten Abbaues der Zuckerarten sind, während ein großer Teil der anderen seine Entstehung jedenfalls synthetischen Prozessen verdankt. Einzelheiten und Ableitungen sind im Original nachzusehen; die experimentellen Verss. werden später beschrieben. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. math.-naturw. Klasse **1910**. 54 SS. 29/4. Chem. Inst. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

C. K. Francis und **P. F. Trowbridge**, *Phosphor in Rindvieh.* Es wurde der Gehalt verschiedener Gewebe und Organe von elf frisch geschlachteten Rindern an Feuchtigkeit, Fett und Asche und an Gesamt-P, l. anorganischem P und l. organischem P bestimmt. Die größten Mengen P wurden gefunden im Zirkulations- und Nervensystem, in der Leber, in der Muskulatur und im Bindegewebe; verhältnismäßig wenig P war im Fett enthalten. Das Fleisch magerer Tiere enthielt mehr l. P als das Fleisch fetter Tiere. — Etwa 52—65% des in k. wss. Extrakten enthaltenen Gesamt-P waren in organischer Form vorhanden; wurde der Extrakt auf eine 50° übersteigende Temp. erhitzt, so ging ein großer Teil des organischen P in die anorganische Form über. Aus diesem Grunde geben die zur Best. des anorganisch gebundenen P dienenden Methoden, welche ein Erhitzen des wss. Extrakts verlangen, stets zu hohe Resultate. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 481—501. Juni; **8**. 81—93. Juli. Columbia, Missouri. Univ.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Der relative Anteil der Proteine und der Dicarbonate an der Aufrechthaltung der Neutralität des Blutes.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **6**. 313; C. **1909**. II. 1062.) Mit Hilfe der Gaskette wurde die Konzentration der H-Ionen in 8%ig. Lsgg. von Serumproteinen in Lsgg. von bekannter Acidität oder Alkalinität bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Übergang von der Rk. $0{,}37 \cdot 10^{-7}$ n. H^+ (die Rk. des normalen Blutes) zu der Rk. $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ n. H^+ (die Rk. des Blutes bei vorgeschrittener Säureintoxikation) 100 ccm einer 8%ig. Serumproteinlsg. bei 34° 22,5 ccm $^1/_{100}$-n. HCl neutralisieren. Nach HENDERSON (Journ. of Biol. Chem. **7**. 29; C. **1910**. I. 936) neutralisieren die Dicarbonate in 100 ccm Blut bei dem gleichen Übergange 100 ccm $^1/_{100}$-n. HCl. Zwischen den erwähnten Reaktionsgrenzen sind demnach bei der Aufrechterhaltung der Neutralität des Blutes die Dicarbonate fünfmal so wirksam wie die Proteine; indes kann man hieraus noch nicht schließen, daß das Gleiche auch für die Aufrechterhaltung der Neutralität anderer Gewebsfll. und der Gewebe selbst gilt. — Werden die Proteine des Serums mit A. gefällt, so fallen nicht die freien Proteine, sondern ihre Salze aus. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 351—57. Mai. University of California.) HENLE.

Ludwig Burkhardt, *Über ein chemisch charakterisierbares Hämolysin bakteriellen Ursprungs, Oxydimethylthiolerucasäure, das Hämolysin des Bacterium putidum*

(*Lehm. et Neum.*). Aus dem Filtrat der Bouillonkultur eines hochpathogenen Staphylokokkenstammes konnten stark hämolysierende, wss. Dialysate erhalten werden. Eine Isolierung dieses in W. l. Staphylokokkengiftes war nicht möglich, da die Lsgg. nicht steril gehalten werden konnten. Von den sich ansiedelnden Bakterienstämmen erwies sich der B. putidum pathogen und hämolytisch wirksam: Aus einer Bouillonkultur wurde durch Extraktion mit Ä. in sehr schwach saurer Lsg. eine süßlich riechende, harzartige, amorphe Substanz (ll. in Ä., PAe., Chlf., Bzl., A.) isoliert, von der in schwach ammoniakalischer Lsg. mit $CuSO_4$, bezw. $BaCl_2$ ein *Cu-Salz* (unl. in W. und A., in wss. Lsg. Zers. unter Abscheidung von CuS), bezw. ein *Ba-Salz* (feine Nadeln oder Prismen oder hexagonale Tafeln, l. in h. A., unl. in W.) dargestellt wurde Nach der Oxydation des *Putidumhämolysins* mit 2%ig. k. $KMnO_4$ konnte Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, isoliert werden. Die bei der Analyse der Salze gefundenen Werte lassen eine Formel $C_{24}H_{48}SO_2$ berechnen, die vom Vf. auf eine *Dimethyloxythiolerucasäure* bezogen wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63.** 107—18. 21/7. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mario Caporali, *Über die Spezifizität der Serumanaphylaxie und über ihren Wert bei forensischen Blutuntersuchungen.* Die an Meerschweinchen ausgeführten Verss. lassen die *anaphylaktische Rk.* (= Rk. nach Sensibilisation der Tiere mit der Lsg. des zu untersuchenden Blutfleckes und Reinjektion eines homologen Serums) weniger spezifisch erscheinen als die Präcipitinreaktion. Doch läßt sich die an kleinen Tieren bei Reinjektion eines homologen Serums mit großer Regelmäßigkeit auftretende Temperatursenkung als orientierende Rk. verwenden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 463—80. 15/5. Siena. Institut für gerichtliche Medizin.) GUGGENHEIM.

Giovanni Polara, *Über die elektrische Leitfähigkeit des gemischten menschlichen Speichels.* Die täglichen Schwankungen der spezifischen *elektrischen Leitfähigkeit des menschlichen Speichels* deuten auf einen Maximalgehalt von ionisierten Salzen am Morgen, der während des Tages abnimmt und sich unter dem Einfluß von Mahlzeiten vermehrt. Der *osmotische Druck des Speichels* zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Rk. des Speichels zeigt individuelle Schwankungen und blieb im vorliegenden Vers. konstant neutral. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 350—57. 15/4. Catania. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ernst Willy Schmidt, *Enzymologische Mitteilungen.* Die Ursache für eine gewisse *Hitzeresistenz der Fermente* beruht wahrscheinlich auf der verunreinigenden Beimengung von Eiweißstoffen, bezw. kolloiden Substanzen. Durch Eintragen von *Trypsin* in eine kolloide Lsg. (Peptonwasser, Agar-Agar, Gelatine) gelingt es, die Hitzeempfindlichkeit dieses Fermentes praktisch auszuschalten. Eine solche Lsg. verdaut nach dem Aufkochen und Filtrieren eine Fibrinflocke in normaler Weise. Es zeigte sich bei diesen Verss., daß Gelatine bei 100° durch Trypsin dauernd verflüssigt und momentan bis zu *Tryptophan* (Bromwasserreaktion) gespalten wird. Auch in Glycerinsuspension gekochtes Trypsin behält seine peptolytischen Eigenschaften. — Vf. verwendet diese Befunde zur *Sterilisation von Enzymen.* Trypsin wird zu diesem Zweck zuerst trocken auf 160° erhitzt, dann in Pepton-W.-Lsg. etwa 10 Minuten aufgekocht, filtriert und nach ca. 24 Stdn. noch einmal gekocht. Die Sterilisation kann auch in Celloidin- oder Agareinbettung mit Wasserdampf ausgeführt werden. — Für eine *aseptische Verdauung in vitro* verwendet Vf. als Testobjekt für das so sterilisierte Ferment Fibrin, welches in fluoresciertem Licht (Eosin-, Methylenblaulsg.) sterilisiert worden war. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67.** 314—23. 1/8. [21/6.] Jena. Chem. Abteil. des Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. H. Koelker, *Über die Darstellung des polypeptolytischen Fermentes der Hefe.* Zur *Gewinnung eines peptolytisch sehr wirksamen Fermentes*, dessen Wrkg. bisweilen stärker ist als die eines frisch bereiteten Hefepreßsaftes, empfiehlt Vf. Autolyse der bei Ggw. von $CaCO_3$ 3—4 Tage mit Chlf. vorbehandelten Hefe. Die mit Infusorienerde filtrierte Lsg. ist eine klare, gelbe Fl. Ihre peptolytische Wrkg. läßt sich am *d,l-Alanylglycin* mittels der optischen Methode an der durch das nicht angegriffene l-Alanylglycin verursachten Linksdrehung verfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 297—303. 1/8. [31/5.] Baltimore. Physiol.-chem. Lab. d. Johns Hopkins Univ.) Guggenheim.

Robert L. Benson und **H. Gideon Wells**, *Das Studium der Autolyse mittels physikalisch-chemischer Methoden. Teil II.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **3**. 35; C. **1907**. I. 1701.) Durch Beststt. der Gefrierpunktserniedrigung und mit Hilfe von Leitfähigkeitsbeststt. wurde die Autolyse verschiedener tierischer Organe in Ggw. von verschiedenen Antisepticis (Toluol, Thymol und Chloroform) studiert, und es wurde ferner die hemmende Einw. von Blutserum auf autolytische Prozesse untersucht. Es zeigte sich, daß Toluol die Autolyse weniger beeinträchtigt als Thymol und Chloroform; die schon bekannte Tatsache, daß Serum die Autolyse hindert, ließ sich durch die genannten physikalischen Methoden sehr gut nachweisen, und zwar ergab sich, daß selbst Serum, welches $^1/_2$ Stde. auf 75° erwärmt war, die Autolyse noch in beträchtlichem Maße hemmt. Im übrigen lehren die Verss., daß die physikalischen Methoden für das Studium der Autolyse außerordentliche Vorzüge vor den chemischen haben. Die Best. der Gefrierpunktserniedrigung verzeichnet die Ggw. sowohl von Nichtelektrolyten wie von Elektrolyten und gibt einen genauen Maßstab bezüglich der Gesamtzahl von Ionen und Molekülen in der Lsg.; die Best. der Leitfähigkeit ergibt die Zahl der Ionen allein und ermöglicht demgemäß im Verein mit der Gefrierpunktserniedrigungsbest. ein Urteil über die Natur der bei der Autolyse gebildeten Substanzen. (Journ. of Biol. Chem. **8**. 61 bis 76. Juli. Chicago. Pathol. Abt. d. Univ.) Henle.

E. P. Lyon und **L. F. Shackell**, *Autolyse befruchteter und unbefruchteter Echinodermeneier.* Befruchtete und unbefruchtete Eier von Arbacia wurden in Seewasser suspendiert und diese Suspensionen teils als solche, teils unter Zusatz von Essigsäure, teils unter Zusatz von Soda in sterilisierten Flaschen in Ggw. von etwas Chlf. der Autolyse unterworfen. Andere, gleichfalls in Seewasser suspendierte Arbaciaeier wurden nach Zusatz von Essigsäure gekocht u. alsdann ebenso behandelt wie die ungekochten Suspensionen. Wenn die Autolyse eine bestimmte Zeit gedauert hatte, so wurden die Suspensionen gekocht — die neutralen u. alkal. nach Zusatz von etwas Essigsäure —, filtriert, und es wurde der N-Gehalt des Filtrates bestimmt.

Die Autolyse in saurer Lsg. war stets begleitet von einer Zunahme der Menge des l. N, wogegen in alkal. oder neutraler Lsg. ein solcher Effekt nicht zu beobachten war. Die Befruchtung schien keinen Einfluß auf die Autolyse auszuüben. Wurde Sperma unter den gleichen Bedingungen autolysiert, so zeigte sich in alkal. und neutraler Lsg. eine beträchtliche Zunahme der Menge des l. N, wogegen in saurer Lsg. eine solche Zunahme nicht erfolgte. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 371—77. Mai. Woods Hole u. St. Louis.) Henle.

Oscar Hertwig, *Neue Untersuchungen über die Wirkung der Radiumstrahlung auf die Entwicklung tierischer Eier.* Zweite Mitteilung. Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 221; C. **1910**. I. 1370. Bestrahlungen von 15 und sogar 5 Minuten Dauer reichen aus, um die befruchteten Eier vom Frosch und Axolotl in ihrer Entw. früh zum Stillstand zu bringen. Der Vf. bestrahlt Samen-

fäden vom grünen Wasserfrosch mit Radium eine halbe Stunde lang und länger und befruchtet unbestrahlte Eier. Nach 2 Tagen zeigten diese Eier im Gegensatz zu den Kontrolleiern eine mehr und mehr pathologische Entw., die zu mehr oder minder raschem Zerfall führt. An den Samenfädchen zeigt sich auch bei langer Bestrahlung nichts Auffälliges, nur in der Entw. des Eies. Bestrahlt man nur 5 Minuten mit einem schwachen Präparat, so erhält man Larven, aber verkümmerte. Die Einzelheiten der pathologischen Veränderungen müssen im Original eingesehen werden. Daß die Bestrahlung eines befruchteten Eies verheerender wirkt, als die Bestrahlung des Samenfadens allein, ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß beide Komponenten die Entw. beeinflussen und ihre Eigenschaften vererben, auch wenn sie an Masse sehr verschieden sind. Gegen anders denkende Autoren wird polemisiert. Die Kernsubstanz scheint allein oder wenigstens in erster Linie durch die Bestrahlung affiziert zu werden, sonst ist die Wrkg. nicht zu erklären.

Bestrahlt man das unbefruchtete Ei allein, so entwickelt es sich nach der Befruchtung in derselben Weise wie ein unbestrahltes, aber mit einem bestrahlten Samenfaden befruchtetes. Auch hieraus folgt, daß Eikern u. Samenkern äquivalent sind, und daß sie durch die Bestrahlung affiziert werden.

Bestrahlt man Samenfäden 6 oder 12 Stdn., so erhält man Larven, wahrscheinlich infolge einer Art Parthenogenese; die männlichen Kerne sind bei der Entw. ausgeschaltet; aber der Samenfaden regt das Ei zur Teilung etc. an (künstliche Parthenogenese, wie sie ähnlich schon beobachtet ist). (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 751—71. [28/7.*] Berlin.) W. A. Roth-Greifswald.

William N. Berg, *Die Beziehung zwischen der physiologischen Wirkung der Ionen und ihren physiko-chemischen Eigenschaften.* Ausführliche Darst. und Besprechung der auf genanntem Gebiet bekannten Tatsachen und der einschlägigen Theorien. (Ion. **2**. 161—88. August. Washington, Columbia.) Henle.

