Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 19. 11. Mai.

Apparate.

Hans Meyer, *Wer hat den Rückflußkühler erfunden?* In einer von FRANKLAND und KOLBE im Jahre 1848 erschienenen Arbeit: „Über die chemische Konstitution der Säuren der Reihen $(C_2H_2)_n O_4$ und der unter dem Namen Nitrile bekannten Verbindungen" (LIEBIGS Ann. **65**. 298) findet sich wohl zuerst die Benutzung des „aufsteigenden" Kühlers beschrieben, um die sd. Kalilauge auf das flüchtige Cyanmethyl hinreichend lange einwirken zu lassen. Einen ähnlichen App. zur Digestion mit flüchtigen Fll. hat bereits 1836 FR. MOHR (LIEBIGS Ann. **18**. 232) angegeben, in welchem das W. mittels einer Glasröhre auf den Boden des „Lampenglases" gegossen und auch so nach dem Warmwerden erneuert wurde. (Chem.-Ztg. **34**. 351. 5/4. 421. 21/4. Prag.) BLOCH.

A. Kühn, *Fabrikthermometer aus Quarzglas.* Solche Thermometer werden jetzt in allen Formen genau wie gewöhnliche Glasthermometer in flachen oder runden Fassungen u. in allen Temperaturintervallen bis 750° hergestellt. Justiert werden sie mittels amtlich geprüfter Widerstandsthermometer bis 700°. Nach einer besonderen Prüfung erleiden außer Quarzglasthermometer alle Glasthermometer nach etwa 90-stdg. Erhitzung Anstiege bis etwa 20°. Quarzglasthermometer bis 750° erleiden durch Überhitzen keinen Schaden. Sie bieten also vor Glas- und Metallthermometern große Vorteile. (Chem.-Ztg. **34**. 339—40. 2/4. Glasinstrumenten-Fabrik Dr. SIEBERT & KÜHN, Kassel.) BLOCH.

A. H. Elliot, *Apparat zur Destillation von Gasöl.* Während der Dest. hochsiedender Öle springen die Kolben oft bei Luftzug. Vf. baut, um dies zu verhüten, auch den oberen Teil des Fraktionierkolbens bis zum Hals in ein Heißluftbad ein. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 193—94. 28/2. 1910. [19/11. 1909.*].) HÖHN.

E. C. Uhlig, *Destillationsapparat für Wassergasteer.* Die Erhitzung des zu destillierenden, stark wasserhaltigen Teers erfolgt in einem schief liegenden Eisenzylinder sukzessive vom höher liegenden Ende aus; dadurch wird erreicht, daß die Dest. regelmäßig und vor allem ohne Stoßen verläuft. Abbildung des App. im Original. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 195—96. 28/2. 1910. [19/11. 1909.*].) HÖHN.

Ch. Féry, *Symmetrische Spule für Galvanometer mit beweglichem Rahmen.* Bei den empfindlichen *Drehspulengalvanometern* ist der Magnetismus des Kupferdrahtes der Spule störend. Reines *Kupfer* ist diamagnetisch; bei der Fabrikation des Drahtes in Zieheisen aus Stahl wird aber dem Draht ein Magnetismus mitgeteilt, der genügend stark sein kann, um der im Felde hängenden Stromspule eine Drehkraft zu erteilen, die größer ist als die des Torsionsdrahtes. Der Vf. eliminiert diese Schwierigkeit durch geeignete Wicklung der Spule, die das System vollständig symmetrisch in bezug auf die Rotationsachse macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 524—25. [28/2.*].) BUGGE.

E. G. Love, *Tragbares Photometer.* Es besteht aus einem hölzernen Gestell, das eine Plattform trägt, auf der die Apparate befestigt sind. Das Ganze wird durch schwarze Vorhänge eingeschlossen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 194. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

H. L. Callendar, *Registrierende elektrische Thermometer für klinische Arbeiten.* Der Vf. hat eine Reihe von Widerstandsthermometern konstruiert, welche die selbsttätige Aufzeichnung von Körpertempp. besorgen. Auf die Einzelheiten der Konstruktion u. die Anwendungen der Thermometer kann im Referat nicht näher eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] **19**. 538—65. April.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Würdigung Jean Reys.* Der Vf. führt aus einem Buche von JEAN REY: „Essays sur la recherche de la Cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent le poids quand on les calcine" aus dem Jahre 1630 den Inhalt in Kürze an (nach einer Neuausgabe von M. PETIT, Paris 1907). Aus demselben ergibt sich, daß REY wohl als der erste quantitative Messungen des Überganges von Wasser in „Luft" (= Dampf) vorschlug und ausführte, daß er aufs neue den Vorgang der freien Diffusion zwischen Fll. beobachtete. Er bestimmte aus der Gewichtsdifferenz beim Wägen von zwei gleichen Bleiplättchen in Luft und in W. das Volumgewicht des Metalles, berechnete aus jener beim Wägen eines der Bleiplättchen in Weinen, Ölen u. dgl. das *spezifische Gewicht* jener Fll. Seine Hauptentdeckung war die von der Schwere der Luft, welche Entdeckung z. B. von TORRICELLI (1643) verschwiegen wurde; die von BRUN beobachtete Gewichtszunahme beim Calcinieren von Zinn rührt nach ihm von der Luft her. Vermutlich hat sich LAVOISIER die Entdeckungen REYS zu seinen Zwecken angeeignet. (Chem.-Ztg. **34**. 313—15. 26/3.) BLOCH.

J. J. Thomson, *Über einige neuere Fortschritte der Physik und die dadurch herbeigeführten neuen Vorstellungen von den physikalischen Vorgängen.* (Rede des Präsidenten der „British Association for the Advancement of Science", gehalten zu Winnepeg, Canada, am 25. August 1909.) Gegenstand des Vortrages bilden die neueren Theorien über Materie und Elektrizität, über das Licht, den Äther, die Strahlungserscheinungen und die Radioaktivität. (Naturw. Rundsch. **25**. 29—32. 20/1. 41—43. 27/1. 53—55. 3/2.) BUGGE.

Friedrich Kohlrausch, *Praktische Regeln für Zahlenkorrektionen, namentlich bei dem Übergang zu anderen Atomgewichten.* Vf. stellt einige einfache Regeln zum Umrechnen für den Fall, daß die anzubringenden Änderungen relativ klein sind, und eine Eigenschaft eines Körpers als Funktion seiner Konzentration vorliegt, zusammen. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 43—48. 22/3. [4/1.] Marburg.) GROSCHUFF.

Theodore W. Richards und **Gregory P. Baxter**, *Zur Korrektur des scheinbaren Gewichts eines Salzes auf Vakuumgewicht.* Unterss. von GUYE und ZACHARIADÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 593; C. **1909**. II. 1830) haben ziemlich hohe Werte für die *Absorption von Luft durch feingepulverte Salze* ergeben. Demgegenüber weisen Vff. darauf hin, daß die Möglichkeit einer Absorption von Luft in ihren *Atomgewichtsbestimmungen* berücksichtigt ist. Selbst wenn die Angaben von GUYE und ZACHARIADÈS zutreffen, würden dadurch keine wesentlichen Fehler in den Atomgewichtsbestst. der Vff. entstehen. Unterss. anderer Autoren (vergl.

SCOTT, Proceedings Chem. Soc. **25**. 286) und der Vff. zeigen, daß die Angaben von GUYE und ZACHARIADÈS wahrscheinlich fehlerhaft sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 507—12. April. [9/2.] Cambridge, Mass.) PINNER.

E. Rengade, *Über die theoretische Form der Abkühlungskurven binärer Gemische.* (Journ de Chim. physique **8**. 42—56. — C. **1910**. I. 398.) LÖB.

Stefan Bugarszky, *Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den chemischen Gleichgewichtszustand.* Die Erfahrung zeigt, daß, wenn man dieselben Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln aufeinander wirken läßt, sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, obwohl sich die Lösungsmittel selbst an der chemischen Rk. nicht nachweisbar beteiligen. Die Rk. zwischen Brom und Äthylalkohol die unter B. von Äthylacetat und Bromwasserstoff mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wird nun dazu benutzt, um den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Als Medium dienen *Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Monobrombenzol und Wasser.* Versuchstemp. war 25°.

Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Alkohols zeigt, daß der Alkohol in den als Lösungsmitteln benutzten organischen Fll. sich in einem solchen Molekularzustand befindet, daß die Konzentration der aktiven Alkoholmolekeln unter Annahme des monomolekularen Typus der Rk. schneller, unter Annahme des bimolekularen langsamer wächst als die Gesamtkonzentration des Alkohols. Die Annahme ist wahrscheinlich richtig, daß der sowohl vom mono- als auch vom bimolekularen Typus abweichende Verlauf der untersuchten Rk. daher stammt, daß der Molekularzustand des A. sich mit der Konzentration ändert und infolge dessen, ob nur die einfachen oder doppelten Molekeln mit dem Brom in Rk. treten, die Gesamtkonzentration nicht proportional der Konzentration der aktiven Alkoholmolekeln ist.

Die Unters. des Reaktionsverlaufs in W. bei 25° richtete sich zuerst auf die Feststellung der Reaktionsprodd. Bromwasserstoff, Aldehyd, Essigsäure. Sobald die Konzentration des Aldehyds einen Wert erreicht, der zur Konzentration des A. gerade in demselben Verhältnis steht wie die Reaktionsgeschwindigkeit des Aldehyds zu derjenigen des Alkohols, so schreiten die zwei Rkk. mit gleicher Geschwindigkeit vorwärts, und es wird in der gleichen Zeit eben soviel A. zu Aldehyd als Aldehyd zu Essigsäure oxydiert. Die Rk. muß nach dem monomolekularen Typus verlaufen, sobald die Anfangskonzentration des A. und Aldehyds dem umgekehrten Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten gleichgesetzt wird, und wenn außerdem das Brom in einer so niedrigen Konzentration einwirkt, daß die Gesamtkonzentration und die Konzentration des aktiven Broms praktisch gleichgesetzt werden kann.

Die wichtigsten Zahlenwerte welche dem Vergleich der 4 Medien dienen sollen, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Medium	DE. bei 20°	Innere Reibung bei 20° bezogen auf W. von 0°	Dissoziationskonstante des Wasserstofftribromids bei 25°	Dissoziationskonstante des A. bei 25°	Geschwindigkeit der monomol. Rk.	Geschwindigkeit der bimol. Rk.
H_2O	81,2	49,9	0,065 5	sehr groß	0,005 75	—
CCl_4	2,246	52	0,005 1	0,521	—	0,004 20
CS_2	2,64	19,7	0,003 6	1,225	—	0,009 22
C_6H_5Br	5,66	63	0,002 65	2,49	—	0,030 0

Aus diesen Daten geht hervor, daß zwischen der mittels der Volumenkonzen-

tration ausgedrückten Gleichgewichtskonstante und der Reaktionsgeschwindigkeit und der DE. des jeweiligen Mediums ein gewisser Parallelismus besteht. Dem großen Sprung der DE. beim Übergang vom W. zum organischen Lösungsmittel entspricht ein in der Dissoziationskonstante eintretender großer Abfall. Ändert sich die DE. nur wenig, so variiert auch die Dissoziationskonstante des Wasserstofftribromids nicht sehr. Noch ausgesprochener schreitet die Dissoziationskonstante des A. mit der DE. des Mediums parallel. Der A. ist umso mehr in einfache Molekeln zerfallen, je größer die DE. des Lösungsmittels ist. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt einen Parallelismns zu der DE. des Mediums. Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der inneren Reibung finden wir hier aber keinen Zusammenhang.

Schließlich wird noch der Verteilungskoeffizient der einfachen und doppelten Äthylalkoholmolekeln u. des Brom zwischen W. u. den drei organischen Lösungsmitteln berechnet. Der sich auf die Gesamtalkoholkonzentration beziehende Verteilungskoeffizient ist konstant. Die durch die Gleichgewichtskonzentration ausgedrückten Reaktionsgeschwindigkeiten der Einw. von Brom auf Äthylalkohol im Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid sind einander gleich. Weitere Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 705—59. 11/3. 1910. [30/10. 1909.].) LEIMBACH.

Alexander Smith, *Liefert Kalomel einen weiteren Widerspruch gegen die Theorie des heterogenen Dissoziationsgleichgewichts?* Die von BAKER (Journ. Chem. Soc. London **77**. 646; C. **1900**. I. 846. 1201) gemachte Beobachtung, daß getrocknetes Kalomel bei 445° DD. gab, die nahezu auf die Formel Hg_2Cl_2 stimmten, während die DD. von ungetrocknetem Kalomel der Formel HgCl (oder Hg + $HgCl_2$) entsprach, führt den Vf. auf den Gedanken, daß hier derselbe Fall vorliegt wie bei Ammoniumchlorid, dessen DD. in trockenem Zustand der Formel NH_4Cl entspricht, während das Salz ungetrocknet bei 360° völlig dissoziiert erscheint. Daß das Kalomel bei 445° einen Dampfdruck von 2 Atmosphären zeigt, schwächt die Analogie nicht ab. Beim Ammoniumchlorid aber hat ABEGG (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 455; C. **1908**. I. 1136) auf den Widerspruch gegen die Theorie des heterogenen Dissoziationsgleichgewichts aufmerksam gemacht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 187—89. Febr. 1910. [Dez. 1909.] Chicago. Lab. of General and Physical Chem. of the Univ.) LEIMBACH.

W. Spring, *Über eine langsame Änderung der Konstitution gewisser Salzlösungen.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**. 11—22. 15/3. [8/1.*] — C. **1910**. I. 1090.) HENLE.

Dan Tyrer, *Löslichkeiten unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur.* In einem *rotierenden, elektrisch geheizten Luftbade* wurden Röhren mit bekannten Mengen A. und *Natriumjodid* zur Best. der Tempp. der vollkommenen Auflösung oder beginnenden Abscheidung erhitzt. Hierbei wurde gefunden, daß bis ca. 140° die Löslichkeit (45,2 ± 0,1 Tle. NaJ in 100 Tln. A.) zunimmt, oberhalb dieser Temp. aber anfangs langsam, dann schnell wieder abnimmt. Übersteigt die Menge des A. eine gewisse kritische Menge, so wird das Rohr unterhalb der kritischen Temp. völlig ausgefüllt; an diesem Punkt zeigt die Löslichkeitskurve einen scharfen Knick. Bleibt aber die Menge des A. unter der kritischen Menge, so tritt unterhalb des kritischen Punktes völlige Verdampfung ein, und die Kurve geht unter scharfem Knick in die Löslichkeitskurve im Dampf über. Zwischen 250 und 261,5° tritt eine enorme Abnahme der Löslichkeit ein; bei letzterer Temp. verschwindet der Meniscus der gesättigten Lsg. (8,6 ± 0,5 Tle. NaJ in 100 Tln. A.) eben; die

kritische Konzentration des A. wurde zu 0,365 g pro 1 ccm gefunden. Die Löslichkeit im Dampf nimmt mit der Konzentration des Lösungsmittels ab; diese Beobachtung würde, auf den fl. Zustand übertragen, auch die starke Abnahme der Löslichkeit kurz vor dem Erreichen der kritischen Temp. erklären. Die bei konstanter Konzentration des Lösungsmittels mit steigender Temp. abnehmende Löslichkeit im Dampf, wobei die Größe der Abnahme mit der Konzentration wächst, deutet auf die Existenz von Hydraten, die in der Hitze dissoziieren. Analoge Resultate wurden mit Methylalkohol und *Kaliumjodid* erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 621—32. März. Manchester. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

O. Lehmann, *Flüssige Krystalle und Avogadros Gesetz.* In Verb. mit dem BOYLE-GAY-LUSSACschen Gesetz lautet das AVOGADROsche Gesetz:

$$p = \frac{8319 \cdot \tau}{v} \text{ Decimegadynen pro qm,}$$

wenn p den Druck des Gases bedeutet, v das Volumen von 1-kg-Mol in cbm, und τ die absolute Temp., oder $p = 8319 \cdot c \cdot \tau$, wenn c die Anzahl kg-Mol. in einem cbm Gas ist. Sind mehrere Gase zugleich vorhanden, so ist:

$$p = 8319\ (c_1 + c_2 + \ldots) \cdot \tau.$$

Die Existenz fl. Krystalle will zu dem AVOGADROschen Gesetz nicht passen. Der Umstand, daß fl. Krystalle bei konstanter Temp. im Gleichgewicht sind mit ihren Lsgg., bezw. Schmelzen u. Dämpfen, beweist, daß mindestens Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension nicht abhängig sein können von der Art der Zusammenlagerung der Moleküle, daß sie selbst da noch dieselben sind, wo die Moleküle, wie in der Nähe der Achse eines Krystalltropfens radial um einen Punkt gruppiert sind, d. h. bei denkbar größter Störung der regelmäßigen Krystallstruktur, des „Raumgitters". Hieraus folgt die Unhaltbarkeit der auf AVOGADROs Gesetz sich stützenden Theorien der Polymorphie u. Amorphie. Eine Art von Molekül kann nur ein einziges Raumgitter bilden, und ein amorpher Körper ist aufzufassen als Gemisch von mindestens zwei verschiedenartigen Modifikationen. Aus den stetigen Übergängen zwischen amorph erstarrten (überkühlten) Schmelzen und fl. Schmelzen folgt aber, daß die Moleküle der fl. Modifikation nicht dieselben sein können wie die der festen, und auch die auf dem AVOGADROschen Gesetz aufgebaute, besonders durch VAN DER WAALS vertretene Theorie der Identität der Moleküle einer fl. Modifikation mit denjenigen der gasförmigen läßt sich mit der Existenz der fl. Krystalle nicht vereinigen, vorausgesetzt, daß man von dem sehr wenig wahrscheinlichen Fall molekularer Änderungen beim Übergang aus dem Gas- in den Flüssigkeitszustand ohne Änderung des Mol.-Gew. absieht.

Nachdem Vf. sich gegen die wenig gründliche und infolgedessen unrichtige Beurteilung des von ihm beim Ammoniumoleat (Ztschr. f. physik. Ch. **18**. 91; C. **95**. II. 988) zuerst entdekten und seitdem vielfach wiedergefundenen u. absolut sichergestellten Phänomens der fl. Krystalle gewendet hat, wie sie im Lehrbuch der Physikal. Chemie von NERNST zu finden ist, weist er nach, daß die Mol.-Gewichtsbestst. nicht das einzige Gebiet der Chemie sind, auf welchem die fl. Krystalle mit den herkömmlichen, teilweise uralten u. anscheinend völlig zuverlässigen Vorstellungen in Kollision kommen. Entgegen der Tatsache, daß keine bisherige Theorie die Existenz nicht flüchtiger und nicht löslicher Stoffe annimmt, scheint es nun bei der molekularen Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit der sogenannten drei Aggregatzustände mindestens nicht ausgeschlossen, daß die gasförmige Modifikation völlig fehlen kann. Weiter wird auf Grund der Hypothese von der molekularen Verschiedenheit erklärt die Nebelbildung dicht unterhalb der kritischen

Temp., die Erniedrigung der Dampftension, somit die Erhöhung der Siedetemp. einer Fl. durch Zusatz eines fremden Stoffes, wie Krystallisation, die Anomalien der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme bei amorphen Körpern, die elastische Nachwirkung mit Annäherung an den Erweichungspunkt, die bei Druck und Zug auftretende Doppelbrechung, die Erniedrigung der Löslichkeit bei Mischkrystallen und auch die Erniedrigung des Dampfdruckes von Mischkrystallen. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 355—81. 4/2. 1910. [8/11. 1909.] Karlsruhe.) LEIMBACH.

C.-E. Guye und **V. Freedericksz**, *Über die innere Reibung der festen Körper bei niederen Temperaturen.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29**. 49—61. 157 bis 174. 261—89. — C. **1910**. I. 595.) BUGGE.

Arthur Müller, *Kolloidchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 169—80. 15/4.) BLOCH.

A. Lafay, *Über die Messung hoher Drucke mittels der Änderungen des Widerstandes der den Drucken unterworfenen Leiter.* Der Vf. untersuchte die Einw. des Druckes auf den Widerstand des *Platins*, des *Quecksilbers* und des *Manganins* ($Cu_{84}Ni_4Mn_{12}$). Die Drucke (bis zu 4500 kg pro qcm) wurden nach AMAGAT ermittelt. Die Widerstandsmessungen erfolgten mittels der Drahtbrücke. Besondere Vorsichtsmaßregeln gestatteten, den störenden Einfluß der Temperaturänderungen zu korrigieren oder zu beseitigen. Für reines *Platin* wird der Zusammenhang zwischen dem Druck P (in Atmosphären) u. dem Widerstand r durch die Gleichung: $\frac{r - r_0}{r_0} = -1{,}86 \times 10^{-6}\, P$ dargestellt. Benutzt wurde ein Draht von $^3/_{100}$ mm Dicke. Eine Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß jede Druckänderung Temperaturänderungen der komprimierenden Fl. bedingt. Man muß daher jedesmal eine beträchtliche Zeit warten, bis die Temp. wieder normal geworden ist. Für einen Draht aus *Platinrhodium* (10% Rh) wurde die Gleichung:

$$\frac{r - r_0}{r_0} = -1{,}7 \times 10^{-6}\, p + 0{,}2 \times 10^{-9}\, p^2 \quad (p \text{ in kg pro qcm})$$

erhalten. — *Quecksilber* ergab folgendes Resultat:

$$\frac{r - r_0}{r_0} = -32{,}7 \times 10^{-6}\, p + 1{,}1 \times 10^{-9}\, p^2 \quad (\text{bei } 15^0).$$

Die leitende Hg-Säule, die sich in einem Capillarrohr aus Glas befindet, ist hierbei den elastischen Veränderungen des Glases unterworfen. Für die hieraus sich ergebende Änderung des Widerstandes gilt: $\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{r - r_0}{r} - k\,p$, worin k der lineare Kompressibilitätsfaktor des Glases ($= 0{,}7 \times 10^{-6}$) ist. Die Werte für verschiedene Glassorten differieren hierbei höchstens um $0{,}1 \times 10^{-6}$. Eine Tabelle gibt im Original die Widerstandsänderungen $\frac{r - r_0}{r}$ und $\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0}$ für Drucke von 500—4500 kg pro qcm an. Die weitere Ausarbeitung der Methode zur Best. des Druckes durch den Widerstand des Hg wird von großer praktischer Bedeutung sein. — Für *Manganin* erhielt der Vf. die Beziehung:

$$\frac{r - r_0}{r_0} = +2{,}23 \times 10^{-6}\, P \quad (\text{zwischen 0 und 3500 kg pro qcm}).$$

(Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 289—96. Februar.) BUGGE.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. September 1909 bis 31. Januar 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 181—90. 15/4.) BLOCH.

J. W. Turrentine, *Die Bedeutung der Stromdichte.* Die meisten Angaben der Stromdichte, die sich in der Literatur finden, sind ungenau. Die Stromdichte ist nicht lediglich durch das Verhältnis von Stromstärke zur Elektrodenoberfläche definiert, weil die Stromlinien sich im allgemeinen nicht gleichmäßig auf die verschiedenen Teile der Elektrodenfläche verteilen. Es ist daher unbedingt wünschenswert, daß man bei allen Verss., bei denen die Stromdichte einen maßgebenden Einfluß auf die Elektrolysenprodd. ausübt, die genauen Dimensionen der Zelle, der Elektroden und ihres Abstandes voneinander und den Zellwänden angibt. (Journ. of Physical Chem. **14**. 152—57. Februar 1910. [Dez. 1909.] Wesleyan University.)
SACKUR.

Günther Schulze, *Bemerkungen zur Untersuchung der Wechselstromvorgänge in Aluminiumzellen.* Durch die Annahmen von TAYLOR (S. 497) wird die Theorie des Vfs. nicht erweitert, sondern im wesentlichen Punkten umgeändert, u. zwar, wie der Vf. nachweist, unberechtigter Weise. Die Verss. TAYLORs sind nicht einwandsfrei, da mit einer ungünstigen Zellenform und zu hohen Belastungen gearbeitet wurde. Auch TAYLORs Beobachtungen lassen sich durch des Vfs. Theorie erklären, während die TAYLORsche Theorie mit vielen anderen bei der Ventilwirkung auftretenden Erscheinungen in Widerspruch steht. (Ann. der Physik [4] **31**. 1053 bis 1062. 5/4. [23/1.].)
SACKUR.