E. Poulsson, *Optische Antipoden.* Übersicht über die wichtigsten Tatsachen betreffend die *physiologischen Wrkgg.* optischer Antipoden. (Ion. **2**. 188—95. Aug. Christiania.) Henle.

Guido M. Piccinini, *Über die Wirkung des Digitalins auf die Skelettmuskeln.* Verschieden große Digitalindosen (0,3—4 mg, tödliche Dosis von 0,5 mg an) bewirken an Rana esculenta Verminderung der willkürlichen und reflexiven Motilität, hervorgerufen durch eine Verminderung der Reizbarkeit der Nerven und der Muskeln. Die Reizbarkeit verschwindet allmählich vollständig, zuerst an den Nerven, dann an den Muskeln. Die vom Gastrocnemius des Frosches nach Digitalininjektion erhaltenen automatischen Ermüdungskurven zeigen zwei Wirkungsweisen des Digitalins, zuerst eine Verminderung der Kontraktionsgeschwindigkeit und bei gleichbleibendem Rhythmus größere Ausschläge und vermehrte Arbeitsleistung (1. Wirkungsphase), dann werden Geschwindigkeit, Kontraktionsintensität und Arbeitsleistung vermindert (Wrkg. toxischer Dosen und 3. Wirkungsphase bei kleinen Dosen). Das Studium des Muskelschocks des digitalinisierten Gastrocnemius zeigt eine verminderte Reizschwelle und eine im Vergleich zur Verkürzungsphase verkleinerte Expansionsphase. Die Befunde lassen sich physiko-chemisch erklären und definieren das Digitalin als ein expansiv oder diastolisch wirkendes Pharmakum. Das *Digalen* verursacht an Muskeln veratrinähnliche Wrkgg., nicht wegen des darin enthaltenen (expansiv wirkenden) Digitoxins, sondern wegen der Wrkgg. des als Lösungsmittel verwendeten (kontrahierenden) Glycerins und A. Verschiedene andere Digitalinpräparate zeigen in glycerin-alkoh. Lsg. eine ebenso intensive und

intensivere Wrkg. als das Digalen. — Verss. an Mäusen, Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden, Menschen bestätigen die am Frosch gemachten Feststellungen. Vf. gibt zum Schluß ein Ref. über sämtliche pharmakodynamischen Digitalinarbeiten von 1883—1910. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 173—92. 15/2. 193—205. 1/3. 358—84. 15/4. 385—95. 1/5. 433—45. 15/5. 481—94. 1/6. Bologna. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Francesco Galasso, *Experimentelle Studien über das Acaducin.* Das als Antispermodicum verwendete *Acaducin* ist ein wss.-alkoh. Extrakt von Galium palustre und G. rigidum von rotbrauner Farbe, saurer Rk. (85 ccm n. NaOH pro 100 ccm) und mit 2,0845 % Trockensubstanz. Es enthält eine für Frösche leicht toxische, thermostabile Substanz (tödliche Wrkg. bei subcutaner Injektion von 2,5—4 ccm pro 15 g Körpergewicht). Der Einfluß von Dosen von ca. $^1/_{15}$ des Körpergewichts zeigt sich namentlich in einer durch zentrale (nicht Curare-) Wrkg. hervorgebrachten Verlangsamung der Respiration und in einer Hemmung der allgemeinen Beweglichkeit. Die mit Ä. extrahierte Substanz zeigt die Wrkg. des Acaducins nicht. Neutralisation erhöht die Wirksamkeit. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 326—36. 1/4. 337—40. 15/4. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alfred Chistoni, *Pharmakologische Studien über den Diglykolsalicylsäureäther.* Die Verss. gaben folgende Feststellungen über das *Verhalten des Diglykolsäureäthers der Salicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, in vitro und im Organismus. Die Verb. spaltet sich in destilliertem W. schon bei 20° teilweise in ihre Komponenten, in schwach alkal. Lsg. erfolgt ebenfalls momentane u. rasche Spaltung, in schwach saurer Lsg. nach $1^1/_2$ Stdn. bei 20°, nach 40 Min. bei 39°, im Magensaft des Hundes nach 25 Min. bei 39°. — Die maximale, ohne Erbrechen ertragene Dosis beträgt 0,20 g pro kg, die minimale tödliche Dosis 0,55 g pro kg beim Hund, 1,80 g pro kg beim Kaninchen. Die Ausscheidung der Salicylsäure erfolgt stets im Harn, nie in den Faeces. Die durch das Präparat hervorgebrachten Nierenschädigungen sind geringer als beim Aspirin. Die normale Rk. des Harnes ist nicht verändert. Am Menschen wurde mit 2,4—5 g täglichen Dosen gute therapeutische Wrkg. erzielt. — *Diglykolsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist von geringer Giftigkeit, erst bei starken Dosen (2 g) erfolgt Tod infolge akuter Nephritis. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 416—29. 1/5. Neapel. Pharmakol.-therap. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. D. Dakin, *Versuche, betreffend die Zersetzung von Tyrosin und verwandten Substanzen im Tierkörper.* Bekanntlich wird die Homogentisinsäure, $C_6H_3(OH)_2^{2,5} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, vielfach als ein Zwischenprod. beim normalen Abbau des Tyrosins, $C_6H_4(OH)^4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, und Phenylalanins, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, im Tierkörper betrachtet, wobei man als Vorläufer der Homogentisinsäure eine chinonartige Verb. annimmt. Es schien nun von Interesse, das Schicksal des Tyrosinmethyläthers im tierischen Organismus zu untersuchen, da dieser Körper wegen der in ihm enthaltenen CH_3-Gruppe zur B. eines Chinons unfähig ist. Es zeigte sich, daß Tyrosinmethyläther im Tierkörper ebenso leicht verbrannt wird wie Tyrosin selbst; es spricht dies dafür, daß auch Tyrosin nicht erst in Chinon und dann in Homogentisinsäure umgewandelt wird, sondern daß es auf andere Weise der Verbrennung im Organismus anheimfällt.

Ausgangsmaterial für die Synthese des Tyrosinmethyläthers waren Anisaldehyd und Hippursäure. Werden diese beiden Substanzen unter Zusatz von Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht das *Azlacton der Benzoylamino-p-methoxyzimtsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot {}^1C_6H_4^4 \cdot CH : \overline{C \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO}$,

goldgelbe Nadeln aus wss. Essigester, F. 158°, swl. in A., unl. in W. Durch Auflösen dieses Körpers in w. 5%ig. NaOH und Ausfällen der Lsg. mit HCl erhält man *α-Benzoylamino-p-methoxyzimtsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus wss. Aceton, F. 230—232° (unscharf), ll. in Aceton, wl. in A., fast unl. in W. Durch Na-Amalgam wird diese S. reduziert zu *Benzoyltyrosinmethyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, hexagonale Platten aus 80%ig. Essigsäure, F. 136—137°, ll. in Essigsäure, swl. in W.; kocht man diese Verb. mit 20%ig. HCl, so resultiert *Tyrosinmethyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, farblose Prismen, aus saurer Lsg. durch NH_3 oder Na-Acetat fällbar, F. ca. 295° unter Zers., ll. in NH_3 und HCl, wl. in Essigsäure, swl. in W. — Wurde Tyrosinmethyläther in freiem Zustande oder in Form seines ll. Chlorhydrats an Katzen verfüttert, so wurde er leicht resorbiert; weder im Harn, noch in den Faeces der Tiere war unverändertes Material aufzufinden. Das einzige Oxydationsprod. des Äthers, welches im Harn angetroffen wurde, waren geringe Mengen *p-Methoxyphenylessigsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 85—86°, einer S., die zum Vergleich aus p-Oxyphenylessigsäure und Dimethylsulfat synthetisch dargestellt wurde.

Anschließend an diese Verss. wurde das Schicksal von p-Oxybenzaldehyd und von Salicylaldehyd im Tierkörper untersucht. Wurde *p-Oxybenzaldehyd* an Katzen verfüttert, so ließen sich im Harn *p-Oxyhippursäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und *p-Oxybenzoesäure* nachweisen; Hydrochinon war abwesend. — Nach Verfütterung von *Salicylaldehyd* in Form des Na-Salzes an Kaninchen traten im Harn große Mengen von *Salicylsäure* auf; Brenzcatechin wurde nicht gebildet. (Journ. of Biol. Chem. **8**. 11—24. Juli. New York. Lab. von C. A. Herter.) Henle.

H. D. Dakin, *Das Schicksal von inaktivem Tyrosin im Tierkörper und einige Beobachtungen über den Nachweis von Tyrosin und seinen Derivaten im Harn. Die Synthese und wahrscheinliche Bildungsweise des Blendermannschen p-Oxybenzylhydantoins.* Wurde inaktives *Tyrosin* in freiem Zustand oder als Chlorhydrat an Katzen verfüttert, so fanden sich im Harn der Tiere geringe Mengen (ca. 10%) unverändert wieder vor; doch bestand das regenerierte Tyrosin hauptsächlich aus der d-Modifikation. l-Tyrosin wird demnach vom Organismus leichter zerstört als d-Tyrosin. Ferner fanden sich im Harn geringe Mengen *d-p-Oxybenzylhydantoin*, $OH \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH}$; diese Verb. wird aber anscheinend nicht im Tierkörper gebildet, wie Blendermann (Ztschr. f. physiol. Ch. **6**. 251) annimmt, sondern sie entsteht offenbar nachträglich beim Konzentrieren des Harns aus Tyrosin und Harnstoff. Homogentisinsäure wurde im Harn nicht angetroffen.

Zwecks Feststellung der Eigenschaften des reinen p-Oxybenzylhydantoins wurde letzteres synthetisch dargestellt. Durch Zusatz von K-Cyanat zu einer Suspension von i-Tyrosin in sd. W. und Kochen des Gemisches mit 10%ig. HCl erhält man *i-p-Oxybenzylhydantoin*, Prismen, F. 258—260° unter Zers., ll. in NaOH, wl. in W., A., Ä. — Aus l-Tyrosin erhält man in gleicher Weise *l-p-Oxybenzylhydantoin*, weiße Nadeln aus W., F. 259—260°, $[\alpha]_D^{20} = -142°$ (3,28 g in 100 ccm $^1/_1$-n. NaOH); geht in alkal. Lsg. ziemlich rasch in die inaktive Modifikation über. — Will man Harn auf Tyrosin untersuchen, so ist es zur Vermeidung der B. von Oxybenzylhydantoin erforderlich, den Harn zuerst anzusäuern und erst dann zu erhitzen. (Journ. of Biol. Chem. **8**. 25—33. Juli. New York. Lab. von C. A. Herter.) Henle.

H. D. Dakin, *Die Oxydationsweise von Phenylderivaten von Fettsäuren. Eine Berichtigung.* Da die in einer früheren Arbeit (Journ. of Biol. Chem. **6**. 235; C. **1909**. II. 640) als Phenyl-β-alanin angesprochene Verb. von Posner (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **38**. 2316; C. **1905**. II. 478) als *Phenyl-β-oxypropionsäureamid* erkannt ist, so beziehen sich die l. c. gemachten Angaben über das Schicksal des Phenyl-β-alanins im Tierkörper in Wirklichkeit auf Phenyl-β-oxypropionsäureamid, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Wurde wirkliches, nach den Angaben von POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4305; C. **1904**. I. 448) hergestelltes *Phenyl-β-alanin*, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Katzen oder Hunden subcutan oder per os verabreicht, so wurde es im Harn großenteils unverändert wieder ausgeschieden; Phenyl-β-oxypropionsäure, Acetophenon oder Hippursäure traten im Harn nicht auf.

Durch Erhitzen von Phenyl-β-alanin mit K-Cyanat u. W. erhält man *Phenyl-β-uraminopropionsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln oder hexagonale Prismen aus h. W., F. 194—195° unter Zers., ll. in h. W. — Beim Kochen mit 10%ig. HCl verwandelt sich diese Verb. in *Phenyldihydrouracil*,

$$C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH},$$

Nadeln aus W., F. 216—217°, wl. in k. W., ll. in NaOH. (Journ. of Biol. Chem. **8**. 35—39. Juli. New York. Lab. von C. A. HERTER.) HENLE.

G. Wesenberg, *Der Übergang der Arzneimittel in die Milch und des Nahrungsfetts in das Körperfett.* Zusammenfassende Übersicht unserer Kenntnisse auf genanntem Gebiet unter Beifügung einiger eigener Beobachtungen. Eine Ziege, die KJ erhielt, schied innerhalb von 24 Stdn. 2,2% des verabreichten Jods in der Milch aus. Eine Ziege, deren Haut mit Dijodoxypropan eingerieben war, schied gleichfalls J in der Milch aus. Nach Verabreichung von Helmitol an eine Ziege waren geringe Mengen Formaldehyd in der Milch nachzuweisen. Ziegen, die mit Sajodin oder Sabromin gefüttert waren, schieden sowohl an Fett, wie an K gebundenes J oder Br in der Milch aus; auch in den verschiedenen Organen von Katzen, die Sajodin u. Sabromin erhalten hatten, war J u. Br in anorganischer und organischer Bindung nachzuweisen. — Verfüttertes Eosin geht in das Körperfett, wie Verss. an Katzen u. Ziegen ergaben, nicht über. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1347—51. 22/7. Elberfeld.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. O. Herzog und **R. Betzel**, *Zur Theorie der Desinfektion.* Zur Aufklärung der physikalischen und chemischen Verhältnisse bei den Desinfektionsvorgängen prüfen die Vff. die *Verteilung des Antisepticums zwischen Lösungsmittel und Organismen* durch Feststellung der bei variierter Giftkonzentration von derselben Hefemenge aufgenommene Menge des Desinfiziens. Der Aufnahme von $AgNO_3$ liegt ein Adsorptionsprozeß zugrunde. Chloroform zeigt dasselbe Verhalten; der Adsorptionskoeffizient beträgt 1,4. Von Formaldehyd wird stets eine konstante Menge gebunden, unabhängig von der Konzentration. Bei Phenol konnte Aufnahme durch die Organismen nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 309—13. 1/8. [15/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

S. K. Suzuki, E. G. Hastings und **E. B. Hart**, *Die Bildung flüchtiger Fettsäuren und Ester in Cheddarkäse, und ihre Beziehung zu der Entwicklung des Aromas.* Amerikanischer Cheddarkäse, und zwar sowohl aus normaler, wie aus abgerahmter Milch hergestellter, wurde in verschiedenen Stadien des Reifeprozesses analysiert. Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Capronsäure wurden in der Regel quantitativ bestimmt, ebenso die bisher im Cheddarkäse noch nicht nachgewiesene *Bernsteinsäure*, die im $3^1/_2$—$5^1/_2$ Monate alten Käse angetroffen

wurde. Neu aufgefunden wurden ferner verschiedene, anscheinend das Aroma des Käses bedingende Alkohole (Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol) und Ester; in dem normalen Käse waren hauptsächlich *Essigester*, in dem aus abgerahmter Milch bereiteten waren *Capronsäure-* und *Buttersäureäthylester* zugegen. Valeriansäure war niemals nachzuweisen. Um zu erfahren, welches die Ausgangssubstanzen für die verschiedenen im Käse auftretenden SS. sind, wurden ferner eine Reihe bakteriologischer Verss. angestellt, indem man sowohl Reinkulturen verschiedener Bakterien wie auch Käse auf Lsgg. von Lactose, von Ca-Lactat, von Pepton, von Butterfett und von Glycerin einwirken ließ.