A. A. Noyes, Yogoro Kato und **R. B. Sosman**, *Die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionisation von Wasser bei hohen Temperaturen.* In einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 335; C. **1908**. I. 1661) sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an wss. Lsgg. verschiedener Salze, Basen und SS. mitgeteilt und die Ionisationsbeziehungen dieser Substanzen besprochen worden. Hier handelt es sich um die Hydrolyse von Salzen in freie S. u. Base, die bestimmt werden soll, indem man die Änderung der Leitfähigkeit mißt, welche durch Zusatz eines Überschusses an schwacher S. oder Base verursacht wird. Da der Grad der Hydrolyse vom Ionisationsgrad des W. abhängig ist, kann diese wichtige Größe berechnet werden, wenn die Kenntnis der Hydrolyse ergänzt wird durch die Kenntnis der Ionisation der entwickelten S. und Base. In dieser Unters. sind darum Messungen der Hydrolyse von Ammoniumacetat und der Ionisation von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure bei Tempp. von 100, 156, 218 und 306° angestellt worden.

Für die Best. der Hydrolyse ist im Prinzip die von WALKER (Ztschr. f. physik. Ch. **4**. 333) zuerst beschriebene und von BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. **13**. 214) ausgearbeitete Methode benutzt worden. Man mißt die Änderung der Leitfähigkeit, welche hervorgebracht wird, wenn man zu der Salzlsg., in der das Salz teilweise hydrolysiert ist, eine genügende Menge der leicht ionisierten S. und Base bringt, und berechnet aus der Änderung, welche durch den Zusatz verschiedener Mengen S. und Base hervorgebracht wird, den Grad der Hydrolyse. Im vorliegenden Falle war es leicht möglich, die Hydrolyse durch Zusatz eines Überschusses von S. und Base zu vermindern, da beides nur schwach leitende Substanzen sind, u. es zeigte sich ein Ansteigen der Leitfähigkeit, welches fast genau dem der neu aus der freien S. und der ursprünglich vorhandenen Base entstandenen Ammoniumacetat entsprach.

Die Berechnung der Ionisationskonstante des W. aus der Hydrolyse des Salzes setzt die Kenntnis der Ionisationskonstanten der S. und Base voraus. Die Best. der letzteren Größe aber bedingt Messungen der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen der Lsgg. folgender Stoffe: Ammoniumacetat, Ammoniumacetat mit wechselnden Mengen von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure, Ammoniumchlorid, Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumhydroxyd und Salzsäure. Messungen mit

verd. Lsgg. der letzten fünf Stoffe waren nötig zur Berechnung der äquivalenten Leitfähigkeit bei der Nullkonzentration von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Die wichtigsten Daten, welche für die Hydrolyse von Ammoniumacetat u. die Ionisation von W., Ammoniumhydroxyd u. Essigsäure erhalten worden sind, finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temp. t^0	Hydrolyse von Ammoniumacetat 100 k	Ionisationskonstante von Wasser $K_W \times 10^{14}$	Wasserstoffionenkonzentration in reinem W. $C_H \times 10^7$	Ionisationskonstante aus Ammoniumhydroxyd $K_B \times 10^6$	Ionisationskonstante von Essigsäure $K_A \times 10^6$
0°	—	0,089	0,30	13,9	—
18°	(0,35)	0,46	0,68	17,2	18,3
25°	—	0,82	0,91	18,0	—
100°	4,8	48	6,9	13,5	11,4
156°	18,6	223	14,9	6,28	5,36
218°	52,7	461	21,5	1,80	1,72
306°	91,5	168	13,0	0,093	0,139

Aus den bis 218° steigenden Werten der Wasserstoffionenkonzentration in Verbindung mit den abnehmenden Ionisationswerten, die für schwache SS. und Basen wie Ammoniak, Essigsäure und Phosphorsäure erhalten werden, ergibt sich die Tendenz der Salze, bei höherer Temp. bedeutend stärker zu hydrolysieren. Die Hydrolysenwerte für Ammoniumacetat bestätigen das auch, ebenso wie die für Natriumacetat und Ammoniumchlorid berechneten Werte. Im Anschluß daran wird noch die Beziehung zwischen der Änderung der inneren Energie u. der Ionisationskonstante des W. erörtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 159—78. Febr. 1910. [Nov. 1909.] Boston. Research Lab. of Physical Chem. of the Mass. Inst. of Technology.) LEIMBACH.

J. B. Goebel, *Über einige Beziehungen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen, Ionenkonzentrationen und Leitfähigkeiten der Elektrolyte.* Mit Rücksicht auf irgend eine wss. Lsg. berechnet sich die infolge des Lösungsvorganges sich einstellende Konzentration c_r aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ nach der Gleichung:

$$c_r = 0{,}705 \log^{10} (1 + \Delta) + 0{,}24\, \Delta + 0{,}004\, \Delta^2.$$

Es lassen sich dann die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Für binäre Elektrolyte ist innerhalb ausgedehnter Konzentrationsintervalle $\frac{c_2^2}{c_1} = k$, für ternäre aber $\frac{c_2 \cdot c_3}{c_1} = k_1$ und $\frac{c_2 \cdot c_4}{c_3} = k_2$. Die molekulare Leitfähigkeit berechnet sich dann im Konzentrationsintervall von $c = 0$ bis $c = 1$ nach der Gleichung:

$$\Lambda = \Lambda_0 - 5{,}63 \sqrt{\Lambda_0\, c_2}$$

für starke binäre Elektrolyte, allgemeiner aber für ternäre Elektrolyte:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{1}{(1 + 38\, k_3)(1 + c_2)} (\Lambda_2 - \Lambda_1).$$

Darin ist $k_3 = k_1 \cdot k_2$, $\Lambda_1 = \Lambda_0 \frac{c_2}{2c}$, $\Lambda_2 = \Lambda_0 - 4{,}8 \sqrt{\Lambda_0} \sqrt[3]{c_2}$. Λ_0 ist die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Zur Unters. dieser Gesetzmäßigkeit dient die Literatur über Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid,

Lithiumchlorid, Salpetersäure, Salzsäure, Kaliumhydroxyd als binäre Elektrolyte, u. über Calciumchlorid, Calciumbromid, Magnesiumchlorid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid, Schwefelsäure als ternäre. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 652—66. 11/3. 1910. [23/11. 1909.] Mainz.) LEIMBACH.

Adolf Heydweiller, *Bemerkungen zu der Arbeit über physikalische Eigenschaften von Lösungen. I.* Die in der früheren Abhandlung (S. 497) mitgeteilten Beziehungen zwischen *Dichte und Leitvermögen wässeriger Lsgg.* ist bereits von MAGIE (Phys. Rev. **25**. 171. **1907**) gegeben worden.

Der von TERESCHIN (C. **1909**. II. 168) gefundene Zusammenhang zwischen Dichteeinfluß und Atomgewicht der Ionen ist auch dem Vf. aufgefallen. Doch bedarf dessen Anschauung einer Modifikation. Man darf nur die Äquivalentgewichte und nicht die Atomgewichte mit den Ionenmoduln in Beziehung setzen. (Ann. der Physik [4] **31**. 1063—64. 5/4. [16/2.] Rostock.) SACKUR.

Tcheslas Bialobjeski, *Untersuchungen über die Ionisation in festen und flüssigen Dielektrika.* Die Arbeit behandelt in ausführlicher Weise bereits früher mitgeteilte Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 279; C. **1909**. II. 1521). Die theoretischen Betrachtungen lassen sich nicht auszugsweise wiedergeben. (Le Radium **7**. 48—56. Febr. [20/1.] Coll. de France. Lab. de physique.) BUGGE.

William C. Mc. C. Lewis, *Bemerkung über die Energie einer Doppelschicht, die von Elektronen herstammt.* Alle Kolloidteilchen müssen eine elektrische Ladung besitzen, da sie mit dem elektrischen Strom wandern. Die Potentialdifferenz V der Doppelschichten zwischen Teilchen und Lsg. kann man aus der Wanderungsgeschwindigkeit v berechnen; nämlich nach der Gleichung: $V = \frac{4\pi\eta v}{K}$. Hier bedeutet η die Viscosität des Mediums und K dessen Elektrizitätskonstante. Führt man diese Rechnung für die verschiedenen in der Literatur vorliegenden Beobachtungen aus, so zeigt sich, daß die Potentialdifferenzen aller Kolloidpartikelchen gegen die Lsg. unabhängig von ihrer Natur und der des Dispersionsmittels etwa 0,02—0,05 Volt sind. Zu dem gleichen Resultat gelangt man auf theoretischem Wege, wenn man annimmt, daß die Ladung durch Abschleuderung eines Elektrons verursacht wird, denn dann ergibt sich die Potentialdifferen $\pi = \frac{m v^2}{e}$, wenn m, v und e die Masse, Geschwindigkeit u. Ladung des Elektrons bedeuten. Die Rechnung ergibt für $\pi = 0{,}048$ Volt. (Philos. Magazine [6] **19**. 573—75. April. Chemical Lab. University College. London.) SACKUR.

Charles H. Lees, *Über die von B. J. Thomas gefundenen Gesetze, betreffend die Richtung thermoelektrischer Ströme.* Vf. führt den Nachweis, daß das von THOMAS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 903; C. **1909**. II. 1719) beigebrachte Material nicht den neuesten Forschungsergebnissen entspricht und durchaus nicht ausreichend ist, um derartige fundamentale Gesetze zu beweisen. Benutzt man neuere Bestst. des Wärme- und Elektrizitätsleitvermögens, so erweisen sich die Gesetze von THOMAS als unrichtig. (Philos. Magazine [6] **19**. 508—12. April.) SACKUR.

Kirstine Meyer geb. Bjerrum, *Über korrespondierende Zustände der Stoffe.* In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 1; C. **1900**. I. 498) war gezeigt werden, daß die VAN DER WAALSsche Theorie von korrespondierenden Zuständen mit gemachten Beobachtungen nicht übereinstimmt. Man mußte vielmehr

Volumen und Temp. von einem für jeden Stoff verschiedenen Nullwert aus berechnen und für jeden Stoff verschiedene Maßeinheiten von Druck, Volumen und Temp. benutzen. Es wurde für 25 untersuchte Stoffe eine gemeinsame Dampfdruckkurve mit der Ordinate $y = \frac{P_c - P}{P_c}$ u. Abszisse $x = \frac{T_c - T}{K}$ gezeichnet, wo P_c und T_c kritischer Druck und kritische Temp., P u. T zusammengehörende Werte von Dampfdruck und Temp. irgendeines Stoffes sind, u. K dessen Temperaturkonstante. Hier wird die Gültigkeit des umgeformten Gesetzes für den Druck gesättigten Dampfes von *Octan*, *Diisopropyl*, *Diisobutyl*, *Hexamethylen*, *Chlor* und *Kohlensäure* geprüft u. gültig gefunden. Als weitere Bedeutung des K wurde erkannt, daß es die Differenz bedeutet zwischen der kritischen Temp. des Stoffes T_c und derjenigen T_m, welche die Grenze der Tempp. bildet, bei denen der Stoff im eigentlichen Gaszustand existieren kann. Die Konstante wird für eine Reihe von Stoffen, bezogen auf Wasserstoff, berechnet. Außerdem aber wird versucht, sie auf *Helium* zu beziehen. Doch fehlen noch genauere kritische Daten für Helium. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 325—36. 4/2. 1910. [7/10. 1909.].) LEIMBACH.

Ernest Vanstone, *Die Dampfdrucke zweier vollkommen mischbarer, fester Körper und ihrer festen Lösungen.* Für das Temperaturintervall 78—160° wurden die *Dampfdrucke des Camphers* und des *Borneols* nach dem barometrischen und nach dem von PERMAN und DAVIES (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1114; C. **1907**. II. 910) angegebenen dynamischen Verf. bestimmt, wobei folgende Werte erhalten wurden:

Campher				Borneol			
barometrisch		dynamisch		barometrisch		dynamisch	
t^0	mm	t^0	mm	t^0	mm	t^0	mm
78,6	7,09	78,1	6,83	77,9	2,16	78,0	2,30
96,8	16,15	95,1	15,88	96,8	6,55	95,2	6,67
111,0	33,00	110,9	33,00	110,0	15,00	110,5	15,70
131,0	75,00	131,1	75,20	131,0	40,92	130,2	40,4
157,0	181,5	156,0	185,4	156,0	115,16	158,4	127,2

Da die gleichen Drucken des Camphers und des Borneols entsprechenden absoluten Tempp. ein konstantes Verhältnis bilden, so gilt die von RAMSAY u. YOUNG für Fll. aufgestellte Regel auch für nahe verwandte feste Körper. Zur dynamischen Best. der Dampfdrucke der *festen Lsgg. aus Campher und Borneol* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 590; C. **1909**. II. 28) muß die Formel:

$$P_s = p_c + p_b = (w_c v_c + w_b v_b) P / (V + w_c v_c + w_b v_b)$$

angewendet werden, in welcher P_s der Druck der festen Lsg., p_c u. p_b die Partialdrucke von Campher und Borneol, w_c und w_b die entsprechenden Gewichte in der durch Luft fortgeführten Gesamtmenge W ($W = w_b + w_c$), v_c und v_b die spezifischen Volumina der Dämpfe, P der äußere Druck in mm und V das angewandte Luftvolumen sind. Diese Gleichung erfordert aber eine besondere (barometrische) Best. von P_s und enthält ferner nach der Auflösung nach w_c die in diesem Falle viel zu kleine Differenz $v_c - v_b$ im Nenner. Dagegen erhält man eine gute Annäherung, wenn man $v_c = v_b$ setzt, wobei man $P_s = W v_c P / (V + W v_c)$ erhält. Da die so und auch barometrisch bestimmten Dampfdrucke der festen Lsgg. untereinander übereinstimmen und der Mischungsregel folgen, so sind die DD. des Camphers und des Borneols bei diesen Tempp. und sehr wahrscheinlich auch die

Mol.-Geww. der festen Komponenten normal. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 429 bis 443. März. London. Univ. College.) FRANZ.

Erich Marx, *Über Veränderungen des Entladungspotentials der Glimmentladung bei Bestrahlung der Elektroden mit Röntgenstrahlen und ihre Abhängigkeit von einem außerhalb der Entladungsröhre vorhandenen Felde.* (Vgl. Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 627; Physikal. Ztschr. **9**. 731; Ann. der Physik [4] **28**. 153; C. **1909**. I. 250.) Eine elektrostatisch geschützte Entladungsröhre bestimmter Konstruktion, die mit einem Al-Fenster versehen ist, wird mit *Röntgenstrahlen* bestrahlt, und zwar so, daß, bei gleichem Potential von Fenster u. Kasten, erst das Fenster u. dann die Elektrode getroffen wird. In diesem Fall tritt eine Erhöhung des *Entladungspotentials* ein, wenn das Fenster Kathode, die Elektrode Anode ist, während eine Erniedrigung bei negativ angetroffener Elektrode erhalten wird. Wenn zwischen Schutzkasten und Al-Fenster ein elektrostatisches Feld besteht, können sich diese Verhältnisse umkehren. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 277—89. [Mai 1909.] Leipzig. Univ. Physik. Inst.) BUGGE.

Erich Stenger, *Photographie.* Bericht über Fortschritte. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 157—68. 15/4.) BLOCH.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte. II.* (Fortsetzung von S. 1097.) In der früher angegebenen Weise behandelt die zweite Mitteilung unsere bisherigen Kenntnisse über die Empfindlichkeit der photographischen Platte. Es wird alles zusammengestellt und zitiert, was über den Einfluß der Herstellungsart auf die Empfindlichkeit bekannt ist. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei nicht um chemische, sondern um physikalische Vorgänge. (Journ. of Physical Chem. **14**. 97—151. Februar. Cornell University.) SACKUR.

Alfred Coehn, *Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf.* (III.: S. 501.) Die Versuchsanordnung war folgende. Das aus zwei im selben Stromkreis befindlichen Knallgasvoltametern entwickelte Gas wurde nach dem Trocknen mit H_2SO_4 in zwei gleichen Eudiometern aufgefangen; der Gasstrom aus dem einen Voltameter passierte vorher den Innenraum der Quecksilberquarzlampe (vgl. S. 1104), wo er in einem ringförmigen Raum von 2,2 mm Weite, ca. 9,8 mm Radius und 250 mm Länge bestrahlt wurde. Vor der Zündung der Lampe sind die Gasmengen in beiden Eudiometern gleich. Bei brennender Lampe dagegen (Innenraum 150°), und einem Strom von 0,1 Amp. (1 ccm Knallgas pro Min.) erscheint in dem einen Eudiometer kein Gas, während sich im anderen (bei mehrstdg. Vers.) über 100 ccm Gas ansammeln. Trotz der erheblichen Geschwindigkeit steigert sich die Rk. bei 150° nicht zu einer Explosion des Gasgemisches. Arbeitet man mit 0,7 Amp. (7,3 ccm pro Min.), so bleiben bereits $^2/_3$ des Knallgases unverbunden. Messung der Reaktionsgeschwindigkeit u. Best. ihrer Abhängigkeit von der Temp. lassen sich mittels der Apparatur in einfacher Weise durchführen.

Auf Grund der früheren Verss. ist es als ausgeschlossen zu betrachten, daß das ultraviolette Licht am Knallgas lediglich eine katalytische Wrkg. ausübt. — Um die Zersetzung von Wasserdampf in H_2 u. O_2 durch ultraviolettes Licht nachzuweisen, schickte man einen langsamen Strom Dampf durch eine erhitzte Quarzcapillare in ein 2 cm weites u. 20 cm langes Quarzrohr (das sich im Innern der Lampe befand), und von da durch eine ebenfalls geheizte Capillare zu einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer. Das über dem kondensierten W. sich ansammelnde Gas wurde gemessen. Den Wasserdampf erzeugte man aus luftfreiem W.

in einem DEWARschen Gefäß mit Hilfe einer in ein Quarzrohr eingeschlossenen *elektrischen Heizvorrichtung* (die von Gebr. RUHSTRAT, Göttingen, geliefert wird). — Bereits nach $^1/_2$ Stde. waren 0,03—0,04 ccm Gas vorhanden, die sich bei der Explosion als Knallgas erwiesen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit, welche in 60 Min. 4,35 ccm W. lieferte, entwickelten sich 0,08 ccm Knallgas. Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit veranlaßte keine Steigerung des Verhältnisses von Knallgas zu W.; bei Beschleunigung dagegen (5,79 ccm W. in 60 Min.) erhielt man nur 0,05 ccm Gas. — Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich mit der Temp., die bei den Verss. 150° betrug; eine Änderung für die Lage des Gleichgewichts selbst ist nicht zu erwarten. — Der Zustand des bestrahlten Dampfes war der gleiche, wie er sich im thermischen Gleichgewicht bei ca. 1250° einstellen würde. — Die Zers. des Wasserdampfes durch Licht ist für die Meteorologie nicht ohne Interesse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 880—84. 9/4. [22/3.] Göttingen. Photochem. Abt. d. Inst. f. physik. Chemie.) JOST.

Fritz Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. VI. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.* II. Mitteilung. (I.: S. 500.) Mit Rücksicht auf Bemerkungen von GEBHARD (S. 1409) teilt Vf. einige Beobachtungen mit, die er gemeinsam mit **Saveanu** gemacht hat. Man beobachtet Gasabsorption bei der Bestrahlung der Lsgg. von *Chinin* in Ggw. von CO_2 und von *Uranin* in Ggw. von O_2 und Luft; bei langandauernder Bestrahlung, sowie im Dunkeln erfolgt wieder geringe Druckzunahme, und es ließ sich ein größerer Gasgehalt der Lsgg. konstatieren. Da bei der Bestrahlung der neutralen Uraninlsg. mit Luft sicher chemische Veränderungen stattfinden (Farbänderung), so war es möglich, daß auch die beobachteten physikalischen Erscheinungen eine chemische Ursache haben. Man analysierte deshalb die aus der Lsg. ausgekochten Gase; einige der Verss. sind tabellarisch zusammengestellt. Bei den bestrahlten Lsgg. überwiegt die CO_2-Menge beträchtlich, während für O_2 u. N_2 kein deutlicher Unterschied zu beobachten war. Es ist möglich, daß der beschleunigende Einfluß des Alkalis auf die Rk. im Licht teilweise mit einer Erniedrigung des Partialdruckes des CO_2 in Zusammenhang steht; SS. wirken dann im entgegengesetzten Sinne.

Die B. des CO_2 in den bestrahlten Lsgg. genügt zur chemischen Erklärung der beobachteten Druckvergrößerung in den Bestrahlungsgefäßen und der Ergebnisse in dem Differentialapp. Da der l. c. beobachtete physikalische Befund bei unzweifelhaft chemischen Vorgängen derselbe ist, so muß es noch als unentschieden hingestellt sein, ob er nicht auch bei den früheren Stickstoffverss. durch bisher übersehene Einflüsse vorgetäuscht ist. — Immerhin mehren sich täglich die experimentellen Stützen für die Grundlage der gemachten Annahme, daß durch die Wrkg. des Lichtes primär eine kolloidartige Lsg. entsteht, deren adsorbierende u. reaktionsbeschleunigende Eigenschaften bekannt sind. — Außer der Gasabsorption und CO_2-Bildung wurde bei den bestrahlten Uraninlsgg. eine oxydierende Wrkg. beobachtet, welche entweder durch ein Farbstoffperoxyd (GEBHARD) oder durch den lokal konz. Sauerstoff verursacht sein kann. — Bei der photochemischen Oxydation des Uranins durch den Luftsauerstoff, welche durch des Vfs. Annahme nicht in Abrede gestellt, sondern nur als sekundärer Prozeß aufgefaßt wird, treten also mehrere, leicht chemisch zu verfolgende Erscheinungen nebeneinander auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 951—55. 9/4. [24/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

Heinrich Willy Schmidt, *Beitrag zur Frage über den Durchgang der β-Strahlen durch Materie II.* (Vgl. S. 406.) Der wahre Absorptionskoeffizient α und der Reflexionskoeffizient β lassen sich leicht aus der Durchdringungsfähigkeit

$\frac{1}{\mu}$ und der maximalen reflektierten Strahlungsenergie p ableiten. α und β hängen von der Dichte D und dem Atomgewicht A der durchstrahlten Substanz nach den Formeln ab: $\alpha = c_1 \frac{D}{\sqrt[3]{A}}$; $\beta = c_2 AD$, wo c_1 und c_2 zwei universelle, nur von der Strahlenart abhängige Konstanten sind. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten u. gefundenen Werten von $\frac{\mu}{D}$ ist für fast alle Elemente sehr gut. Für zusammengesetzte Substanzen wird eine Mischungsregel abgeleitet, bei der $\frac{\mu}{D}$ und p ebenfalls nur vom At.-Gew. der das Molekül bildenden Elemente und von jenen universellen Konstanten c_1 u. c_2 abhängen. Da die Elemente mit kleinem At.-Gew. direkt schlecht zu untersuchen sind, erlaubt die Gleichung, ihre Eigenschaften aus dem Verhalten ihrer Verbb. abzuleiten. Der Vf. beschreibt einen App. zur Unters. von Fll., bei denen die veränderliche Schichtdicke auf etwa 0,01 mm genau bestimmbar ist. Als Strahlungsquelle dienen 3 mg eines UX-Präparates, die 500 g Urannitrat entsprechen. Mit dem App. werden zunächst nochmals die festen Elemente in dünnen, kleinen Scheibchen untersucht, weil die Kurven von der gewählten Versuchsanordnung stark abhängen. Die Kurven (Schichtdicke $\times$ D und log der durchgelassenen Strahlungsintensität) lassen sich gut durch die S. 406 wiedergegebene Formel darstellen. Für Elemente vom At.-Gew. 30—150 liegen die Abweichungen fast in den Versuchsfehlern, die untersuchten Fll. haben fast durchgängig eine diesen Grenzen entsprechende Durchlässigkeit. Untersucht werden *Wasser*, *Benzol*, *Hexamethylen*, *Hexan* (*Cyclohexan*), *Tetrachlorkohlenstoff*, *Chloroform*, *Methylenchlorid*, *Äthylenchlorid*, *Bromoform*, *Äthylenbromid*, *Methylenjodid* und *Quecksilber*. Nimmt man wie früher $\left(\frac{\mu}{D}\right)_a$ für Al zu 4,7 u. für Pb zu 7,9 an, so lassen sich die Kurven für die meisten genannten Fll. fast quantitativ berechnen. Bei Fll. mit kleinem D finden sich kleine Abweichungen. Die Wrkg. der Substitution H $\longrightarrow$ Cl $\longrightarrow$ Br $\longrightarrow$ J auf die Durchlässigkeit wird diskutiert.