Die Verss. lehren, daß die *Lactose* aus dem Cheddarkäse bereits innerhalb von 3—6 Tagen, offenbar je nach dem Zustand der Milch u. der Temp., verschwindet; dagegen nimmt die absolute Milchsäuremenge während des Reifeprozesses nicht ab, sondern kann sogar zunehmen. Die Zunahme nach dem Verschwinden der Lactose dürfte auf dem Abbau von Proteinen beruhen. Die gewöhnliche Form der im Cheddarkäse enthaltenen Milchsäure ist die racemische. Ein aus Lactose Milchsäure oder flüchtige Fettsäuren bildendes Enzym konnte aus dem Käse nicht isoliert werden. — Flüchtige Fettsäuren wurden während des Reifeprozesses und nach dem Verschwinden der Lactose in zunehmender Menge gebildet. Essigsäure und Propionsäure erreichten in 3 Monaten ein Maximum, wogegen Buttersäure und Capronsäure beständig an Menge zunahmen. Ameisensäure wurde nur in dem aus Vollmilch bereiteten Käse, und zwar nach $5^1/_2$ Monaten, angetroffen. Die Hauptquellen der Essigsäure und Propionsäure sind wahrscheinlich Lactate; daneben kann Zers. von Eiweißkörpern oder weitere Gärung von Glycerin in Betracht kommen. Die Hauptausgangssubstanzen für die B. der Buttersäure und Capronsäure sind Fette u. Proteine. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 431—58. Juni. University of Wisconsin.) HENLE.

A. J. J. Vandevelde, *Die Sterilisation des Mehls und die Brotgärung.* Es wurde versucht, Mehl mit Hilfe einer Lsg. von Chlf. in Aceton und mit Hilfe von Formaldehyddampf zu sterilisieren, um es alsdann mit sterilem W. zu einem Teig anzurühren und auf diesen Teig Reinkulturen von Bakterien einwirken zu lassen. Die Verss. verliefen insofern resultatlos, als bei der Behandlung mit Chlf. und Aceton der Bacillus mesentericus vulgatus nicht angegriffen wurde u. gleichzeitig der Kleber seine mechanischen Eigenschaften verlor, wogegen bei der Behandlung mit Formoldampf zwar der Kleber seine elastischen und chemischen Eigenschaften behielt, dafür aber eine Desinfektion des Mehls in keiner Weise eintrat. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 328—37. Aug.-Sept.) HENLE.

Medizinische Chemie.

Ugo Lombroso, *Über die innere Funktion des von seinem normalen nervösen Zusammenhang getrennten Pankreas.* Das Verhalten von Hunden, die nur noch einen kleinen, isolierten Pankreaslappen (P. uncinatus) besaßen, macht die PFLÜGERschen Anschauungen über *Pankreasdiabetes* unhaltbar u. beweist, daß das Pankreas imstande ist, autonom seine innere Funktion derart zu regulieren, daß ein Diabetes verhindert wird. Diese Feststellung schließt nicht aus, daß die Funktionen des Pankreas neben dieser autonomen Regulierung von anderen Drüsen und Geweben her durch nervöse Einflüsse beeinflußt werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 446—62. 15/5. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giulio Nardelli, *Die mit Spirosal mercuricum behandelten Syphilisfälle.* In 3 Fällen von Syphilis wird die Resorption und die günstige Wrkg. des percutan

verabreichten *Spirosal mercuricum* (5% HgJ_2 und 5% KJ gel. in Spirosal = *Äthylenglykolsalicylsäureester*) dargelegt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 341—49. 15/4. Sassia di Roma. Ospedale di S. Spirito.) GUGGENHEIM.

Carl Bruck und **Marg. Stern**, *Über das Wesen der Syphilisreaktion.* Die Rk. wird hervorgerufen durch 2 Komponenten: 1. eine spezifische, die bei der praktischen Durchführung der Rk. keine große Rolle spielt, und 2. durch die unspezifische. Diese ist die wichtigere. Bei der Syphilis treten Stoffe, wahrscheinlich Eiweißlipoidverbb. (Eiweißvermehrung nach WINTERNITZ, Lipoidvermehrung nach PERITZ), aus den Organen in das Blutserum über, die, mit identischen oder nahe verwandten Substanzen eines Organextraktes vermischt, eine auf physikalisch-chemischen Vorgängen beruhende Komplementabsorption zeigen. Die Annahme einer Autoantikörperbindung muß fallen gelassen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **6**. 592—607. 27/7. [5/5.] Breslau. Dermatolog. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

Ernst Freund und **Gisa Kaminer**, *Über die Beziehungen zwischen Tumorzellen und Blutserum.* In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (S. 678) haben Vff. gefunden, daß die Ursache der die Zellzählung erschwerenden Verklumpung an der Alkalität, insbesondere an der zugesetzten NaF-Menge liegt. Deshalb wurde das Verf. zur Gewinnung der Zellen modifiziert. Carcinomserum bringt die ätherlösliche Substanz derselben zum Verschwinden, und zwar ist der Träger dieser Wrkg. der in Soda l. Anteil des Euglobulins. Derselbe stellt zugleich die Ursache der Schutzwrkg. für die Carcinomzellen vor. Durch Hinzufügen von Carcinomserum zu Carcinomextrakten sind spezifische Trübungen zu erzielen, die sowohl durch normales Serum, wie durch Ätherextrakt von Pferdeserum aufhellbar sind. Die Ursache dieser Trübung ist einerseits ein eiweißfreier, phosphorhaltiger, nichtdialysierbarer Bestandteil der Carcinomextrakte, der nach Art der Nucleinsäure fällbar ist, andererseits ein bei hoher Temp. koagulabler Eiweißkörper, der dem in Soda l. Anteil der Euglobulinfraktion angehört. Diese Trübungen erscheinen für Carcinomserum spezifisch. (Wien. klin. Wchschr. **23**. 1221—23. 25/8. Wien. Chem.-patholog. Inst. d. Krankenanst. „Rudolfstiftung".) PROSKAUER.

F. Stadlmayr, *Über das Narkosechloroform.* (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1546 bis 1549. 19/8. — C. **1910**. II. 490.) BUSCH.

Mineralogische und geologische Chemie.

D. Orson Wood, *Die Abgabe von Helium aus Mineralien unter der Einwirkung von Hitze.* Der Vf. erhitzte *Monazit* und *Thorianit* im Vakuum auf verschiedene Tempp. u. bestimmte das Vol. des in Freiheit gesetzten *Heliums.* Das entwickelte Gas wurde über KOH und P_2O_5 getrocknet und von CO_2 befreit; die endgültige Reinigung erfolgte mittels K-Na-Elektroden. Das Vol. des Gases wurde mit einer modifizierten Anordnung nach MC LEOD gemessen. Von den im Original tabellarisch mitgeteilten Resultaten seien folgende wiedergegeben: Nach 5-stdg. Erhitzen von Thorianit auf 300° ist praktisch eine Grenze mit 0,7% des gesamten He-Gehaltes erreicht. Beim Erhitzen auf 750° liegt die Grenze nach 320 Stdn. bei 62% des Gesamtgehaltes. Bei 1000° wird alles He in 30 Stdn. ausgetrieben. — Da die Vol.-Konzentration des He im Thorianit beträchtlich ist, muß innerhalb eines Thorianitkrystalls ein Druck bestehen. Nimmt man an, daß nur 30% des gesamten He-Gehaltes (9 ccm pro g) in Höhlungen des Thorianits festgehalten

werden, u. daß diese Höhlungen nur $^1/_{10}$ des Gesamtvolumens ausmachen, so läßt sich der Druck in dem Thorianit auf ca. 225 Atmosphären (bei 0°) berechnen. Bis zu Tempp. zwischen 300 u. 400° erfolgt die Abgabe des He durch Diffusion durch die Oberflächenschichten des Minerals. Oberhalb dieser Tempp., wo bedeutend mehr He entwickelt wird, kommt die durch den Druck bewirkte B. von Sprüngen im Thorianit hinzu. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **84**. 70—78. 9/6. [28/4.*].) BUGGE.

L. De Launay und **G. Urbain**, *Über die Metallogenie der Blenden und der Mineralien, welche von ihnen herstammen.* Die von dem einen der Vff. angegebene spektrographische Methode erlaubt, rasch alle Metalle zu erkennen, welche, selbst nur in Spuren, in die Zus. eines Minerales eintreten. Diese Begleitmetalle sind sehr charakteristisch für die Gesamtheit der Schichten. Bei den *Blenden* scheint der erste Einfluß für die Gesetze ihrer Zus. die Tiefe der Krystallisation in der Erdrinde zu sein; in der ältesten, deren Krystallisation am tiefsten vor sich gegangen zu sein scheint, finden sich fast stets Zinn und in dessen Begleitung Wismut, oft auch Kupfer, in dessen Begleitung Molybdän; in tertiären Blenden fanden sich niemals Sn oder Bi, dagegen häufig Antimon und stellenweise Quecksilber, sowie die für tertiäre Metallogenie charakteristische Assoziation von Zink mit Sb und Hg; das Hg findet sich bis nahe der Oberfläche, Sn nur in der Tiefe. — Es existiert danach für die in einer bestimmten Epoche u. in einer bestimmten Region vor sich gegangene *Mineralisation* eine metallische Tiefenlage, welche charakteristisch für diese Region und für die Krystallisationstiefe ist, und von welcher aus sich diese Elemente haben zerstreuen können. In der tertiären Gruppe finden sich Blenden, welche reich an Germanium sind, Indium dagegen hauptsächlich in alten Blenden.

Der zweite Einfluß, die Krystallisationsbedingungen, läßt ersehen, daß sich die langsamen und die verwickelten Krystallisationen durch die Natur der eintretenden sekundären Metalle unterscheiden. Cadmium geht in die schönen Krystalle reiner Blenden, Indium in die feinkörnigen Gemische der Krystallisationsrückstände. Unterss., aus diesem Verhalten Schlüsse ziehen zu können über das Auftreten u. Verschwinden einzelner Metalle in verschiedenen geologischen Zeitaltern, sind bisher negativ verlaufen, z. B. scheint der Gehalt der Blenden an Silber in sehr verschiedenen geologischen Altern gleich zu sein. — Von ihrer Krystallisation ab haben alle geprüften Blenden Veränderungen durch äußere Einflüsse erlitten, am meisten in der Oberflächenzone. Hier sind durch sekundäre Rkk., aktive Wasser etc., Galmei und verwandte Mineralien entstanden, Galmei in sehr reinem Zustand. Der weiße Galmei enthält höchstens ein wenig Blei, der rote außerdem Eisen, einige Spuren von Kupfer. Dagegen findet man hier häufig mehr Indium u. noch mehr Mangan. In den Umwandlungsprodd. der Blenden erscheinen aus benachbarten Erdschichten stammende Körper, besonders Titan und Vanadin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 110—12. [18/7.*].) BLOCH.

Jacques de Lapparent, *Die Gabbros und Diorite von Saint-Quay-Portrieux und ihre Verbindung mit den sie durchsetzenden Pegmatiten.* Ein hypersthenführender Gabbro bedeckt einen Diorit, beide Gesteine sind erfüllt mit eiförmigen Einschlüssen eines feinkörnigen Gabbros und werden nahe der Peripherie sack- oder gangartig von Pegmatiten durchsetzt. Von den verschiedenen Gesteinstypen werden Analysen gegeben. Vf. denkt sich, daß in ein femisches, in der Tiefe mehr Magnesium als an der Oberfläche enthaltendes Magma von unten mit Alkalien und Kieselsäure beladene Dämpfe eindringen, die anfangs Na-reich sind u. die B. von Kalknatronfeldspäten bedingen. Solange sie spärlich sind, bildet sich hier und da feinkörniger Gabbro, wenn sie reichlicher werden, Kali, Wasserdampf u. Bor ent-

halten, werden die Krystallisationsbedingungen günstiger, es entstehen große Krystalle nach der Peripherie hin, schließlich individualisieren sich die Dämpfe in den Pegmatiten, W. und Bor begünstigen die Umwandlung des Augits in Hornblende, und das Silicium krystallisiert als Quarz aus. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33.** 254 bis 270. Mai/Juni.) ETZOLD.

R. Van der Leeden, *Über ein durch atmosphärische Verwitterung entstehendes Kaolinvorkommen bei Schwanberg in Steiermark.* Die weiße, bröcklige, erdige, von festen Gesteinsteilen durchsetzte M. wird von CANAVAL auf einen Pegmatitgang bezogen. Die Analyse ergab die Zus. eines Feldspats, der einerseits $^3/_4$ Moleküle Alkali u. 2 Moleküle Kieselsäure verloren, andererseits 1 Molekül W. aufgenommen hat. Das Schlämmprod. dieser M. hat die Zus. des Kaolinits. Nach alledem liegt ein Feldspatrestton vor, dessen Entstehung nur durch Einw. der atmosphärischen Kohlensäure auf den Feldspat des Pegmatits erklärbar ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910.** 489—92. 1/8. Berlin.) ETZOLD.