Der Zusammenhang zwischen maximaler, reflektierter Strahlenenergie p (oder „Sekundärstrahlung") u. Konstitution ist noch wenig erforscht. Verss. von ALLEN (Phys. Rev. **29**. 177) werden diskutiert. Seine Zahlen stimmen, außer bei Körpern mit kleinem At.-Gew. oder Verbb., die solche Elemente enthalten, mit der Formel des Vfs. ziemlich gut. ALLEN hatte mit ziemlich inhomogenen β-Strahlen von $RaBr_2$ gearbeitet. Auch ALLENS Messungen an Fll. stimmen so weit mit den Formeln des Vfs. überein, daß sie als Beweis für deren Richtigkeit angesehen werden können.

Aus obigem folgt, daß für den Durchgang der β-Strahlen durch Materie alle besonderen Unterschiede der Materie verschwinden, u. nur das At.-Gew. und zwei der Strahlenart zukommende Konstanten von Bedeutung sind. (Physikal. Ztschr. **11**. 262—73. 1/4. [11/2.] Gießen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Joly und **Arnold L. Fletcher**, *Gefärbte Ringe* (vgl. S. 1098). Die eingehende Unters. einer großen Anzahl von *Mineralien*, welche die früher beschriebenen gefärbten Ringe enthalten, beseitigte alle Bedenken gegen die Hypothese ihres *radioaktiven Ursprungs*. Auf die Einzelheiten der Beobachtungen und der Berechnungen kann im Referat nicht eingegangen werden. Es ist erstaunlich, daß eine außerordentlich geringe Menge von Ra im Laufe geologischer Zeiten deutlich gefärbte Ringe erzeugen kann. Aus den Dimensionen der Ringe kann man berechnen, daß weniger als 10^{-17} g Ra hierzu ausreichend sind. Aus der Tatsache,

daß solche Färbungen nur in radioaktiven Mineralien beobachtet wurden, kann man folgern, daß die anderen seltenen und gewöhnlichen Elemente auch innerhalb ungeheuer großer Zeiträume keine merkliche Menge von α-Strahlen aussenden. (Philos. Magazine [6] **19**. 630—48. April.) SACKUR.

L. Décombe, *Über die Messung des Brechungsindex von Flüssigkeiten mittels des Mikroskopes.* Die im Original eingehend beschriebene Methode gründet sich auf die Methode von BREWSTER, ist aber genauer als diese. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 389—91. [14/2.*].) BUGGE.

Stanislaw Loria, *Optik des gesamten Spektrums.* Bericht über Fortschritte vom 1. April 1909 bis 1. Januar 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 149—56. 15/4.) BLOCH.

H. Redmayne Nettleton, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.* Fließt Quecksilber durch eine Röhre, so ist seine Geschwindigkeit durch die innere Reibung bedingt. Wenn Anfang u. Ende der Röhre sich auf verschiedenen Tempp. befinden, so hängt die Strömung auch von der Wärmeleitfähigkeit ab. Ebenso stehen auch die Tempp. an verschiedenen Punkten der Röhre mit der Wärmeleitfähigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit in Zusammenhang. Der Vf. entwickelt die Theorie, die für diese Erscheinungen gilt, im Anschluß an GRIFFITHS (Philos. Magazine November **1898**) und stellt auch einige Vorverss. an, die die qualitative Gültigkeit dieser Theorie demonstrieren. Endgültige Messungen sollen erst später angestellt werden. (Philos. Magazine [6] **19**. 587—96. April. Birkbeck-College). SACKUR.

J.-B. Fournier, *Über die Bestimmungsmethode der Temperatur von überhitztem Dampf.* Überhitzter *Wasserdampf* zeigt nicht an allen Punkten die gleiche Temp., sondern die Stellen an der Gefäßwand haben, je nach der dort stattfindenden Erwärmung, mehr oder weniger hohe Tempp. Der Vf. gibt Vorschriften über die Anbringung des Thermometers (besonders in Dampfkesseln von Maschinen), durch welche eine sichere Temperaturbest. ermöglicht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 521—24. [28/2.*].) BUGGE.

George K. Burgess, *Temperaturbestimmung beim Kupfer mittels optischer Pyrometer.* Vf. führte mit optischen Pyrometern (monochromatische Licht- und totale Strahlungsmethode) Verss. durch, um korrekte Beststt. der Temp. von fl. und festem Cu zu erhalten und die Beziehung zwischen der Temp. an der Oberfläche und derjenigen im Inneren einer größeren Kupfermasse festzustellen. Für letztere Beststt. wurde ein in ein hakenförmig gebogenes Porzellanrohr eingeschlossenes Thermoelement benutzt. Auf die genauere Versuchsanordnung und die notwendigen Kautelen kann im Auszug nicht eingegangen werden. Das Strahlungspyrometer FÉRYS befriedigte nicht. In Tabellen- und Diagrammform werden die beim Kupfer und beim Kupferoxyd erhaltenen und berechneten Resultate zusammengestellt. Zur Berechnung des Emissionsvermögens werden Gleichungen aufgestellt. (Bulletin of the Bureau of Standards **6**. 111—19. 17/6. 1909. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

C. W. Waidner und **G. K. Burgess**, *Messungen mit Platinwiderstandsthermometern bei hohen Temperaturen.* Mit einem nach CALLENDARS Formel bei 0, 100, 444,7° (Kp. des S) kalibrierten Widerstandsthermometer von reinem Metall erzielt man korrekte Temperaturbestst. zwischen 0 und 1100°. Je unreiner das Pt wird, desto mehr weichen die Beobachtungen von den wahren Werten ab. Man kann

jedoch auch bei unreinem Pt brauchbare Resultate erhalten, wenn man zum Kalibrieren noch einen 4. Punkt (E. von Ag) verwendet u. den Differenzkoeffizienten bei der CALLENDARschen Formel $\delta = a + bt$ schreibt. Dagegen ist die DICKSONsche Formel $(R + a)^2 = p(t + b)$ bei hohen Tempp. weder für das Pt-, noch für das Pd-Thermometer brauchbar. Das Pd-Thermometer liefert nur bis 600° denen des Pt entsprechende Werte. Thermoelemente von Pt, 90Pt—10Rh, 90Pt—10Ir, nach der Formel $\varepsilon = a + bt + ct^2$ bei 3 Punkten kalibriert, liefern zwischen 200 und 1100° Werte, welche von denen der Platinwiderstandsthermometer nur um höchstens 0,3 abweichen. Die letzteren Apparate erleiden durch Verwendung bei hohen Tempp. Veränderungen, welche ein häufiges Nachprüfen notwendig machen, besonders wenn sie vor ihrer Benutzung nicht mehrere Stunden über die festzustellende Temp. erhitzt werden, wenn das Metall nicht rein, und die Drahtstärke nicht hinreichend ist. Zur Verwendung beim Kalibrieren ist E. besser als F. Als Fixpunkte eignen sich Kp. von S (unter bestimmten, im Original nachzulesenden Bedingungen festgestellt), E. des Cu-Ag-Eutektikums (72Ag—28Cu) und der genaue eutektische Punkt von Cu-Cu-Oxydul. Die gesamten Beobachtungsresultate sind in einer großen Anzahl von Tabellen zusammengefaßt worden, aus denen hier nur folgende EE. wiedergegeben seien:

Sn	Cd	Pb	Zn	Sb	Al	Ag_3-Cu_2	Ag	Cu	Cu-Cu_2O
231,92	321,01	327,43	419,37	630,71	658	779,2	960,9	1083	1063,2.

(Bulletin of the Bureau of Standards **6**. 149—230. 26/6. 1909. Sep. d. Vff.) ETZOLD.

Wilhelm Ostwald, *Über Katalyse.* Auszug aus dem NOBEL-Vortrag. Kurzer Abriß der Geschichte der Disziplin. (Chem.-Ztg. **34**. 397—99. 16/4.) W. A. ROTH-Greifswald.

Julius Stieglitz, *Katalyse auf Grund von Arbeiten mit Iminoestern.* Vf. berichtet über das Ergebnis von Unterss., welche angestellt wurden, um Aufklärung darüber zu schaffen, wie ein katalytisches Agens in bestimmten Fällen wirkt, warum es wirkt, und welche Grenzen seinem Wirken gesetzt sind. Die großenteils theoretischen Erwägungen gehen aus von der Zers. des *Methyliminobenzoats*, $C_6H_5C(:NH)OCH_3$, in W. unter der beschleunigenden Wrkg. von HCl (vgl. Amer. Chem. Journ. **39**. 402; C. **1908**. I. 1518), und behandeln dann ganz allgemein die „Salzwirkung", hervorgerufen durch Chloride, Bromide, Nitrate, Sulfate etc. Eines der wichtigsten Ergebnisse ist, daß der beschleunigende oder katalytische Einfluß der S. sehr innig verbunden ist mit der Umbildung des positiven Ions einer schwachen Base in das einer stärkeren. Ferner wurde gefunden, daß die Verseifungsgeschwindigkeit um so größer ist, je schwächer die ursprüngliche Base ist. Auch ist die Verseifungsgeschwindigkeit unabhängig von der Ammoniakkonzentration. Weitere Ergebnisse und Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 221—31. Febr. 1910. [2/12. 15/9.* 1909.] Worcester. Mass. CLARK Univ.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

H. Pick, *Anorganische Experimentalchemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. August bis 31. Dezember 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 191—201. 15/4.) BLOCH.

F. M. Jaeger, *Studien über Tellur.* Teil I. *Über das gegenseitige Verhalten der Elemente Schwefel und Tellur.* Basisches *Tellurnitrat*, $Te_2O_3(OH)(NO_3)$, kry-

stallisiert aus HNO_3 in rhombischen Nadeln u. zeigt a : b : c = 0,59 : 1 : 0,607. — Aus Tellursäure durch Reduktion mit Hydrazinhydrat erhaltenes *Tellur* unterscheidet sich von dem aus salzsaurer Lsg. durch SO_2 niedergeschlagenen, gleichfalls amorphen Tellur durch eine dunklere Farbe. — Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Tellur in wechselnden Mengenverhältnissen in einer N-Atmosphäre und Ermittlung der Erstarrungspunkte dieser Gemische wurde festgestellt, daß Te und S keine Verbb. miteinander eingehen, sondern lediglich zwei Reihen von Mischkrystallen verschiedener Krystallform bilden; der eutektische Punkt liegt bei 106°. — Gegen Alkalisulfidlsgg. und Ammoniumsulfidlsgg. verhält sich Te ebenso wie S und Se; es bilden sich Salze komplexer Telluroschwefelwasserstoffsäuren von verschiedenem Typus. — Durch Ausfällen einer K-Telluritlsg. mit H_2S und Auflösen des resultierenden schwarzen Nd. in BaS-Lsg. wurde ein Salz von der Zus. $Ba_3S_7Te_2$ erhalten: gelbe, durchsichtige, trikline Krystalle, a : b : c = 1,6835 : 1 : 1,5515, α = 113° 7,5′, β = 124° 13′, γ = 77° 39′. — Die von DUMAS dem Tellur in der S-Gruppe zugewiesene Stellung als erstes Homologes des Selens ist durchaus gerechtfertigt. S, Se und Te bilden eine natürliche Triade von Elementen, die dichter beieinander stehen als jedes einzelne beim Sauerstoff. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 606—20. 9/2. [29/1.*] Groningen. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Adolf Sieverts und **Wilhelm Krumbhaar**, *Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen.* Vorläufige Mitteilung. Es wurde dieselbe Versuchsanordnung wie früher angewendet (vgl. S. 88). Man brachte das Gas mit dem erhitzten Metall in Berührung und bestimmte die absorbierte Menge auf volumetrischem Wege; als indifferentes Vergleichsgas diente N_2. Für Verss. mit festen Metallen bis 1100° verwendete man als Reaktionsgefäß einen Quarzkolben, der in einem Platindrahtwiderstandsofen erhitzt wurde. Fl. Metalle (bis 1300°) erhitzte man in glasierten Porzellanrohren im Röhrenofen. Höhere Hitzegrade wurden mit Hilfe eines *Silundum-Kurzschlußofens* erzielt; das Silundumrohr (von der chemisch-elektrischen Fabrik Prometheus, Frankfurt a. M.-Bockenheim) war 40 cm lang, Durchmesser 56 mm, Wandstärke 4 mm, und wurde mit Gleichstrom von 100—200 Amp. bei 12—20 Volt geheizt. Es wurde mit Tempp. bis 1650° gearbeitet. Als Gefäßmaterial oberhalb 1300° diente eine Bisquitmasse der Kgl. Sächsischen Porzellanmanufaktur in Meißen; die Rohre waren für H_2 bis 1650° genügend undurchlässig und ertrugen geringe Druckdifferenzen bis 1550°, Vakuum bis 1100°.