H. G. Jonker, *Neue Auffassungen betreffend die Geologie der Zechsteinsalze und deren Bedeutung für das Vorkommen von Salzschichten in Holland.* Zusammenfassender Vortrag, in welchem anläßlich einer Tiefbohrung bei Winterswijk die Entstehung der Zechsteinsalze erläutert wird. (Chemisch Weekblad **7.** 741—55. 20/8. Delft.) HENLE.

J. Joly, *Der Betrag von Thorium in sedimentären Gesteinen.* II. *Sandige und tonige Gesteine.* (Forts. von S. 592.) 12 verschiedene *Sandsteinarten* verschiedenen Fundortes ergaben im Mittel einen Gehalt von $0{,}54 \cdot 10^{-5}$ g Thorium im g. 18 verschiedene tonige Gesteine einen Gehalt von $1{,}14 \cdot 10^{-5}$ g. Es ist bemerkenswert, daß diese beiden Arten von Gesteinen beträchtlich mehr Thorium enthalten als die kalkhaltigen. (Philos. Magazine [6] **20.** 353—57. Aug. [11/7.].) SACKUR.

A. Perot, *Untersuchung der Änderung der Wellenlänge des Sonnenlichtes am Rande der Sonne.* Die Linien am Rande der Sonne sind nach Rot zu verschoben. Diese Verschiebung ist auf die Wrkg. des Druckes zurückzuführen. Für die Linie 4625 des *Eisens* ist die Änderung $\frac{d\lambda}{\lambda}$ am Rande der Sonne von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-6}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 38—41. [4/7.*].) BUGGE.

Analytische Chemie.

Manindra Nath Banerjee, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Äquivalentgewichte von Metallen und zur direkten und indirekten Bestimmung von Kohlendioxyd.* Der App. besteht aus einem Glaskolben, in welchem die zu analysierende Substanz mit verd. S. oder dem sonst erforderlichen Reagens behandelt wird, und verschiedenen Natronkalk- und $CaCl_2$-Rohren. Der Glaskolben, auf welchen ein Trichter aufgesetzt ist, kann samt Inhalt auf die Wage gebracht werden; ist die zu analysierende Substanz ein Carbonat, so wird das entwickelte CO_2 in bekannter Weise durch Natronkalk absorbiert und gewogen; handelt es sich um ein Metall, dessen Äquivalentgewicht bestimmt werden soll, so ergibt sich das Gewicht des entwickelten H aus der Differenz. (Chem. News **102.** 90—92. 19/8. Bengal.) HENLE.

Walther Meissner, *Über den Einfluß fehlerhafter Abmessungen auf die Angaben des Englerschen Zähigkeitsmessers.* In den Verhandlungen der Internatio-

nalen Kommission für Vereinheitlichung der Unters. von Petroleumprodd. wurde die Frage aufgeworfen, welche Abweichungen sich ergeben, wenn man den Viscositätsgrad ein und desselben Öles mit verschiedenen ENGLERschen Zähigkeitsmessern bestimmt. Diese Apparate brauchen nämlich nur innerhalb der Fehlergrenzen übereinzustimmen, die durch die Prüfungsbestst. vom 1. April 1907 für die Abmessungen des App. u. die Ausflußzeit von W. festgelegt worden sind. Theoretische Überlegungen — eine Formel wurde entwickelt, ähnlich der von UBBELOHDE (vgl. UBBELOHDE, Tabellen zum ENGLERschen Viscosimeter 1907, Leipzig, Verlag von S. HIRZEL), die zur Umrechnung der ENGLERschen Grade in die von diesem eingeführten Zähigkeitsfaktoren dient — sowie Verss. ergaben, daß die Ausflußzeit von 200 ccm W. um etwa $\pm 1,5$ Sekunden und ein ermittelter ENGLERscher Grad um etwa $\pm 3\%$ von dem n. Betrage abweichen kann. Ist die Abweichung der Ausflußzeit von 200 ccm W. kleiner als 1,0 Sekunden, wie es die Prüfungsbestst. für den App. vorschreiben, so unterscheidet sich der ENGLERsche Grad um weniger als 2,3% vom n. Wert. Eine solche Genauigkeit erscheint nicht nur für technische, sondern auch für manche physikalische Zwecke als ausreichend. Die Verwertung der mit dem ENGLERschen App. erhaltenen Resultate für physikalische Zwecke wird durch die UBBELOHDEschen Tabellen zur Umrechnung der ENGLERschen Grade in „Zähigkeitsfaktoren" ermöglicht. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 202—9. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) ROTH-Cöthen.

Hans Alexander, *Fortschritte auf dem Gebiete der Gasmessung und Gasanalyse.* Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. **34**. 929—31. 3/9. 938—39. 6/9. 947—48. 8/9. Berlin.) BLOCH.

C. Offerhaus, *Zur Probeentnahme von Gasen* empfiehlt Vf. den VOIGTschen Ansaugapp. der Firma FR. HUGERSHOFF-Leipzig. Er besteht aus einer Glasdüse wie die Wasserstrahlluftpumpen und einem Handgummidoppelgebläse. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 806. 27/8. Hannover.) LEIMBACH.

André und **Leulier**, *Bestimmung des Broms in Monobromcampher.* Die Beobachtung von SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 1407), daß der Monobromcampher in Toluollsg. durch Na in Natriumcampher und NaBr zerlegt wird, haben Vff. zur Best. des Br in Monobromcampher verwertet. Man kocht ein Gemisch von 0,5 g Monobromcampher, 10 ccm Toluol und ca. 1 g Na 1 Stde. am Rückflußkühler, zers. die M. nach dem Erkalten durch 30 ccm W., säuert stark mit HNO_3 an, gibt 25 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. hinzu und titriert den Silberüberschuß zurück. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 64—66. 16/7.) DÜSTERBEHN.

E. G. Beckett, *Die Bestimmung von Antimon.* Durch fraktioniertes Fällen von Brechweinsteinlsgg. mit H_2S-W., Umkrystallisieren des so gereinigten Brechweinsteins, Behandlung mit H_2S und Schmelzen des Nd. im H_2S-Strom wurde reines Antimonsulfid gewonnen; dasselbe wurde durch Erhitzen im H-Strom auf seinen Sb-Gehalt und durch langsames Verbrennen im Luftstrom und Absorption des entwickelten SO_2 mit Hilfe von NH_3 auf seinen S-Gehalt untersucht. Die Beststt. sprechen dafür, daß der für das *Atomgewicht des Antimons* gewöhnlich angenommene Wert 120,2 zu niedrig und die von DUMAS und KESSLER angegebene Zahl 122 die richtige ist. — Vergleichende Unterss. betreffend die Zuverlässigkeit der gebräuchlichen gravimetrischen und volumetrischen Methoden zur Best. des Antimons haben ergeben, daß die genaueste Methode die ist, das Sb nach VORTMAN und METZL als Sb_2S_3 zu fällen und als solches zu wägen. Wird Sb_2S_3 aus salzsaurer Lsg. ausgefällt, so wird stets Cl mit niedergeschlagen; dasselbe kann durch

Auswaschen nicht entfernt werden, läßt sich aber durch Erhitzen des Nd. im CO_2-Strom auf 300° in der Hauptsache beseitigen. Die volumetrische Best. des Sb mit Jod gibt gleichfalls gute Resultate, wenn 122 als At.-Gew. des Sb angenommen wird. Die Best. des Sb als Pentoxyd ist unzuverlässig; die Best. als Tetroxyd ist gleichfalls wenig empfehlenswert. (Chem. News **102**. 101—4. 26/8.) HENLE.

O. F. Tower, *Die Fällung der Metalle der Eisengruppe und die Zusammensetzung einiger Ferriformiate.* Ebenso, wie durch Essigsäure, kann man Fe, Al u. Cr auch durch Ameisensäure (als basische Formiate) fällen, doch gelingt die Fällung des Cr nur in Ggw. von Fe. Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: Man oxydiert das Filtrat vom H_2S-Nd. (ist kein Fe vorhanden, so müssen 5—10 ccm $^1/_{100}$-n. $FeCl_3$ zugefügt werden), verdünnt so weit, daß die Konzentration keines der Metalle $^1/_{100}$-n. übersteigt, und erhitzt zum Kochen. Dann gibt man 10 ccm 4-n. Ammoniumformiat hinzu, kocht noch 1 Min. und saugt ab. Die Analyse des Nd. erfolgt in üblicher Weise.

Vf. hat ferner Verss. über die Zus. des Nd. und überhaupt der Ferriformiate angestellt. Normales Ferriformiat, $Fe(CHO_2)_3$, konnte entgegen älteren Angaben (vgl. LUDWIG, Arch. der Pharm. [2] **107**. 1; SCHEURER-KESTNER, C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. 1092) nicht dargestellt werden. Durch Eindunsten einer Lsg. von $Fe(OH)_3$ in kalter Ameisensäure erhielt Vf. ein krystallinisches Salz von der Zus. $Fe_3(OH)_2(CHO_2)_7$, das in Analogie mit dem von WEINLAND und GUSSMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3881; C. **1909**. II. 1723; Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 157; C. **1910**. I. 1699) dargestellten Acetat als *basisches Salz einer Triferrihexaformiatobase*, $[Fe_3(CHO_2)_6]CHO_2(OH)_2$, zu betrachten ist. Das Salz löst sich in W. und in Ameisensäure, aus der wss. Lsg. ist nur eine stärker basische Verb. wieder zu erhalten. Beide Lsgg. geben keinen Nd. mit Platinchlorwasserstoffsäure, auch konnte nicht wie für das entsprechende Acetat (vgl. l. c.) gezeigt werden, daß ein Säurerest ionisiert ist. — Gibt man zu einer wss. Lsg. von $FeCl_3$ Ammoniumformiat und erwärmt, so entsteht als brauner, flockiger Nd. eine *Verb.* $Fe_3(CHO_2)\cdot(OH)_2\cdot O_3$, entsprechend dem analog entstehenden Acetat (vgl. l. c.). — Läßt man, statt zu erwärmen, mehrere Tage bei Zimmertemp. stehen, so bildet sich ein an Ameisensäure reicherer Nd., der ungefähr die Zus. $Fe_3(CHO_2)_2\cdot(OH)\cdot O_3$ hat, den Vf. aber für nicht einheitlich hält. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 953—57. Aug. Cleveland. Western Reserve Univ.) PINNER.

M. R. Schmidt, *Eine colorimetrische Bestimmung des Mangans in Gegenwart von Eisen.* Die vom Vf. empfohlene Methode ist eine Modifikation der von WALTERS (Chem. News **84**. 239; C. **1902**. I. 68) angegebenen. Zur Ausführung verdünnt man 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. auf 100 ccm und fällt nach Zusatz von 2—3 ccm Ä. (der leichteres Absitzen bewirkt) mit $(NH_4)_2S$. Der gut gewaschene Nd. wird in möglichst wenig verd. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. zur Entfernung von H_2S gekocht und das Fe mit HNO_3 oxydiert. Nun gibt man für jedes mg Mn 1 ccm 2%ig. $AgNO_3$-Lsg. und ca. 1 g Ammoniumpersulfat zu u. erwärmt im Dampfbade. Die so erhaltene Lsg. von $KMnO_4$ vergleicht man mit einer in gleicher Weise durch Persulfat in Ggw. von $AgNO_3$ oxydierten Normallösung von Mn. — Ist die Oxydation nicht vollständig (B. von MnO_2), so reduziert man mit Na_2SO_3, fügt noch etwas Ag-Lsg. hinzu und wiederholt die Behandlung mit Persulfat. Die Methode liefert in Ggw. großer Überschüsse von Fe noch gute Werte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 965—67. Aug. Lab. von SHARP u. DOHME.) PINNER.

W. Mann, *Bestimmung geringer Bleimengen in Antimon-Kupfer-Zinn-Legierungen (Lagermetallen).* Das Verf., das genaue Resultate liefert, bietet den Vorteil,

beliebige Mengen Analysensubstanz zur Unters. verwenden zu können. Bei 0,1% Pb-Gehalt können z. B. 50 g leicht verarbeitet werden. Die Einzelheiten bieten im wesentlichen nichts Neues, sondern sind Abänderungen bekannter Methoden, namentlich der von HOLLARD und BERTIAUX zur Best., bezw. Trennung des Pb im technischen Sn. (Chem.-Ztg. **34**. 917. 30/8. Elberfeld-Varresbeck.) ALEFELD.

O. L. Barnebey und **R. M. Isham**, *Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Titans.* Die gebräuchlichen Methoden zur *Best. des Titans* in Erzen sind entweder lang und umständlich oder geben ungenaue Resultate, wie z. B. die auf Reduktion mittels SO_2 oder H_2S beruhenden Methoden. Vff. empfehlen folgendes Verf., dessen Anwendbarkeit sie durch Beleganalysen erweisen. — Man befeuchtet die gewogene Erzprobe mit W., gibt 5—10 Tropfen konz. H_2SO_4 und 1 ccm HF zu und erhitzt, bis die Entw. von SO_3-Dämpfen aufhört. Dann wird der Rückstand mit 5—10 g Na_2CO_3 und etwas $NaNO_3$ mindestens 30 Min. lang geschmolzen. Man l. in h. W. u. filtriert das Fe_2O_3 und Na-Titanat ab (Trennung von l. Phosphaten, Sulfaten und Aluminaten), löst den gewaschenen Nd., sowie am Tiegel anhängende Partikel in HCl (D. 1,11) und dampft auf 15—20 ccm ein. Die abgekühlte Lsg. versetzt man mit 2 ccm konz. HCl und schüttelt sie zur Entfernung des $FeCl_3$ im Scheidetrichter (bei offenem Hahn) mit dem gleichen Volumen Ä. aus, welcher vorher mit konz. HCl behandelt worden ist. Der Ä. wird nach dem Trennen zweimal mit 5—10 ccm HCl (D. 1,11) gewaschen und diese Waschwässer mit der ursprünglichen Lsg. vereinigt. Die Behandlung mit Ä. wird 2—3 mal wiederholt, bis die Ätherschicht nicht mehr durch gelöstes $FeCl_3$ grünlich gefärbt ist. Dann versetzt man die wss. Lsg. mit 3—5 ccm H_2O_2 und bestimmt das Ti colorimetrisch. Ist die Färbung hierzu zu stark, so erhitzt man die Lsg. zur Vertreibung des Ä., fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, erhitzt bis zur Entw. von SO_3-Dämpfen, verd. die abgekühlte Lsg. auf ca. 100 ccm u. stumpft die S. mit NH_3 ab. Dann erwärmt man nach Zugabe von 2 g Ammoniumbisulfit eine halbe Stde., versetzt mit Ammoniumacetat und 5—10 ccm Eg., kocht 15 Min. u. filtriert die ausgeschiedene Titansäure, die verascht und als Titanoxyd gewogen wird. Die colorimetrische Best. (bei geringen Mengen Ti) wird am besten in einem NESSLERschen Rohr durch Vergleich mit einer Normallösung von Titansäure vorgenommen, die mit H_2O_2 behandelt ist.

Besondere Verss. zeigten, daß die Trennung des $FeCl_3$ durch Ä. quantitativ vor sich geht. — Die Oxydation des Titans mit H_2O_2 kann ebensogut in Ggw. von HCl wie in Ggw. von H_2SO_4 stattfinden. Vorteilhaft benutzt man als Vergleichslösung bei der colorimetrischen Best. eine Lsg. von Ti in HCl. — Die von ROSENHEIM und SCHÜTTE (Ztschr. f. anorg. Ch. **26**. 241; C. **1901**. I. 608) beschriebene „gelblichweiße Verb.“ tritt nur bei Anwendung von Ä. auf, der Spuren H_2O_2 enthält, dagegen nicht in Ggw. von reinem Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 957 bis 962. Aug. Lincoln. Univ. of Nebraska.) PINNER.

J. Bertheaume, *Über die Bestimmung der Methylamine im Gemisch mit einer großen Menge von Ammoniak.* Das kürzlich (S. 245) angegebene Verf. zur Best. der 3 Methylamine im Gemisch mit NH_3 ist in Ggw. eines sehr großen NH_3-Überschusses nicht anwendbar. Um den NH_3-Überschuß zu entfernen, verfährt man wie folgt. Man verbindet 4 DURANDsche Waschflaschen miteinander, bringt in die erste, welche größer als die übrigen ist u. 600—800 ccm faßt, einen bekannten Anteil der zu analysierenden Fl., etwa $^1/_4$ oder $^1/_3$, und etwa die 6-fache Menge HCl, welche zur Neutralisation der in der Fl. vermutlich enthaltenen Methylaminbasen notwendig ist. Die 3 übrigen Waschflaschen erhalten jede dieselbe Menge HCl und so viel W., daß ein Gesamtvolumen von 50—100 ccm entsteht. Auf diese 4 Waschflaschen folgen zwei weitere von je 1 l Rauminhalt, welche überschüssige

HCl enthalten und dazu dienen, das NH_3 und Trimethylamin zurückzuhalten. Man saugt jetzt einen raschen Luftstrom durch die Flaschen, bis der Inhalt der 4 ersten auf Lackmustinktur neutral reagiert, u. vereinigt ihn, womit man die Gesamtmenge des Mono- und Dimethylamins in Form von Chlorhydrat, zusammen mit NH_4Cl, erhält. Man dampft die Fl. auf einige ccm ein, mischt den Rückstand mit Sand und verfährt weiter wie l. c. angegeben. Hierauf vereinigt man den Inhalt der 5. und 6. Flasche miteinander, dampft die Fl. auf etwa 500 ccm ein, befreit sie nach vorausgegangener Abkühlung auf 0° vom überschüssigen NH_4Cl und bestimmt das Trimethylamin als Perjodid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 146—49. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Constantin Béis, *Bestimmung der Weinsäure in den Nebenprodukten des Weines.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 246; Vf. heißt dort BEYS.) Nachzutragen ist folgendes. Die Menge an H_2SO_4 kann verdoppelt werden, wenn es sich um schwer zers. Calciumtartrat handelt. — Die Titration wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ausgeführt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 697—99. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Max Renker, *Über „Ligninreaktionen“.* Zusammenstellung der charakteristischen Reaktionen des Lignins. Die Rkk. mit Phenolen und Aminen sind bei *Jute* manchmal trügerisch. Während die rohe Jutefaser sich mit Anilinsulfat tiefgelb, mit Phloroglucin und WURSTERschem Reagens rot färbt, fallen diese Rkk. nach dem Kochen mit Alkalien unter Druck und Bleichen weg, obwohl durch die MAULEsche Rk., die beträchtliche Chlorabsorption u. die Rotfärbung durch Natriumsulfit deutlich die Anwesenheit verholzter Fasern angezeigt wird. Anscheinend treten die letzteren Rkk. mit der *Lignocellulose* als solcher ein, während die Phenole und Amine bloß mit aldehydartigen Nebenprodd. reagieren. (Papier-Fabrikant **1910**. Fest- und Auslandsheft. 4 Seiten. Sep. vom Vf.) HÖHN.

L. Wacker, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel. I. Mitteilung. Eine colorimetrische Blutzuckerbestimmung und deren Anwendung.* Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2675; C. **1909**. II. 867) empfohlene Farbrk. wird zur *Ermittlung des Zuckergehaltes in Lsgg.* (Blut, Harn) verwendet. Zur *Best. des Blutzuckers* besteht die Methode darin, daß man 15 Tropfen Blut enteiweißt u. die in einem aliquoten Teil der alkal. Lsg. nach Zusatz von p-Phenylhydrazinsulfosäure entstandene Färbung mit der aus einer 0,01%ig. Traubenzuckerlsg. hergestellten Farbskala vergleicht. Lävulose gibt eine doppelt so starke Färbung wie der Traubenzucker. Die mit der colorimetrischen Methode gefundenen Zuckerwerte sind zu hoch, weil alle in W. l. Bestandteile des Blutes, welche Alkohol- oder Kohlenhydratcharakter haben, mit bestimmt werden. Sie eignet sich daher nicht zur Feststellung absoluter Traubenzuckerwerte, hingegen zur Ermittlung relativer Kohlenhydratmengen. Unterschiede von 0,000025 g Zucker in 10 ccm Fl. lassen sich damit erkennen.

Der in dieser Weise bestimmte Blutzuckergehalt betrug beim Menschen 0,158%, beim Lamm 0,214%, beim Kaninchen 0,219%, beim Hammel 0,094%. Die Wrkg. eines im Blut enthaltenen glucolytischen Ferments (BERNARD-LÉPINE) ergab sich durch Zuckerabnahme innerhalb 24 Stdn. zu erkennen. Diese erfolgt nicht proportional dem Zuckergehalt. Nach Zufuhr von 125 g Traubenzucker ließ sich eine geringe (0,014%), nach Zufuhr von 160 g eine stärkere (0,059%) Blutzuckerzunahme konstatieren; im Harn zeigte sich gleichzeitig eine Kohlenhydratzunahme von 0,11, bezw. 0,32%. Nach Eingabe von 6 g *Phlorrhizin* zeigten sich im Harn des Kaninchens 2,64 g Zucker, was der im aufgenommenen Phlorrhizin enthaltenen Zuckermenge entspricht. — Mit der Methode gelang ferner der Nachweis, daß die

chemische Wärmeregulation am homoisothermen Organismus (Kaninchen) durch eine Hyperglucämie eingeleitet wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 197—218. [8/6.] Würzburg. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ph. Malvezin, *Über die Bestimmung des Trockenextraktes in den Weinen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 699—703. 5/7.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 1097—1100. Mai. — C. **1910**. I. 2036.) DÜSTERBEHN.

Jos. Schmidt, *Laboratoriums- und Sudhausextraktausbeute aus Malz. Ein Beitrag zur Frage der Malzuntersuchung.* Die konventionelle (Kongreß-)Methode zur Ermittlung des Extraktgehaltes des Malzes ergibt Werte, die häufig von den Ausbeuten der Praxis übertroffen werden. Der Grund hiervon liegt in der Verschiedenheit der im Laboratorium und im Sudhause angewandten Extraktionsmethoden. Während im Betriebe der Maischprozeß 4—5 Stdn. dauert, und die Läuterung in der Wärme erfolgt, wird nach dem Kongreßverf. die Würze bereits nach 2 Stdn. gezogen und bei Zimmertemp. filtriert. Ferner wird in der Praxis mehrfach gekocht, während beim Laboratoriumverf. die Höchsttemp. 70—75° beträgt.

Vf. hat nun eine Reihe von Verss. angestellt, bei denen die Best. des Extraktgehaltes des Malzes in möglichster Anlehnung an die Arbeitsweise der Technik durchgeführt wurde (Laboratoriums-Zweimaischmethode, Einzelheiten vgl. im Original). Bei diesen Beststt. wurden stets etwas höhere Werte erzielt als im Sudhause, während die Werte der Kongreßmethode meist hinter den technischen zurückbleiben. Die bei der Laboratoriums-Zweimaischmethode erhaltenen Würzen glichen nach Aussehen und Geruch den technischen, während die Kongreßmethode „rohfruchtartig" riechende, meist opalisierende Würzen liefert. — Technische Sudverss. nach verschiedenen anderen Verff. zeigten, daß die nach der Methode des Vfs. erhaltenen Extraktausbeuten niemals erreicht werden konnten, während die Werte der konventionellen Methode meist übertroffen wurden.

Da auch bei der Zweimaischmethode nur die Bildung, nicht die Bestimmung des Extraktes der technischen analog ist, wurden Malzproben noch nach zwei abweichenden Verff. untersucht, um das Verhältnis von „Maischextrakt" zu „Würzeextrakt" festzustellen. Der erstere wurde durch entsprechend lange Maischzeit, Einschaltung von Kochprozessen zwischen die Verzuckerungsetappen und Kochen der fertigen Gesamtmaische hergestellt und pyknometrisch im Filtrat bestimmt; der „Würzeextrakt" wurde in einem besonders konstruierten App. (Abb. und Beschreibung vgl. Original) mittels Extraktion nach SOXLETH ermittelt. Die Malzproben wurden 12 Stdn. vor ihrer eigentlichen Verarbeitung mit W. von Zimmertemp. eingeteigt, dadurch also das Moment der „Digestion" mit in die Arbeitsweise aufgenommen. Die erhaltenen Zahlen geben einen geringen Rückfall der Werte für „Würzeextrakt" gegenüber denen des Maischextraktes, doch ist dieser Unterschied wohl nur in der Art der Berechnung begründet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 381—84. 6/8. 393—95. 13/8. 405—10. 20/8. Wien. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.) PINNER.

E. Niemczyk, *Die Abläuterung, eine Fehlerquelle bei der Malzanalyse.* Verss., die mit ein und demselben Malze ausgeführt wurden, ergaben, daß die Filtrationsdauer der Laboratoriumswürzen durch die Verschiedenheit des Filters sehr wesentlich beeinflußt wird. Hierdurch kann leicht eine für das Malz nicht zutreffende Beurteilung hervorgerufen werden. Durch die Verschiedenheit der Filtrationszeiten können infolge ungleicher Einwirkungszeit der Würzenenzyme Verschiedenheiten der ermittelten Extraktzahlen entstehen. Noch größere Verschiedenheiten (bei der Grobschrotanalyse bis zu $^1/_2$ %) entstehen durch Anwendung verschiedener Filtrat-

mengen zur pyknometrischen Best. Bei der Feinmehlanalyse sind die Abweichungen geringer, jedoch immer noch merklich. — Vf. schlägt vor, nur bestimmte, vorgeschriebene Filter zu verwenden, ferner die Menge des Filtrats einheitlich festzusetzen. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 441. 448—50. 3/9. Aktien-Malzfabrik Landsberg.) PINNER.

Jäggi, *Zur Untersuchung einiger Antipyrinderivate.* Es werden die bei zahlreichen Analysen folgender Präparate gemachten Beobachtungen mitgeteilt: I. *Antipyrin. salicylicum S* und *Salipyrinum Riedel.* Hierbei wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 1 g Antipyrin. salicyl. wird in 6 ccm A. (90%) und 2 ccm W. gel., die Lsg. mit 2 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert, zur Neutralisation sollen 30,7 ccm nötig sein. Die Fl. wird nun auf 10 ccm eingedampft, mit 1 ccm n. NaOH und mit 20 + 10 + 5 + 5 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Das Chlf. wird verdunstet, der Rückstand mit 5 + 5 ccm Ä. eingetrocknet und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht des erhaltenen Antipyrins betrage 0,57—0,575 g. — II. *Antipyrino-Coffein. citric.* und *Migränin.* Das Verf. der Pharmakopöe Helv. taugt nichts. Vf. wendet jetzt das von BEUTTNER (Kommentar 87) an. — III. *Dimethylamidoantipyrin* und *Pyramidon.* Die Unters. von Pyramidon einer Société Anglo-Suisse de Prod. pharmaceutique à Genève et Londres ergab, daß es aus 32,5% Dimeth. Amidoantipyrin und 67,5% Antifebrin bestand. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 457—60. 23/7. Bern. Lab. von Dr. THOMANN.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

E. M. Chance, *Neue Methode zur elektrolytischen Gewinnung und Raffination von Metallen.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf der 17. Hauptversammlung der American Electrochemical Society in Pittsburgh im Mai 1910. (Chem.-Ztg. **34**. 854. 13/8.) ALEFELD.

Konrad W. Jurisch, *Ammoniaksoda. System Mallet-Boulouvard.* Beschreibung der früher in Anwendung gewesenen Methode der *Sodafabrikation* nach diesem Verf. (Chem. Ind. **33**. 346—59. 1/6. 392—98. 15/6. 424—30. 1/7.) BLOCH.

August Voelker, *Quarzgut und Quarzglas; deren Eigenschaften und Verwendungsarten.* Zusammenhängender Vortrag über genanntes Thema. (Chemisch Weekblad **7**. 777—88. 3/9. [21/7.*].) HENLE.