Gaslöslichkeiten in Metallen. *Stickstoff* wird nicht gelöst; *Aluminium* reagiert oberhalb 800°, *Eisen* oberhalb 1200° langsam mit N_2 (Nitridbildung). — *Kohlendioxyd* ist weder in festem, noch in fl. *Kupfer* l. — Desgleichen konnte (im Widerpruch mit zahlreichen Literaturangaben) eine Löslichkeit von *Kohlenoxyd* in Cu bis 1520° nicht festgestellt werden. Dagegen löst sich das Gas in festem und fl. *Nickel* und läßt sich aus dem fl. Metall leicht wieder abpumpen. Das *Kobalt*blech des Handels gibt oberhalb 1400° große Gasmengen ab. — *Sauerstoff* wird von fl. *Silber* gelöst, von *Gold* nicht. — *Schwefeldioxyd* ist in festem Cu nicht löslich, in fl. wächst die Löslichkeit mit der Temp. fast geradlinig (100 g Cu lösen bei 1123° 0,453, bei 1327° 0,705, bei 1500° 0,950 g SO_2). Beim Erstarren in SO_2 spratzt das Metall; erst beim Erhitzen im Vakuum wird alles Gas wieder abgegeben. Der Einfluß des Druckes wurde bei 5 Tempp. untersucht; z. B. lösen 100 g Cu von 1123° bei 999 mm Druck (p) 0,519 g SO_2 (m), bei 322 mm 0,296 g SO_2; dabei zeigt sich, daß stets der Quotient $\frac{\sqrt{p}}{m}$ nahezu konstant ist.

Wasserstoff ist unl. in Cd, Tl, Zn, Pb, Bi, Sn, Sb, Ag, Au. Von den H_2-lösenden Metallen wurden eingehend untersucht Cu, Ni, Fe und *Palladium*. Die Lös-

lichkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temp. sind tabellarisch und graphisch dargestellt; z. B. löst Cu bei 1327° 0,951 mg, Ni bei 1314° 1,408 mg, Fe bei 1350° 0,940° mg und Pd bei 1300° 6,18 mg H_2. Cu, Ni u. Fe zeigen ein gleichartiges Verhalten: Die Löslichkeit steigt fast geradlinig bis zum F. an, wo sie sprungweise wächst und dann wieder weiter zunimmt. Beim Pd bleibt die Löslichkeit bis zum F. (1541°) fast konstant sinkt u. beim F. fast bis auf die Hälfte. Läßt man Cu, Ni u. Fe in H_2 erkalten, so spratzen sie; das gelöste Gas wird aber erst beim Erhitzen im Vakuum wieder vollständig abgegeben. — Die Unterss. über den Einfluß des Druckes sind gleichfalls in Tabellen zusammengestellt; auch für festes Ni und Pd (bei höherer Temp.) ist $\frac{\sqrt{p}}{m}$ konstant; desgleichen für fl. Cu, Ni u. Fe.

Gaslöslichkeit in Legierungen. Zusatz von Au setzt die Löslichkeit von O_2 in geschmolzenem Ag herab; die Druckverss. zeigten auch hier die Konstanz von $\frac{\sqrt{p}}{m}$. — Bezüglich der Löslichkeit von H_2 in Cu-Legierungen lassen sich 3 Fälle unterscheiden: 1. die Löslichkeit wird durch Zusatz eines zweiten Metalles nicht merkbar beeinflußt (Ag); 2. die Löslichkeit wird herabgesetzt (Au, Sn, Al); 3. die Löslichkeit wird erhöht (Ni, Pt). Diese Verhältnisse sind im Original tabellarisch und graphisch veranschaulicht. — Die übrigen mit Cu legierten Metalle absorbieren keinen H_2. Offenbar wird die Art der Löslichkeitsbeeinflussung bestimmt durch die Konstitution der sich bildenden Legierung. Auch hier ist die Menge des von den fl. Legierungen aufgenommenen H_2 der Wurzel aus dem Druck proportional. — Die Anschauung, daß es sich bei der Okklusion von Gasen durch feste Metalle um Oberflächenwirkung handelt, ist nicht haltbar. Ni-Draht absorbiert ebenso viel H_2 wie Ni-Pulver (Frank Müller); ähnliches gilt für Pd-Draht u. scharf geglühtes Pd-Mohr. Jedenfalls tritt bei höherer Temperatur die Adsorption ganz zurück; die Diffusionsgeschwindigkeit des H_2 führt auch bei kleiner Oberfläche rasch zur Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 893—900. 9/4. [7/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) Jost.

Lecoq, *Über eine kolloidale Lösung von reinem, metalloidischem Arsen.* (Vgl. V. Auger, C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 718; C. **1907**. II. 2023.) Eine von Verunreinigungen freie, in neutralem und saurem Medium beständige, kolloidale Arsenlsg. läßt sich durch Elektrolyse einer Alkalilsg. mit einer Arsenanode oder durch elektrolytische Reduktion einer alkal. Lsg. von arseniger S. erhalten. — 1. Bei der Elektrolyse einer Alkalilsg. muß die Anode aus As bestehen, während die Kathode aus einem anderen Metall, z. B. Fe oder Pt, gefertigt sein kann. Man arbeitet mit etwa 1 Amp. und 80—100 Volt. Die Beständigkeit der As-Lsg. wird beträchtlich erhöht, wenn die Elektrolyse in Ggw. eines beständigen Kolloids, z. B. Gummi arabicum, vorgenommen wird. Die Größe des Korns scheint von der Konzentration der Lsg. an Alkali, von der Potentialdifferenz und der Entfernung der beiden Elektroden abzuhängen; stets sind aber die Körner von verschiedener Größe, und die kolloidale Lsg. scheidet nach der Neutralisation mit der Zeit einen Teil des Metalloids ab. Während der Elektrolyse bildet sich eine geringe Menge von As_2O_3. — 2. Die elektrolytische Reduktion liefert bedeutend beständigere Lsgg. von feinem, gleichmäßigem Korn. Man verwendet am besten als Anode ein Platinblech von 4—5 qcm und eine Hg-Kathode und elektrolysiert eine stark alkal. Lsg. von ganz reiner arseniger S. unter Kühlen mit einem Strom von 2—3 Amp. und 100 Volt in Ggw. von geringen Mengen Gummi oder Glycerin. Eine gewisse Menge der As_2O_3 entzieht sich der Reduktion; man entfernt dieselbe durch Dialyse.

Diese kolloidalen Arsenlsgg. sind tief rotbraun gefärbt. Die alkal. reagierenden

Lsgg. oxydieren sich sehr rasch an der Luft, die neutral oder sauer reagierenden sind dagegen beständig. In Ggw. von H_2O_2 und freiem Alkali tritt sofort Oxydation zu Arsenit ein, während durch $^1/_{10}$-n. Jodlsg. in Ggw. von Alkali Arseniat gebildet wird. Guajactinktur wird durch die kolloidale Arsenlsg. nicht oxydiert. Die etwas Gummi enthaltenden kolloidalen Arsenlsgg. werden durch konz. Alkalilaugen nicht, durch Salze und schwache SS. nur schwer gefällt, während auf Zusatz von überschüssiger konz. HCl in der Hitze sofort vollständige Ausfällung erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 700—2. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Über die Adsorption der arsenigen Säure durch Eisenhydroxyd.* Erwiderung auf die Bemerkungen von BILTZ (Journ. de Chim. physique **7**. 570; C. **1910**. I. 985), der die Annahme der Adsorption der vom Vf. gewählten Annahme des hydrolytischen Gleichgewichts vorzieht. (Journ. de Chim. physique **8**. 10—11. 28/2. [21/1.].) LÖB.

Alexander Findlay und **Henry Jermain Maude Creighton**, *Der Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser.* Teil I. *Löslichkeit von Kohlendioxyd und Stickoxydul.* Die früheren Verss. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 169; C. **1909**. I. 258) wurden auf Stickoxydul ausgedehnt und durch Messungen bei verschiedenen Drucken ergänzt. Hierzu wurde der verwendete App. mit einem Manometerrohr versehen. Die Stoffe, deren Einfluß auf die Löslichkeit des CO_2 und N_2O untersucht wurde, können in Emulsoide (Eisenhydroxyd, Gelatine, Stärke, Glykogen, Eiereiweiß, Serumeiweiß, Kieselsäure) und Suspensoide (Arsentrisulfid, Kohle, Kieselerde) eingeteilt werden; Dextrin scheint zwischen beiden Gruppen zu stehen. Vergleichsweise wurden Lsgg. von Anilin und KCl herangezogen. Unter gewöhnlichem Druck erhöhen Kieselsäure und ebenso Kohle und Kieselerde die Löslichkeit beider Gase; Eisenhydroxyd und Gelatine erhöhen die Löslichkeit des CO_2, vermindern aber die Löslichkeit des N_2O; As_2S_3 ist praktisch ohne Einfluß; die anderen Stoffe setzen die Löslichkeit beider Gase herab. Es ist nun nicht leicht, aus diesen Beobachtungen bestimmte Schlüsse bezüglich der Ursachen der Erscheinungen zu ziehen, weil die Löslichkeiten vom Druck abhängen, und zwar so, daß zum Teil durch Druckänderungen entgegengesetzte Verhältnisse herbeigeführt werden, und weil die Löslichkeitskurven für Lsgg. verschiedener Konzentration nicht parallel sind. Nimmt man an, daß $Fe(OH)_3$ und Gelatine CO_2 chemisch binden, wofür die Ähnlichkeit der Kurve mit der der Anilinlsg. spricht, so müßte man aus demselben Grunde auch eine chemische Wrkg. der Kieselsäure annehmen. Die Suspensionen von Kohle und Kieselerde wirken durch Adsorption, neben welcher Absorption auftreten kann. Die durch Emulsoide bewirkte Abnahme der Löslichkeit könnte durch Hydratbildung erklärt werden. Wenn aber die Löslichkeit-Druckkurven deutliche Minima aufweisen, was in den meisten Fällen eintritt, dann müssen mindestens zwei Effekte vorliegen, die durch Druckänderungen im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden. Als mit dem Drucke wachsend kommt Adsorption im allgemeinsten Sinne in Betracht; der entgegenwirkende Faktor könnte Löslichkeit in der kolloiden Phase sein, die, abweichend vom HENRYschen Gesetz, weniger schnell als der Druck wachsen würde, und daher von einer Polymerisation des Gases begleitet sein müßte. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 536—61. März. Birmingham. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Grinell Jones, *Das Atomgewicht des Wasserstoffs.* Vf. hat zum Vergleich mit den Resultaten der chemischen Methoden zur *Bestimmung des Atomgewichts des H* die Daten der physikalisch-chemischen Methoden z. T. neu berechnet. Er gibt an:

Mittel der chemischen Methoden (NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 7; C. **1908**. I. 923)		1,00775
LEDUC und SACERDOTE	Berechnet nach	1,00775
RAYLEIGH	BERTHELOTS	1,00775
JACQUEROD und SCHEUER	Methode der	1,00777
BERTHELOT	Grenzdichten	1,00773
Mittel		1,00775
GUYE (DEWAR)	Methode der	1,00765
GUYE (OLSZEWSKI)	kritischen	1,0078
BERTHELOT (WROBLEWSKI, OLSZEWSKI)	Konstanten	1,0076
LEDUC (Methode der Mol.-Vol.)		1,00765.

In allen Fällen sind die Werte der D.D. von MORLEY (Smithsonian Contributions to Knowledge, 1895) benutzt. Die gute Übereinstimmung der physikalisch-chemisch erhaltenen Werte mit den chemischen ist als Bestätigung der Resultate von NOYES (l. c.) anzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 513—17. April. [2/2.] Urbana, Ill.) PINNER.

A. P. Chattock und **A. M. Tyndall**, *Über den Druck des elektrischen Windes in Wasserstoff, der Spuren von Sauerstoff enthält.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **16**. 24; C. **1908**. II. 749.) Nach früheren Verss. wird die Spitzenentladung in Wasserstoff modifiziert, wenn man an Stelle des lufthaltigen Wasserstoffs ganz reinen Wasserstoff verwendet. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung studieren die Vff. den sogenannten elektrischen Wind, der bei der Entladung an einer feinen Spitze erzeugt wird. Der Druck dieses Windes konnte an einem sehr empfindlichen Differential-Flüssigkeitsmanometer bestimmt werden. Es ergab sich, daß bei Entfernung des letzten Prozents Sauerstoff aus dem Wasserstoff der Druck des elektrischen Windes stark abfällt, falls die Entladung von einer negativen Spitze ausgeht. Die Ursache ist wahrscheinlich in der Entladung positiver Elektrizität an der gegenüberstehenden Platte zu sehen. Gleichzeitig tritt ein schwaches Glimmlicht an der Platte auf. Die Entladung an einer positiven Spitze in Wasserstoff ist unabhängig von einer Beimengung von Sauerstoff bis zu 3,7% dieses Gases. (Philos. Magazine [6] **19**. 449—460. April. SACKUR.

R. Pohl und **P. Pringsheim**, *Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle als Funktion der Wellenlänge.* Die einander scheinbar widersprechenden Angaben von HALLWACHS (Ann. der Physik [4] **30**. 593; C. **1909**. II. 2124) und ELSTER und GEITEL (1894) über die Empfindlichkeit des Kaliums gegen Licht von verschiedenen Wellenlängen lassen sich doch miteinander vereinigen. Der Einfluß des Einfallswinkels und des Azimuts ist früher nicht genügend berücksichtigt worden. — Um den Einfluß der Wellenlänge auf den Photostrom genau darzustellen, muß man, wie die Vff., mit spektral zerlegtem Licht und dem gleichen Einfallswinkel arbeiten (Beschreibung des App. s. im Original). Das Verhältnis der lichtelektrischen Empfindlichkeit der K-Na-Legierung, wenn das Licht parallel, und wenn es senkrecht zur Einfallsebene schwingt, hat ein deutliches Maximum, und zwar kommt das Maximum der erstgenannten Empfindlichkeit zu, während die letztgenannte mit abnehmender Wellenlänge stetig wächst. Der Einfallswinkel bei den Messungen beträgt 60°. Die schon von ELSTER und GEITEL beobachteten Maxima der Lichtempfindlichkeit werden also bestätigt. Die Kurve entspricht genau einer Resonanzkurve. Bei senkrechter Incidenz ergibt die K-Na-Legierung einen ständigen Anstieg der Empfindlichkeit mit abnehmender Wellenlänge. Ähn-

liches hat HALLWACHS an K gefunden. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 215—28. 15/3. [18/2.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Elster und **H. Geitel**, *Über gefärbte Hydride der Alkalimetalle und ihre photoelektrische Empfindlichkeit.* Bei Verss. über die Lichtempfindlichkeit von Alkalimetallen, speziell der K-Na-Legierung, haben die Vff. beobachtet, daß nicht ganz blanke Oberflächen mitunter am empfindlichsten sind. Eine Aufnahme von Anodenmaterial ist nicht der Grund dafür; eher kommt die B. von Hydriden in Frage, die sicher unter der Vermittlung des Glimmstromes durch Rk. des Alkalimetalles mit den unvermeidbaren Wasserstoffspuren entstehen. — Die Vff. stellen die *Hydride von Kalium, Natrium, Rubidium und Caesium dar.* Die reinen, in eine evakuierte Glaskugel destillierten Metalle werden mit reinem Wasserstoff (aus Pd entwickelt) von ca. $^1/_5$ Atmosphäre erhitzt. Das Cs ist sehr schwer rein zu erhalten. Alle vier Hydride sind weiß und krystallinisch, die des K und Rb zeigen die Krystallisation am deutlichsten. Im sichtbaren Gebiet besitzt keines der Hydride eine photoelektrische Empfindlichkeit. Durch Einw. von Kathodenstrahlen bildet sich auf den Hydriden, wie bei festen Salzen, besonders Chloriden, eine Färbung (bei K blauviolett, ebenso, doch blasser bei Rb, bei Cs grünlich, bei Na bräunlichgelb). In allen Fällen wächst der Wasserstoffdruck, es hat sich also wie bei Salzen unter dem *Einfluß der Kathodenstrahlen freies Metall* gebildet durch *Dissoziation der Hydride.* Diese festen Lsgg. der Alkalimetalle in ihren Hydriden sind im sichtbaren Gebiet stark photoelektrisch empfindlich. Zu demselben empfindlichen Gemisch kann man auch durch unvollständige Hydrierung kommen. Bei Einleiten eines Glimmstromes treten dieselben Farben, nur intensiver, auf. Die photoelektrische Empfindlichkeit steigt nach dem Auftreten der Färbung auf das 3- bis 4-fache. Mit Stickstoff wird nie eine deutliche Färbung u. Sensibilisierung erhalten. (Physikal. Ztschr. **11**. 257—62. 1/4. [7/3.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Henriot, *Über die von den Salzen der Metalle der Kaliumgruppe ausgesandten Strahlen.* Der Vf. beschreibt ausführlicher die bereits C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 30; C. **1909**. II. 898 mitgeteilten Verss. über die *Strahlen* aus *Kaliumsalzen.* Er kommt zu dem Schluß, daß das *Kalium β-Strahlen* aussendet. Analoge Resultate ergab die Unters. von *Rubidiumsalzen.* Die Gesamtstrahlung des Rubidiumsulfats ist ca. zweimal so stark wie die des K_2SO_4. Caesiumsalze senden keine Strahlen aus. Dies erscheint, trotz der großen Verwandtschaft von Rb und Cs, nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß das dem Ra in chemischer Beziehung so nahe stehende Barium inaktiv ist oder höchstens eine Strahlung aussendet, die geringer sein muß als 2% der Kaliumstrahlung. Natrium, Lithium, Thallium u. eine Anzahl anderer untersuchter Elemente zeigten keine Aktivität. (Le Radium **7**. 40—48. Februar. [2/2.] Paris. Lab. de Phys. de l'Ecole Norm. Sup.) BUGGE.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Alkalinitraten auf unlösliche Carbonate.* Erhitzt man eine wss. Lsg. von Kaliumnitrat mit $BaCO_3$, so findet Umsetzung in geringem Maße statt, wogegen mit $SrCO_3$ keine Rk. nachweisbar ist. Natriumnitrat reagiert in wss. Lsg. schwach, aber deutlich mit $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, $PbCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, nicht aber mit $NiCO_3$ oder $CoCO_3$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**. 31—32. 15/3. [8/1.*] Montpellier.) HENLE.

Alexander Charles Cumming, *Die Isolierung stabiler Salzhydrate, mit besonderer Berücksichtigung der stabilen Hydrate des Natriumcarbonats.* Nach Verss. von ANDREAE (Ztschr. f. physik. Ch. **7**. 241) ist zu erwarten, daß eine kleine Menge

einer angefeuchteten Substanz beim Stehen über der wasserfreien Substanz in das niedrigste der bei der Versuchstemp. beständigen Hydrate übergeht, wenn diese Temp. nicht zufällig ein Umwandlungspunkt ist. Das so erhaltene Hydrat kann dann in gleicher Weise als Trockenmittel zur Gewinnung des nächst höheren Hydrates dienen. Die Umkehrung des Verf. besteht darin, daß die wasserfreie Substanz beim Stehen über dem höchsten Hydrat in das nächst niedere Hydrat übergeht. In dieser Weise kann gezeigt werden, daß das *Natriumcarbonat* bei gewöhnlicher Temp. nur die drei Hydrate mit 1,7 und $10H_2O$ bildet (vgl. hierzu KETNER, Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 645; C. **1902**. I. 844). Die im allgemeinen sehr geringe Möglichkeit des Ausbleibens der B. eines Hydrats kann eintreten, wenn bei Hydratisierungsverss. mit einer gesättigten Lsg. zur Gewinnung des höchsten Hydrates eine gesättigte Lsg. auftritt. Bei anderen Salzen wurden so langsame Umwandlungsgeschwinigkeiten beobachtet, daß sich das Verf. für die systematische Unters. der Hydrate eines Salzes als zu langwierig erweisen dürfte; dagegen wird man es zum Nachweis der Existenz eines bestimmten Hydrats oder Alkoholats und zu dessen Reindarstellung gut gebrauchen können. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 593—603. März. Edinburgh. Univ. Chem. Departement.) FRANZ.

C. James, *Thulium.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat 250 g *Thuliumbromat* (aus 200 kg Euxenit etc.) untersucht. Thuliumbromat ist leichter l. als das Erbium-, weniger l. als das Ytterbiumsalz. Es hat eine bläulichgrüne Farbe, die bei Zusatz geringer Mengen Erbiumsalz durch gelbgrün, gelb, farblos in die Rotfärbung des Erbiumsalzes übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 517—18. April. [15/2.] Durham, N. H. New Hampshire College.] PINNER.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über das Flammenspektrum des Eisens bei hoher Temperatur.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 859; C. **1908**. I. 1967.) Die Vff. vervollständigen ihre früheren Veröffentlichungen über das Flammenspektrum des Eisens in verschiedenen Flammen durch Mitteilung von Beobachtungen über das Fe-Spektrum in der Sauerstoff-Acetylenflamme. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Unters. des Ca-Spektrums (vgl. S. 802). Der Konus der Flamme sendet kein charakteristisches Spektrum aus und gibt nur die stärksten der Linien, die sich in der Flamme finden. Vergleicht man die Fe-Spektren in verschiedenen Flammen mit dem der Sauerstoff-Acetylenflamme, so findet man, daß das letztere fast identisch mit dem der Sauerstoff-Wasserstoffflamme ist. Die Intensität aller Linien nimmt allerdings durch die Anwendung des Acetylens bedeutend zu. Auf einige Sonderheiten des Spektrums wird im Original ausführlicher eingegangen. Die Resultate decken sich mit denen von KING, der das Fe-Spektrum bei der Temp. des elektrischen Ofens aufgenommen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 329—32. [7/2.*].) BUGGE.

W. Manchot und **F. Huttner**, *Über die Ferroverbindungen des Stickoxyds.* (Zweite Mitteilung.) Wie MANCHOT und ZECEHNTMAYER (LIEBIGS Ann. **350**. 368; C. **1907**. I. 608) gefunden haben, beruht das Stickoxydbindungsvermögen von Ferroverbb. auf der B. einer dissoziablen Verb., die auf ein Atom Fe ein Molekül NO enthält. Die Vff. untersuchen jetzt, ob dieser Grenzwert der NO-Bindung unter besonderen Verhältnissen, welche Komplexbildung begünstigen, nicht dennoch überschritten werden kann, so z. B. in konz. H_2SO_4 oder bei Ggw. gewisser Stoffe. Diese Frage ist für das Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs (vgl. S. 546) von Interesse. Außerdem bringen diese Verss. eine Aufklärung der schon seit 1835 bekannten Farbrk. von DESBASSINS DE RICHEMONT, die beim Zusammentreffen einer Lsg. von $FeSO_4$ in konz. H_2SO_4 mit NO eintritt.