K. Friedrich, *Thermische Daten zu den Röstprozessen. III.* Mit **A. Blickle**. (II. vgl. Metallurgie **7**. 79; C. **1910**. I. 1652.) Es werden technisch-thermische Daten über Zerss., Schmelzungen und Umwandlungen von *Sulfaten* gegeben, Zerss. hauptsächlich von wasserfreien Salzen. Es wurden die Punkte beobachtet, bei denen die Gesamttension von SO_3, SO_2 u. O_2 den Betrag von etwa einer Atmosphäre erreicht. Es sind die höchsten Wärmegrade, bei denen das Sulfat unter Atmosphärendruck noch beständig ist. Die Erhitzung geschah im Platinreagensrohrofen, graphisch aufgenommen wurden die Erhitzungsgeschwindigkeitskurven. Bearbeitet wurden *Chromsulfat* in Lamellen, *Ferrisulfat, Kobaltsulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat, Zinksulfat, Mangansulfat, Bleisulfat, Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Silbersulfat* und Gemische von Nickel- und Kobaltsulfat mit Ferrisulfat. In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Zahlen angeführt:

Zersetzung von	in	Zersetzungstemp. °
$Fe_2(SO_4)_3$	Fe_2O_3	705
$CoSO_4$	CoO	880
$NiSO_4$	NiO	840
$CuSO_4$	$2CuO \cdot SO_3$	740
$2CuO \cdot SO_3$	CuO	845
CuO	$(CuO \cdot Cu_2O)$	ca. 1040
$ZnSO_4$	$3ZnO \cdot 2SO_3$	ca. 840
$3ZnO \cdot 2SO_3$	ZnO	935
$MnSO_4$	?	1030
$Al_2(SO_4)_3$	Al_2O_3	770
Ag_2SO_4	Ag	1085

Schmelzung von	Schmelztemp. °
$MnSO_4$	700
Ag_2SO_4	660

Umwandlung von	Umwandlungs-temp. °
$ZnSO_4$	740
$MnSO_4$	860
$PbSO_4$	850
Ag_2SO_4	410

Die von SCHNABEL im Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde (2. Aufl.) S. 45 angegebene Zersetzungsreihe Ferrosulfat, Ferrisulfat, Kupfersulfat, Silbersulfat, basisches Zinksulfat trifft bei einer Gesamttension von einer Atmosphäre bezüglich der beiden letzteren Salze nicht zu; Silbersulfat zerlegt sich nach dem basischen Zinksulfat. Mit WARLIMONT (Metallurgie **6**. 85; C. **1909**. I. 1203) und entgegen SCHNABEL dürfte eine Zerlegung des Kupfersulfats vor dem Nickelsulfat schwer halten. — Die Gesamttension des Silbersulfats beträgt eine Atmosphäre bei einer Temp., welche über 200° höher liegt, als beim basischen Kupfersulfat. Dieses verhältnismäßig große Intervall ist für den *Ziervogelprozeß* günstig. — *Kobaltsulfat* wird bei 420° wasserfrei, *Nickelsulfat* von etwa 500° ab; die Austreibung des W. aus *Kupfersulfat* dürfte bei etwa 350° beendet sein. Die Angabe von WANJUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 688; C. **1909**. II. 1124), wonach sich außer der Verb. $2CuO \cdot SO_3$ auch eine Verb. $8CuO \cdot 3SO_3$ bildet, bestätigte sich nicht. Aus *Zinksulfat* ist die Abspaltung des W. bei etwa 300° vollkommen, aus *Mangansulfat* bei 280°. Beim *Ferrosulfat* stimmt der endgültige Zerfall mit dem des Ferrisulfats überein. (Metallurgie **7**. 323—32. 8/6. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule. Breslau.) BLOCH.

W. G. Gillhausen, *Untersuchungen über die Stoff- und Wärmebilanz des Hochofens.* Vf. teilt eingehende Verss. zur Ermittlung von Stoff- und Wärmebilanzen für verschiedene Öfen und verschiedene Roheisensorten mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie **7**. 421—34. 8/7. 458—66. 22/7. 467—84. 8/8. 524—27. 22/8. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Joisten, *Einfluß der thermischen Behandlung auf die Korngröße des Eisens.* Erhitzungsverss. in Verbindung mit mkr. Unterss. (vgl. Mikrophotogramme im Original) ergaben, daß bereits bei 400° ein deutliches Wachsen der Krystallgröße in kohlenstoffarmem Eisen eintritt, welches seinen höchsten Wert bei ca. 700° erreicht. (Metallurgie **7**. 456—58. 22/7.; Stahl u. Eisen **30**. 1562—63. 7/9. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Fritz Weyl, *Über Zementation im luftleeren Raum mittels reinen Kohlenstoffs.* Vf. erhitzte *Elektroflußeisen* (mit 0,09% C und 0,30% Mn) mit gereinigter Zuckerkohle (in Cl_2 und H_2 geglüht), gereinigtem Ceylongraphit (Abrauchen mit HF unter Zusatz von H_2SO_4, Kochen mit konz. HCl unter Zusatz von etwas HNO_3), gereinigtem künstlichen Graphit (sog. Garschaum aus Roheisen), resp. Diamant in einem evakuierten, elektrisch geheizten Porzellanrohr. Der Kohlenstoff ist in allen Modifikationen imstande, Eisen bei höherer Temp. zu zementieren, sofern die Be-

rührung zwischen C und Fe genügend innig ist. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original und seine Mikrophotogramme verwiesen werden. (Metallurgie **7**. 440—56. 22/7. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. Borchers, *Die Vorgänge bei den Raffinations- und sonstigen Konzentrationsarbeiten der Kupfergewinnung, ihre Beschleunigung und Vereinfachung durch elektrisches Schmelzen.* (Vortrag auf dem Intern. Kongreß für Bergbau und Hüttenwesen.) Vf. bespricht Schmelzvorgänge, welche für die Theorie der Kupferraffination von Interesse sind, und das elektrische Verschmelzen von Kupfererzen, Kupferstein und Röstprodd. (vgl. auch WANJUKOW, Metallurgie **6**. 749; C. **1910**. I. 1196; v. RAUSCHENPLAT, Metallurgie **7**. 151; C. **1910**. I. 1465). (Metallurgie **7**. 435—40. 22/7. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie.) GROSCHUFF.

Rudolf Franke, *Die Chloration des Kupfers auf nassem und trockenem Wege und ihre Reaktionen.* Vf. bespricht eine Reihe technischer Prozesse (Stadtberger Prozeß, HUNT-DOUGLAS-Prozeß, STERRY-HUNT-Prozeß, DOLTSCH-Prozeß, HENDERSON-Prozeß), bei denen die Kupfererze über Chlorid, bezw. Chlorür verarbeitet werden. (Metallurgie **7**. 484—90. 8/8.) GROSCHUFF.

Ottokar Fallada, *Rübenzuckerindustrie.* Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1908 und 1909. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 210—13. 1/9. Chem.-Techn. Versuchsstation f. Rübenzuckerindustrie. Wien.) BLOCH.

Wodurch wird die **Ausscheidung von Eiweiß** *im fertigen Flaschenbier verursacht, trotz normaler Behandlung im Sudhaus und Keller? Wird die Ausscheidung durch chemische, mechanische oder Enzymwirkung hervorgerufen?* (Erste preisgekrönte Arbeit des Amerikanischen Braumeisterbundes.) Vf. gibt eine Übersicht über die Rolle der Eiweißkörper bei den verschiedenen Phasen des Brauprozesses und teilt dann Verss. über die Ausscheidung von Eiweiß in verschiedenen Flaschenbieren mit. Die Resultate sind im einzelnen nur von technischem Interesse. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die Ursache der Eiweißausscheidung im wesentlichen mechanischer Natur und hauptsächlich im Drucke des CO_2 zu suchen ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 384—86. 6/8. 395—400. 13/8.) PINNER.

Ed. Moufang, *Zur Frage des Heißwasserweiche* (*aus der Praxis für die Praxis*). Den Verss. von BLEISCH (vgl. S. 506) stehen Ergebnisse der Praxis gegenüber, die zu wesentlich günstigeren Resultaten führen. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 424—25. 20/8.) PINNER.

Karl Winter, *Einfluß des Darrens auf den Extraktgehalt des Malzes und den Charakter der daraus gewonnenen Biere.* In Übereinstimmung mit WLOKKA (vgl. S. 341) kommt Vf. zu dem Resultat, daß moderne Darren mit starkem Luftzug etwas geringere Extraktausbeuten liefern, führt aber diese Erscheinung nicht auf die höhere Abdarrtemp., sondern auf Verschiedenheiten im Wassergehalte des Malzes zurück. Der Verminderung der Extraktausbeute steht der Vorzug gegenüber, daß die rasch gedarrten Malze bessere *Biere* liefern. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 434—35. 27/8. Proßnitz. Malzfabrik u. Bierbrauerei Brüder WINTER.) PINNER.

O. Neumann, *Die Eröffnung der neueren Gerstenkampagne. Einige weitere Analysen neuer Gersten.* Analysen von Gersten der Ernte 1910. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 441—48. 3/9. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabt. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) PINNER.

Alfred Panzer, *Zur Feuergefährlichkeit des Celluloids.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1831; C. **1909**. II. 1505.) Nach kurzem Überblick über Herst. und Verwendung des Celluloids geht Vf. auf die Endzündungsverhältnisse, vor allem auf die flammenlose Zers. ein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 198—202. 15/8. [7/5.*] Vortrag vor dem Verein österr. Chemiker.) HÖHN.

Peter Klason, Gust. v. Heidenstam und **Evert Norlin**, *Untersuchungen zur Holzverkohlung. II. Die trockene Destillation des Holzes von Kiefer, Fichte, Birke und Buche.* (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1252—57. 8/7. [11/4.]. — C. **1909**. I. 109.) HÖHN.

Karl Bunte, *Zur Kenntnis der Gaskohlen.* Eine Steinkohle ist unter sonst gleichen Bedingungen für die Gaserzeugung um so wertvoller, je größer der Anteil ihres Heizwertes ist, der in Gasform ausgebracht werden kann. Während die Ausbeute an gasförmigem Heizwert im allgemeinen bei jüngeren Kohlen zunimmt, nimmt die Festigkeit des Kokses und damit der Wert desselben ab. Der Koks ist um so fester, je feiner die Kohle war. Die ältesten Kohlen gasen am langsamsten, die jüngsten am schnellsten. Größerer Aschegehalt einer Kohle vermindert Gasausbeute und Wert des Kokses und kommt auch bei der Unterfeuerung der Öfen als wertmindernd in Betracht. Der Aschengehalt ist im allgemeinen nicht für die Kohlensorte, sondern für die Lieferung charakteristisch. Es folgen noch einige Mitteilungen über den wirtschaftlichen Wert der Gaskohle. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 777—83. 20/8. Karlsruhe.) LEIMBACH.

E. Ott, *Kühlung und Naphthalinentfernung.* Es kann nunmehr als erwiesen angesehen werden, daß es sich empfiehlt, das *Gas*, auf 15—20° gekühlt, zum Naphthalinwäscher zu bringen. Warmes Anthracenöl löst zwar etwas mehr Naphthalin als k., w. Gas bringt aber viel mehr Naphthalin in den Wäscher mit als k. Auch für die NH_3-Absorption und die Qualität des Cyanschlammes empfiehlt sich die Abkühlung des Gases. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 784—85. 20/8. Gaswerk Schlieren-Zürich.) LEIMBACH.

Otto Poppenberg und **Erich Stephan**, *Über die Zersetzung von Pulvern und Sprengstoffen.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**. 281; C. **1909**. II. 1506.) Entgegen KAST (S. 770) erbringen die Vff. weitere experimentelle Beweise für ihre l. c. ausgesprochene Ansicht, daß die Explosionsgase während der Abkühlung noch reagieren, daher im Moment der Explosion oder Detonation eine ganz andere Zus. haben, als sie durch die Analyse des abgekühlten Gases ermittelt wird, und daß solche sekundäre, d. h. während der Abkühlung verlaufende Rkk. die Bildung des Methans und Kohlendioxyds sind. — In Betracht kommen Sprengstoffe, die weniger O enthalten, als für die vollkommene Oxydation des C und H notwendig ist; sie liefern im wesentlichen ein von der Explosionstemp. abhängiges Gleichgewicht zwischen CO_2, H, CO und H_2O, das bei hohem Explosionsdruck durch sek. B. von CH_4 und CO_2 beeinflußt wird.

Vollkommen vergasende Explosivstoffe. Hierher gehören alle modernen Pulverarten und die Mehrzahl der technisch wichtigen Sprengstoffkompositionen. — Die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes geht in außerordentlich kurzer Zeit vor sich, die des Methangleichgewichtes ($CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$) dagegen langsam; damit steht im Einklang, daß durch Nachheizung der Explosionsgase der Methangehalt steigt. In einer mit den Pulvergasen gefüllten Stahlbombe wurde ein Nernststift zum Glühen gebracht; die Füllung erfolgte durch mehrere Schlüsse in einer anderen Bombe, die mit der vorher evakuierten Heizbombe durch ein geeignetes Verbindungsstück verbunden war. Der Methangehalt der Gase betrug vor der

Erwärmung ca. 1% nachher ca. 3%. — Kohlenoxyd und Wasserstoff liefern bei der Erhitzung zwar CH_4 und H_2O, aber nicht die äquivalente Menge CO_2; die B. von CH_4 nach der Gleichung $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$ nach SARRAU u. VIEILLE ist also auszuschalten. Im Gegenteil entsteht aus CO_2 u. H Methan, bei Ggw. von Kontaktsubstanzen, z. B. pyrophorem Ni, schon bei 200° (bearbeitet von BRÄHMER). — Zur Berechnung von Zus. u. Vol. der Explosionsgase, Verbrennungstemp. u. Verbrennungswärme nicht nur für den Moment der Verbrennung des Pulvers, sondern auch für jeden anderen Fall braucht man nur die elementare Zus. des Pulvers zu kennen. Ist die Bombe so beschaffen, daß das Gleichgewicht des Gasgemisches in der Abkühlungsperiode bei einer Temp., der k = ca. 2,5 entspricht, erstarrt, u. enthalten die abgekühlten Gase x Mol. CO_2, y H, u. H_2O u. z CO, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{u \cdot z}{x \cdot y} = k = 2{,}5; \quad x + z = C; \quad x + u = P; \quad y + u = N$$

(C = Zahl der C-Atome, P = Zahl der O-Atome — C-Atome, N = Hälfte der H-Atome). Bei einem nitroglycerinhaltigen Pulver wurde berechnet: V_c = 634 ccm, CO_2 31,8%, CO 34,3%, H_2 14,7%; gef. V_c 639, 635, 628 u. 640 ccm, CO_2 32,4%, CO 34,4%, H_2 13,6%, CH_4 0,75%. Auch bei anderen Pulvern ergab sich zwischen Versuch und Rechnung befriedigende Übereinstimmung.

Einfluß der Zusätze zum Pulver. Als Zusätze zwecks Vermeidung von Mündungsfeuer werden Soda, Bicarbonat, Salze der Oxal-, Milch- u. Weinsäure etc. empfohlen. Alle diese Salze gehen bei der Verbrennung des Pulvers zuerst in Carbonate, dann unter dem hohen Druck in der Waffe wie in der calorimetrischen Bombe im wesentlichen in Bicarbonate über; hierdurch wird dem Gasgemisch CO_2 entzogen, der CO-Gehalt sinkt, die H-Konzentration steigt durch die Gleichgewichtsverschiebung, und da die sek. CH_4-Bildung von der H-Konzentration abhängt, muß auch der Methangehalt durch die Zusätze erhöht werden. 3% Soda oder Bicarbonat steigern den Methangehalt um 0,4%. Da aus obigem Grund die während der Abkühlungsperiode verlaufenden Rkn. stärker als beim Pulver ohne Zusatz und mit positiver Wärmetönung verbunden sind, erhöht ein Zusatz von Soda die Verbrennungswärme. — Als Ammoniumoxalat zugesetztes *Ammoniak* bleibt bei der Verbrennung des Pulvers im wesentlichen bestehen und ist in der Waffe wohl als Bicarbonat enthalten. — Entweichen die Gase u. mit ihnen die Bicarbonate beim Schuß in der Waffe aus dem Lauf, so zersetzten sich die nur bei hohem Druck beständigen Bicarbonate und die freiwerdende CO_2, bezw. $NH_3 + CO_2$ mischen sich den Explosionsprodd. bei, wodurch das Auftreten von Mündungsfeuer verhütet werden kann. Die außerordentlich niedrige Entzündungstemp. der Gemische von Pulvergasen mit O wird bei Zusatz von CO_2 pro % um ca. 100° erhöht.

Explosivstoffe, die bei der Detonation Kohlenstoff abscheiden. Verschießt man *Pikrinsäure* mit steigender Ladedichte in der calorimetrischen Bombe, so nehmen infolge der Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit CO_2 und CH_4 zu, CO u. H ab. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten zu groß sind, kann man dem wirklichen Explosionsgleichgewicht durch Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit (Bombe in fl. Luft) nicht wesentlich näher kommen; dagegen läßt sich die Abkühlungsgeschwindigkeit dadurch vergrößern, daß man die Explosionsgase zur Arbeitsleistung zwingt. *Pikrinsäure*, *Trinitrotoluol*, *Dinitrobenzol* etc. wurden zu diesem Zweck im eigenen Vol. verschossen, derart, daß sie in eine kleinere Blei- oder Porzellanbombe eingeschlossen wurden, die man dann in die große Stahlbombe setzte. Beim Schuß in der calorimetrischen Bombe entstand bis zu 8% Methan, in der doppelten Bombe im Maximum nur 0,5%; dies ist der bestimmte Beweis für die sek. Natur der Methanbildung. — Nach der ABELschen Formel sollten bei der Explosion von Trinitrotoluol u. Pikrinsäure annähernd gleiche Drucke

auftreten, obgleich letztere ungleich sprengkräftiger ist; der Widerspruch verschwindet, wenn man die beim Schuß im eigenen Vol. erhaltenen Daten zugrunde legt. Versuchssprengungen in der calorimetrischen Bombe liefern auch bei höchster Ladedichte ein falsches Bild der Zers. — Die große C- und H-Konzentration bei *Trinitrotoluol* bedingt B. von KW-stoffen, wahrscheinlich aus primär gebildetem Acetylen; ferner treten bis zu 6% *Ammoniak* (nach der Gleichung:

$$2NO + 5H_2 = 2H_2O + 2NH_3$$

entstanden) und geringe Mengen unvollkommen verbrannter Prodd., anscheinend ungesättigte Aldehyde, auf. — Auch *Dinitrobenzol* gibt bei der Explosion unter Arbeitsleistung nur geringe Mengen CH_4.

Bei der Explosion abgeschiedener *Kohlenstoff* reagiert mit W. unter B. von Wassergas. Eine Mischung von 15% C und 85% Ammoniumnitrat hinterließ in der Bombe (Ladedichte 0,02) 0,097 g C, im Bleiblock verdämmt mehr als 0,6% C; bei der Sprengung im eigenen Vol. kann das W. infolge der durch die Arbeitsleistung bewirkten plötzlichen Temperaturabfalles und des ursprünglich hohen Druckes nicht so weit wie in der Bombe mit dem C reagieren. Sekundäre Wassergasbildung erfolgt in weitgehendem Maße bei der Sprengung aller Nitrokörper in der calorimetrischen Bombe. — Bei der Explosion eines aluminiumhaltigen Ammoniaksalpetersprengstoffs (*Ammonal*) im eigenen Vol. unter Arbeitsleistung hinterblieb ein großer Teil des Al als Metall, während es beim Schuß in der Calorimeterbombe vollständig in Al_2O_3 übergeht; wahrscheinlich erfolgt die völlige Umsetzung erst dann, wenn durch Wärmeverlust die Temp. der Gasmasse niedriger geworden ist. Durch Zusatz von Al zu Sprengstoffen wird lediglich ein schnelles Abkühlen der Gase nach der Detonation vermieden. — Ammonal liefert bei der Sprengung im eigenen Vol. ferner Acetylen und große Mengen NH_3. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 266—68. 15/7.; 291—96. 1/8.; 310—13. 15/8. Lab. d. Militärtechn. Akademie.) HÖHN.

Hermann Schelenz, *Walrat* Zusammenfassender Bericht über die Geschichte, Preise, technische und pharmazeutische Verarbeitung dieses Prod. und Angabe der verschiedenen Bezeichnungen (Physet, Spermaceti, Coldcream etc.) besonders in Hinsicht auf den Streit um die Echtheit der *Florabüste* (vgl. PINKUS, S. 605). (Chem. Ind. **33**. 421—24. 1/7. Cassel.) BLOCH.

Patente.

Kl. 6c. Nr. 225703 vom 15/7. 1909. [16/9. 1910].

R. Paulini & Co., Stettin, *Verfahren zur Herstellung von alkoholfreien, hochkonzentrierten Extrakten für die Likörfabrikation.* Man entfernt aus den durch Extraktion der Kräuter, Wurzeln u. dgl. mit verd. A. erhaltenen Auszügen durch Eindampfen den A. und fügt den verbleibenden Rückständen die fehlenden äth. Öle zu.

Kl. 8a. Nr. 225704 vom 5/9. 1909. [15/9. 1910].

Carl Ahnert, Chemnitz, *Verfahren zum Mercerisieren loser Baumwolle unter Anwendung von Druck.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der in an sich bekannter Weise in einem Behälter zwischen zwei gelochten Wänden in gepreßtem, festem Zustande gehaltenen losen Baumwolle eine heiße Laugenlsg. unter Druck zugeführt, deren überschüssiger Teil nach erfolgter Imprägnierung abgesaugt oder

ausgeschleudert und der in der gepreßten Baumwolle enthaltene Teil der Lauge abgekühlt wird, zum Zweck, ein leichteres Durchdringen und eine höhere Mercerisation der Baumwolle zu erreichen.

Kl. 8l. Nr. 225681 vom 9/10. 1908. [16/9. 1910].

Felix Fritz, Bremen, *Verfahren zur Herstellung gefärbter Linoleummasse unter Verwendung organischer Farbstoffe.* Das Verf. besteht darin, daß man zum Färben die bekannten öl- oder harzsauren Salze basischer organ. Farbstoffe verwendet.

Kl. 12g. Nr. 225705 vom 31/7. 1908. [15/9. 1910].

Olga Niedenführ geb. Chotko, Halensee b. Berlin, *Kontaktkörper zur Durchführung katalytischer Reaktionen.* Der Kontaktkörper besteht aus einem hohlen, durchbrochenen oder durchbohrten Metallkörper beliebiger Gestalt, auf welchem durch ein beliebiges Verf. ein Platinüberzug erzeugt wird. Als Material der als Unterlage dienenden Metallkörper, welche beispielsweise Kugelgestalt besitzen können, kann mit Vorteil Gußeisen, aber auch Kupfer, Zink, Aluminium u. a. verwendet werden. Solche metallischen Kontaktkörper haben vor denjenigen Kontaktkörpern, bei denen der Platinüberzug auf einem Träger aus Porzellan, Ton, Asbest od. dgl. erzeugt wird, vor allem den Vorzug, daß infolge der vorzüglichen Wärmeleitungsfähigkeit derartiger Kontaktkörper dem Kontaktraum leicht eine gleichmäßige Temp. mitgeteilt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 225239 vom 23/4. 1907. [17/9. 1910].

Demetrio Helbig, Rom, *Verfahren zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs auf elektrischem Wege.* Es werden durch gegenüberliegende Düsen gepreßte u. im Lichtbogen aufeinanderprallende *Luft*ströme benutzt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen koaxial und senkrecht zur Elektrodenrichtung gelagert sind, zum Zwecke der Erzielung zweier in einer zur Düsenrichtung rechtwinklig liegenden Ebene sich ausbreitenden Flammengarben.

Kl. 12i. Nr. 225706 vom 18/12. 1908. [17/9. 1910].

Karl Baron von Vietinghoff-Scheel, Cöthen, Anhalt, *Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure aus Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff.* Es wurde gefunden, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickstofftetroxyd, W. und Sauerstoff wesentlich steigern kann, wenn man die Rk. unter Druck vornimmt. Statt mit Sauerstoff kann man auch mit komprimierter Luft arbeiten. Hierbei verlangsamt sich indessen die Rk. wegen der starken Verdünnung der Gase mit Stickstoff erheblich; es muß während der Rk. gerührt werden, und der Stickstoff ist häufig abzublasen. Das Arbeiten auf eine Salpetersäure von etwa 98% Gehalt ist zweckmäßig, weil die Rk. nur außerordentlich langsam völlig zu Ende geführt werden kann, wenn nicht ein geringer Wasserüberschuß vorhanden ist, u. weil 100%ige Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck u. gewöhnlicher Temp. ziemlich rasch Stickoxyde abgibt, die somit für die Rk. unnütz aufgewandt worden sind. Für gewisse Zwecke, z. B. die Metallbeizerei, wird man die Rk. so leiten, daß eine konz. *Salpetersäure* mit erheblichem Gehalt an NO_2 entsteht, d. h. von Anfang an weniger W. zugeben und die Oxydation früher unterbrechen.

Kl. 12n. Nr. 225707 vom 24/6. 1909. [15/9. 1910].

Zachariah Cartwright, Ilford, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Lösungen oder Pseudolösungen von in Wasser unlöslichen, wasserhaltigen Metalloxyden.* Das Verf. besteht darin, daß man die fein gepulverten Oxyde mit einer zweckmäßig 0,5—5-%ig., wss. Lsg. von Seife behandelt. Unter Seife wird verstanden, Harzseife

und wss. Lsgg. von Fettsäuren mit einem Zusatz von Alkali, der genügt, um die Fettsäuren in Lsg. zu halten. Ein zu großer Überschuß von Alkali ist zu vermeiden, da sonst eine mehr oder minder schnelle Abscheidung der Oxyde eintritt. Die Seifenlsg. kann gewisse Mengen unverseiftes Fett oder Glycerin enthalten. Das Verf. bezweckt, Metalloxyde von unl. Verunreinigungen, bezw. Oxyde verschiedener Zus. oder verschiedener Färbung voneinander zu trennen.

Kl. 12n. Nr. 225708 vom 8/11. 1906. [17/9. 1910].

Hermann Jaeger, Kalk a. Rh., *Vorrichtung zum staubfeinen Zerteilen von flüssigem Metall.* Es wird gemäß vorliegender Erfindung eine staubfeine Zerteilung der Metallmasse dadurch erzielt, daß man dem Druckmittel Gelegenheit gibt, seine Geschwindigkeit bedeutend zu vermindern, bevor es in die zu zerstäubende Metallmasse einfließt, so daß es nicht unter bedeutendem Druck in die fl. M. einfließt und die Teilchen nicht gegeneinander werfen kann. Dabei wird dem Druckmittel zunächst, bevor es auf die zu zerstäubende Metallmasse auftrifft, eine seitliche Richtung gegeben, so daß seine Kraft gebrochen wird.

Kl. 12o. Nr. 225265 vom 4/9. 1908. [15/9. 1910].

Dr. Genthe & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Anisaldehyd aus Anethol oder Anisöl.* Das Verf. zur Darst. von Anisaldehyd aus Anethol oder Anisöl ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Anethol oder Anisöl dem oxydierenden Einfluß fein zerteilter Luft unter gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unterwirft. Solange noch Anethol zugegen ist, findet keine B. von Anissäure statt, und auch nach vollständiger Umwandlung des Anethols in Anisaldehyd geht die Weiteroxydation nur sehr langsam vor sich.

Kl. 12o. Nr. 225709 vom 26/11. 1909. [16/9. 1910].

J. Bredt und **R. May**, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Tricyclencarbonsäure.* Zu der Veröffentlichung (Chem.-Ztg. **33**. 1265; C. **1910**. I. 440—41) ist nachzutragen, daß die aus *Camphenilnitrit*, $C_{10}H_{15}NO_2$ (F. 67°) dargestellte *Tricyclencarbonsäure* für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden kann.

Kl. 12o. Nr. 225710 vom 10/7. 1909. [17/9. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Bromdiäthylacetylharnstoff.* Es wurde gefunden, daß *Bromdiäthylacetylharnstoff* der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt. Er ist ein krystallinischer, geruch- und geschmackloser Körper, F. unscharf 114—118°, wl. in k. W., ll. in A. und Aceton. Da er vom Magen sehr gut vertragen wird u. den Appetit nicht beeinflußt, hat sich das neue Prod. als wertvolles Sedativum erwiesen. Zur Darst. der Verb. verfährt man in der Weise, daß man entweder *Bromdiäthylacetylhaloide*, z. B. das durch Einw. von Brom auf Diäthylessigsäureanhydrid erhältliche Bromid, auf Harnstoff einwirken läßt, an *Bromdiäthylacetylcyanamid* (lange Nadeln, aus Bromdiäthylacetylchlorid u. Cyanamid) W. anlagert, *Bromdiäthylacetylurethan*, z. B. Bromdiäthylacetylcarbaminsäurephenylester (farblose Krystalle, ll. in A. u. Bzl., wl. in W. (aus Bromdiäthylacetylbromid und der Natriumverb. des Carbaminsäurephenylesters erhalten) mit Ammoniak behandelt, *Bromdiäthylacetylthioharnstoff* entschwefelt oder auf *Diäthylacetylharnstoff* Brom einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 225711 vom 10/2. 1910. [15/9. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171485 vom 1/1. 1905; C. **1906**. II. 385.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Quecksilberoxyd.* Zwecks Darst. von *cholsaurem Quecksilberoxyd* werden die nach dem Vermischen wss. Lsgg. von cholsauren Salzen und Quecksilberchlorid entstehenden milchigen Fl. so lange erwärmt oder bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, bis das cholsaure Quecksilberoxyd zur Abscheidung gebracht ist.

Kl. 12o. Nr. 225712 vom 27/6. 1908. [17/9. 1910].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung substituierter Carbaminsäureester.* Es wurde gefunden, daß therapeutisch wirksame Derivate des Trichloräthylalkohols gewonnen werden können, indem man Körper, welche sich von diesem Alkohol durch Ersatz eines am Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms durch Halogene oder Alkyle ableiten, nach den üblichen Methoden in ihre substituierten Carbaminsäureester überführt, oder indem man Chloral mit Carbaminsäurechlorid behandelt. Die fraglichen Präparate stellen im Gegensatz zu den flüchtigen, stark riechenden u. schmeckenden Ausgangsprodd. fast geschmacklose und nicht flüchtige Körper dar, welche sich erst im Organismus zersetzen und dabei ihre schlafmachende Wirkung entfalten. — Der *Allophansäureester* des *α-Methyl-β-trichloräthylalkohols*, $C_5H_7O_3N_2Cl_3$, derbe Prismen, F. 186°, entsteht aus Trichlorisopropylalkohol u. Carbaminsäurechlorid. — Aus *Chloral* und *Carbaminsäurechlorid* entsteht der *Allophansäureester* des *Tetrachloräthylalkohols*, $C_4H_4O_3N_2Cl_4$, farblose Krystalle, die bei 160° aufschäumen, ll. in A. und Aceton; wl. in Bzl., Essigester u. Ä. — Durch Einw. von *p-Äthoxyphenylisocyanat* auf *Trichlorisopropylalkohol* gewinnt man den *p-Äthoxyphenylcarbaminsäureester* des Trichlorisopropylalkohols, $C_{12}H_{14}O_3NCl_3$, Nädelchen (aus Benzin), F. 86°, unl. in W.

Kl. 12o. Nr. 225821 vom 24/10. 1909. [17/9. 1910].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung der Alkyloxyacetylverbindungen des Menthols.* Es wurde gefunden, daß bei der Einw. der Mentholkohlensäurehalogenide auf die alkyloxyessigsauren Salze oder auf die Alkyloxyessigsäuren namentlich in Ggw. tertiärer Basen unter spontaner Entw. von Kohlensäure die als Arzneimittel bekannten Alkyloxyacetylverbb. des Menthols entstehen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Äthylglykolsäurementhylester*, $Kp._{14}$ 144°, aus *Mentholkohlensäurechlorid* und *Äthylglykolsäure.*

Kl. 21b. Nr. 225727 vom 20/7. 1909. [16/9. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 224391 vom 15/3. 1908.)

Wilhelm Alexander Felix Bleeck, Brisbane (Queensland, Austr.), *Galvanisches Zweiflüssigkeitselement.* Das gemäß dem Hauptpatent für den Depolarisator verwendete Wasserstoffsuperoxyd wird durch Eisen oder Nickelsulfat oder eine Mischung dieser beiden Sulfate ersetzt.

Kl. 21f. Nr. 225601 vom 21/11. 1909. [13/9. 1910].

Regina-Bogenlampenfabrik, G. m. b. H., Köln-Sülz, *Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die den Kern bildende M. in ein nichtmetallisches Rohr, zweckmäßig Kohlerohr — das entweder nachträglich entfernt wird oder verbleibt — eingefüllt und darin unter Luftabschluß gesintert wird.

Kl. 21f. Nr. 225602 vom 18/2. 1910. [15/9. 1910].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Vorrichtung zur Entkohlung oder zum Sintern von Metallfäden in einer geeigneten Atmosphäre.* Es werden die zu entkohlenden Fäden in eine leicht beweglich angeordnete Aufhängevorrichtung mit dem Scheitel des Fadens eingehängt und die völlig lose eingesetzten Fadenenden beim Stromdurchgang an zweckentsprechend geformten, stromzuführenden Haltern aus leicht schmelzbarem Metalle, z. B. Aluminium, angefrittet. Dabei genügt die durch den Faden im ersten Moment des Stromdurchganges erzeugte Widerstandswärme vollständig, um die leitende Verbindung zwischen den Fadenschenkeln und den Stromzuführungen herzustellen. Die durch die Entkohlung, bezw. Sinterung bedingte Verkürzung des Fadens wird durch das Nachgeben der beweglichen Aufhängevorrichtung ausgeglichen.

Kl. 22e. Nr. 225242 vom 25/4. 1907. [13/9. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; C. **1907**. II. 867.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Thioindigogruppe.* Es werden *Isatinarylide* oder deren Halogensubstitutionsprodd. mit *3-Oxy(I)thionaphthen* oder dessen Substitutionsprodd. in Ggw. von KW-stoffen unter Ausschluß von W. erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *α-Isatinanilid* mit *3-Oxy(I)thionaphthen* und mit *6-Chlor-3-oxy(I)thionaphthen.*

Kl. 22h. Nr. 225911 vom 25/5. 1907. [17/9. 1910].

A. F. Malchow Leopoldshaller Dachpappen-, Holzzement- und Tectolith-Fabrik, Leopoldshall-Staßfurt, *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Wollpeches ohne Herabsetzung des Siedepunktes und der Elastizität unter Zusatz von Schwefel.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Wollpech* und Schwefel bis zur beginnenden Dest. erhitzt werden.

Kl. 29b. Nr. 225161 vom 25/6. 1905. [13/9. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 154507 vom 20/1. 1901; frühere Zus.-Patt. 157157 und 173628; C. **1906**. II. 990.

Gebrüder Uebel, Plauen i. Vogtl., *Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen.* Man erhält eine offene, weiche Kunstseide, wenn man die in dem langsam wirkenden Fällmittel erzeugten feinen Fäden nach der Streckung noch vor dem Absäuern mit konz. Alkalilauge nachbehandelt.

Kl. 30h. Nr. 225736 vom 1/2. 1910. [15/9. 1910].

Philipp Eyer, Lauter in S., *Verfahren zur Herstellung arzneimittelhaltiger Kollodiumsalben.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine arzneimittelhaltige Kollodiumlsg., die mittels einer Alkohol-Äthermischung von etwa 80% A. und 20% Ä. hergestellt wurde, mit Fett, Vaseline o. dgl. so lange verrührt, bis das Ganze eine gleichmäßige Salbenkonsistenz angenommen hat. Es eignet sich besonders für die Herst. von Salben, die Salicylsäure, Benzoesäure und deren Derivate, salicylsaure und benzoesaure Verbb., sowie Analoga der Salicylsäure und Benzoesäure enthalten.

Kl. 40a. Nr. 225421 vom 25/5. 1909. [12/9. 1910].

Felix von Schlippenbach, Stolberg, Rhld., *Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung von für die Darstellung von Schwefelsäure geeigneten schwefligsauren Gasen bei mechanischen Röstvorrichtungen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet,

daß die Röstgase von verschiedenartiger Beschaffenheit nach getrennten Sammelstellen abgeleitet werden, und die Verbindung der Sammelstellen mit den Orten, an welchen die Röstgase erzeugt werden, so geschaltet wird, daß nach jeder Sammelstelle ein ununterbrochener Strom von gleichartigem Gas gelangt. Man scheidet so denjenigen Teil der Röstgase aus, welcher zu arm an schwefliger S. ist, um zur Schwefelsäuredarst. verwendet werden zu können, oder welcher so arm an schwefliger S. ist, daß bei seiner Vermischung mit dem Hauptgasstrom ein zur Schwefelsäuredarst. ungeeignetes Mischgas entstehen würde.

Kl. 40a. Nr. 225688 vom 13/10. 1908. [15/9. 1910].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen.* Die zur Gewinnung von Metallen dienenden Metallverbb. werden zusammen mit den etwa vorhandenen Beimengungen oder erforderlichen Zuschlägen in eine fl. Schmelze übergeführt und durch einen mit vorher hocherhitzten Kohlenstoffstücken gefüllten Ofen geleitet, wobei sich das Metall reduziert. Sobald dann die Rk. beginnt, weniger vollkommen zu verlaufen, stellt man den Zufluß der Schmelze ab u. leitet dann Luft durch den Ofen. Nach einem gewissen Zeitraum, beispielsweise 2—5 Min., sind die Kohlenstoffstücke wieder genügend hoch erhitzt. Dann stellt man die Luft ab und leitet wieder fl. Schmelze ein.

Kl. 42i. Nr. 225523 vom 22/1. 1908. [13/9. 1910].

Max Arndt, Aachen, *Pyrometer mit einem der zu messenden Temperatur ausgesetzten Luftraum, welchem Luft durch Druck zugeführt oder durch Absaugen entzogen wird.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Hineinpressen, bezw. Absaugen der Meßluft mittels einer in eine Sperrflüssigkeit eintauchenden Glocke erfolgt, welche stets mit gleichem Maximaldruck in die Sperrflüssigkeit gedrückt oder immer mit gleichem Maximaldruck in letzterer gehoben wird, so daß die Endmeßspannung der Pyrometerluft, bei welcher die Tauchglocke eine bestimmte, der Temperaturdifferenz entsprechende Höhenlage einnimmt, für jede Temperaturdifferenz gleich oder annähernd gleich bleibt.

Kl. 42l. Nr. 225625 vom 14/1. 1910. [17/9. 1910].

Erik K. H. Borchers, Friedenau, *Einrichtung zur fortlaufenden Bestimmung von festen oder flüssigen Beimengungen in Gasen durch Erzeugung einer Spur auf einer Fläche.* Das Neue besteht darin, daß ein Strom der zu untersuchenden Gase von seiner Bewegungsrichtung so abgelenkt wird, daß seine Beimengungen infolge ihres Beharrungsvermögens in der bisherigen Bewegungsrichtung weiterfliegen und dann in bekannter Weise auf eine zu ihrer Aufnahme geeignete Fläche prallen, auf der sie sich festsetzen u. durch die Stärke ihrer Auflagerung oder ihre Farbe oder auch durch eine mechanische oder chemische Veränderung der Fläche eine Spur hinterlassen, nach der man die Menge u. Beschaffenheit der Gasbeimengungen beurteilen kann.

Kl. 53h. Nr. 225644 vom 8/10. 1908. [16/9. 1910].

J. Lifschütz, Bremen, *Verfahren zur Erhöhung der Verdaulichkeit von Speisefetten und Speiseölen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Speisefette und die Speiseöle mit den bei der Verseifung von Fetten, Fettarten und Ölen erhaltenen, im W. unl., unverseifbaren Oxydationsprodd. des *Cholesterins* enthaltenden Stoffen vermischt oder zusammengeschmolzen werden, worauf die erhaltenen Gemische mit W. oder wss. Lsgg. in bekannter Weise noch emulgiert werden können.

Kl. 74b. Nr. 225663 vom 25/7. 1909. [17/9. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216887 vom 28/11. 1908; C. **1910**. II. 314.)

Hans Breitbart, Duisburg-Beeck, *Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Anzeigen von entzündbaren Beimengungen in der Luft, namentlich der Grubenluft.* Der Zylinder für die zu untersuchende Luft ist mit einem Dampfzylinder verbunden, dessen Kolben sich nach Kondensation des Dampfes durch sein Eigengewicht u. den äußeren Luftdruck abwärts bewegt, wodurch die zu untersuchende Luft komprimiert wird. Es ist also ein besonderer Motor zur Komprimierung des Luftgemisches nicht erforderlich.

Bibliographie.

Grund, G., Organanalytische Untersuchungen über den Stickstoff- u. Phosphorstoffwechsel u. ihre gegenseitigen Beziehungen. Halle 1910. 8. 83 SS.

Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Unter Mitwirkung von G. Bredig, J. Loeb, R. Tigerstedt u. a. herausgegeben von **C. Oppenheimer**. (4 Bände.) Jena 1910. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 25: S. 479—552 (von Bd. IV. 1. Hälfte) u. 193—240 (v. Bd. IV. 2. Hälfte). Jede Lieferung Mark 5.

Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von **E. Abderhalden.** Band IV: Allgemeiner Teil (Forts. von Bd. I). Wien 1910. Lex. 8. S. I—XVI u. 699—1527 mit 16 Figuren. Mark 35.

Holleman, A. F., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 8. Auflage. Leipzig 1910. gr. 8. 568 SS. mit 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 10.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1909, bearbeitet von **F. Fischer**. Jahrgang 55 (Neue Folge Jahrgang 40). Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1910. gr. 8. XXVI u. 620 SS. mit 69 Figuren. Mark 15.

Kremann, R., Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterung einiger wichtiger Schulbeispiele. Berlin 1910. gr. 8. 36 SS. mit 5 zusammengelegten Raummodellen. In Leinwandmappe. Mark 6,60.

Mach, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1910. 8. XII u. 508 SS. mit 73 Figuren. Mark 6,80.

Die **Methoden** der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Herausgegeben von **T. Weyl**. (2 Bände.) Lieferung 12 (Bd. II. Heft 9). Leipzig 1910. gr. 8. S. 927—1039 mit Figuren. Mark 3.

Inhalt: **Houben, J.**, Chinone. — **Simonis, H.**, Metallorganische Verbindungen.

Moser, A., Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von **F. Haber**. Halle 1910. gr. 8. 223 SS. Mark 10.

Nierenstein, M., Chemie der Gerbstoffe. Stuttgart 1910. (Aus der Herzschen Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 58 SS. Mark 1,20.

Rieke, R., Das Porzellan. Hannover 1910. kl. 8. 201 SS. mit 27 Figuren. geb. Mark 4,60.

Rüdisüle, A., Die Untersuchungsmethoden des Eisens und Stahls. Berlin 1910. mit Figuren. Mark 11.

Schluß der Redaktion: den 12. September 1910.

BIBLIOTEKA GŁ. A.M. Kraków