Ferrosulfat nimmt, in verd. H_2SO_4 gel., weniger NO auf als in reinem W. Verstärkt man jedoch die Konzentration der H_2SO_4, so nimmt die pro Mol. $FeSO_4$ gebundene NO-Menge wieder zu und hat bei 6,67 Mol. im l das Bindungsvermögen der wss. Lsg. bereits überholt (s. Tabelle u. Kurve im Original.) Zugleich beginnt die bis dahin dunkelbraune Farbe der Lsg. nach Rot hin umzuschlagen. Bei 82% H_2SO_4 ist die Farbe kirschrot, und die NO-Menge beträgt 1 Mol. auf 1 Mol. $FeSO_4$. Dieser Wert nimmt weder bei weiterer Verstärkung der H_2SO_4, noch bei Verminderung der Fe-Konzentration oder Druckverstärkung weiter zu. Die rote Verb. ist weniger dissoziiert als die in der braunen wss. Lsg. vorhandene. Die Wrkg. von Salzsäure ist der von H_2SO_4 analog. Bei 34% HCl ist der Grenzwert von 1 Mol. NO erreicht, indem die Farbe der Lsg. allmählich dunkelgrün geworden ist. Die Salzsäure wirkt also hier gerade umgekehrt, wie bei der CO-Verb. des Kupferchlorürs, die durch HCl zers. wird. Von anderen Stoffen wurden noch Phosphorsäure, $CaCl_2$, Salmiak, Anilinchlorhydrat, Rohrzucker, Gelatine, Leim, Hühnereiweiß und Ochsenblutserum geprüft, aber alle diese bewirkten nur Erniedrigung der NO-Bindung. Schließlich wurden noch Verss. mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln gemacht, aber niemals wird vom Ferrosalz mehr als 1 Molekül NO gebunden. Ein Gasbindungsvermögen von dem Betrage, wie es das Fe im Blutfarbstoff besitzt, konnte vom Eisenoxydul niemals erzielt werden.

Setzt man der konz., wss. Lsg. von Ferrosulfatstickoxyd A. zu, so fällt eine krystallisierte, schwarzbraune Substanz aus. Es ist eine *Verb.* $2\,FeSO_4, NO, 13\,H_2O$. Die Vff. nehmen an, daß in ihr $FeSO_4$, NO zusammenkrystallisiert mit 1 Vol. $FeSO_4$ vorliegt. Braune, viereckige Tafeln. Zers. sich in größeren Mengen ziemlich rasch, langsamer in dünnen Schichten. L. in H_2O mit dunkelbrauner Farbe. H_2SO_4 gibt rote, konz. HCl grüne Färbung. NaOH gibt einen dunklen, NO-haltigen Nd. Wenn man die rote, schwefelsaure Lsg. (s. oben) so herstellt, daß man eine NO-gesättigte Lsg. von 10 g $FeSO_4$ in 20 ccm W. unter Eiskühlung und in einer NO-Atmosphäre in 100 ccm H_2SO_4 (97,6%) eintropft, so scheiden sich allmählich rote Krystalle ab. Sie stellen eine *Verb.* $FeSO_4, NO$ dar. Rote Blättchen, die sich schnell zers. Die Konstitution der braunen Verb. ist wahrscheinlich ON—Fe=SO_4. Die anders gefärbten Verbb., die in H_2SO_4, HCl etc. auftreten, sind dagegen wahrscheinlich einfache Anlagerungsprodd. von NO an das unveränderte $FeSO_4$- oder $FeCl_2$-Molekül. Die Vff. beschreiben schließlich noch, wie man die B. der hier behandelten Verbb. leicht demonstrieren kann.

Die schon erwähnte Salpetersäurerk. ist in der jetzt allgemein gebräuchlichen Form der Überschichtungsprobe besonders empfindlich, weil die Reduktion der Salpetersäure in Ggw. von konz. H_2SO_4 sehr viel schneller von statten geht, als in verd. Dazu kommt noch, daß sich event. auch die NO-Verb. des Ferrisulfats (s. folgendes Ref.) bilden kann. Im Prinzip ist es hiernach nicht zweckmäßig, das Nitrat in der Ferrosulfatlsg. zu lösen oder gel. zuzusetzen. Richtig ist es, das Nitrat in festem Zustand oder in sehr wenig W. gel. über die H_2SO_4 zu geben u. dann mit Fe-Lsg. zu überschichten oder nach der Überschichtung die feste Substanz einzutragen. Der Hauptvorteil der Schichtprobe liegt darin, daß sie es ermöglicht, konz. S. u. einen großen Überschuß von $FeSO_4$ gleichzeitig anzuwenden. (Liebigs Ann. **372**. 153—78. 13/4. [11/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

Posner.

W. Manchot, *Über die Verbindungen des Stickoxyds mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff.* (Vgl. S. 189 und 546.) Trägt man Ferrisulfat innerhalb einer NO-Atmosphäre in konz. H_2SO_4 ein, so geht es allmählich unter NO-Absorption in Lsg., indem zuerst rötliche, dann intensiv schwarzrote Färbung auftritt. Hierbei werden glatt 2 Mol. NO pro Atom Eisen aufgenommen. Eine Reduktion von Ferri-

sulfat zu Ferrosulfat tritt dabei nicht auf. Von W. wird die rote Ferrilsg. unter Entweichen von NO völlig entfärbt, auch werden wss. oder verd. schwefelsaure Lsgg. von Ferrisulfat nicht durch NO gefärbt, während bei 90,6—97,6%ig. H_2SO_4 glatt 2 Mol. NO aufgenommen werden. Die in der Lsg. enthaltene NO-Verb. ist dissoziierbar. Beim Stehen an der Luft oder beim Durchleiten von Wasserstoff entfärbt sich die Lsg., und Ferrisulfat fällt aus. Es wird dann gezeigt, daß unter den verschiedensten Bedingungen der Betrag von 2 Molekülen NO auf 1 Atom Fe den Grenzwert der Stickoxydbindung darstellt. Die *Verb.* hat demnach die Zus. $Fe_2(SO_4)_3, 4NO$. Diese Verb. konnte auch als krystallinischer Nd., vermengt mit viel Ferrisulfat, erhalten werden. Die Rotfärbung von roher, NO-haltiger H_2SO_4 im Bleikammerprozeß kann danach sowohl von Ferro-, als auch von Ferrisalz verursacht sein. In konz. Salzsäure gel. Ferrisalz absorbiert im Gegensatz zum Oxydul kein NO. Dagegen absorbiert $FeCl_3$ in A., Amylalkohol oder Aceton NO. Dabei tritt aber B. von Ferrosalz ein. Wahrscheinlich lagern sich zunächst NO, $FeCl_3$ und organische Substanz aneinander, und sekundär wirkt das NO als Oxydationsmittel und das Ferrisalz als Sauerstoffüberträger.

Das quantitative Resultat der vorstehenden Verss. steht in auffallender Beziehung zu dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs (S. 189 u. 546). Da Eisenoxydulsalze niemals mehr als ein Mol. NO pro Atom Fe binden, der Blutfarbstoff aber, ebenso wie die Eisenoxydsalze, zwei Mol. NO, so ergibt sich, daß der Blutfarbstoff eine Ferriverbindung ist. (LIEBIGS Ann. **372**. 179—86. 13/4. [11/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Alfred Tingle, *Die Einwirkung von Koks auf Lösungen von Ferrichlorid* (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 461; C. **1909**. I. 1689). Eisenchloridlsgg. wurden mit Koks behandelt, der zur Entfernung aller S-Verbb. mehrere Tage der Einw. von HCl und Königswasser ausgesetzt worden war. Solcher Koks hielt kein Fe zurück (doch fand teilweise Reduktion statt). Es bestätigt sich also die Vermutung des Vfs. (l. c.), daß nur die S-Verbb. im Koks auf das Fe wirken. $CuCl_2$ reagierte nicht mit dem Koks. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 540—41. April. Tientsin, China. Lab. of the Chinese Imperial Pei Yang Mint.) PINNER.

J. L. Crenshaw, *Die Reduktion von Zink durch Quecksilber und die elektromotorische Kraft von Zinkamalgamen.* Im Anschluß an die Arbeit von HULETT u. DELURY (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1805; C. **1909**. I. 630) führt Vf. die entsprechenden Verss. mit Zink aus. Bei Abschluß von Sauerstoff konnte gezeigt werden, daß die EMK. von verdünnten Zinkamalgamen in einem Konzentrationsbereich von 2 g Zink auf 1000 g Hg bis 1 g Zink auf 10000000 g Hg genau der NERNSTschen Formel und daher den Gasgesetzen gehorcht. Bei noch verdünnteren Amalgamen ließen sich genauere Messungen nicht anstellen, vielmehr sank die EMK. des Amalgams rasch, so daß man auf den Eintritt einer Reaktion

$$Zn + Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Zn^{\cdot\cdot} + 2Hg$$

schließen kann. — Das bei 25° gesättigte *Zinkamalgam* enthält 2,2199 g Zn in 100 g Hg. Die Dichte der Zinkamalgame beträgt bei 25° = 13,5340—0,0859 p, wenn p = g Zn in 100 g H bedeutet. (Journ. of. Physical Chem. **14**. 158—83. Februar 1910. [Dezember 1909.] Princeton.) SACKUR.

G. Wyroubow, *Über das Selenat des Thoriums.* (Vgl. S. 508.) Nachweis, daß die Verb. nicht 8, sondern $9H_2O$ hat im Gegensatz zu MANUELLI u. CINGOLANI. (Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 371—72. 5/4. Paris.) ETZOLD.

C. Doelter, *Färbungen, die unter dem Einflusse der Strahlung des Radiums erhalten werden.* Die Arbeit faßt die letzten Publikationen über diesen Gegenstand zusammen (vgl. Monatshefte f. Chemie **30**. 179; C. **1909**. I. 1497). (Le Radium **7**. 58—59. Febr. [20/1.] Wien. Mineralog. Lab. d. Univ.) BUGGE.

Robert Whytlaw Gray und **Sir William Ramsay**, *Einige physikalische Eigenschaften der Radiumemanation.* (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 116—27. — C. **1909**. II. 1625.) BUGGE.

Frau P. Curie, *Über die Messung der Konstante der Radiumemanation.* Für T, die Zeit, in der die *Radiumemanation* auf die Hälfte zerfallen ist, sind von den verschiedenen Autoren (CURIE, RUTHERFORD u. SODDY, BUMSTEAD u. WHEELER SACKUR, RÜMELIN) Werte erhalten worden, die um einige Prozent untereinander differieren. Die Verfasserin hat daher eine Neubestimmung dieser Konstante ausgeführt; der von ihr erhaltene Wert ist $T = 3{,}85$ Tage ($\lambda = 0{,}00751 \frac{1}{\text{Stde.}}$). Die Methode und Versuchsanordnung kann hier nur kurz berührt werden. 1. Methode der äußeren Elektroden. Die Emanation befindet sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die im Innern eines dünnwandigen Aluminiumrohrs steht. Das letztere bildet die Elektrode eines Kondensators und ist mit einer Batterie kleiner Akkumulatoren verbunden. Die andere, äußere, Kondensatorelektrode ist mit dem Elektrometer verbunden. Man mißt den Sättigungsstrom in der Ionisationskammer, die das mit Emanation gefüllte Rohr umgibt. 2. Methode der inneren Elektroden. Hierbei wird die Ionisation gemessen, die im Innern eines Rezipienten durch die darin enthaltene Emanation erzeugt wird. (Le Radium **7**. 33—38. Febr. [14/2.] Paris. Fac. des Sciences.) BUGGE.

Guilleminot, *Über den Radiochroismus der organischen Körper gegenüber den α-, β- und γ-Strahlen des Radiums und gegenüber den X-Strahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 652; C. **1909**. I. 1496.) Bei der Einw. der *X-Strahlen* auf organische *Gewebe* sind die erzeugten biochemischen Effekte eine Funktion der pro Einheit der Dicke oder Masse absorbierten „Strahlungsmengen". Der Vf. dehnt die für die X-Strahlen gültigen Absorptionsgesetze auf die *α-, β- u. γ-Strahlen* des *Radiums* aus. Er beschreibt ferner eine Methode zur Best. des Absorptionsvermögens der Stoffe für diese Strahlen, die auf der Fluorescenz eines Bariumplatincyanürschirmes unter dem Einfluß der Radiumstrahlen basiert, und gibt die experimentellen Resultate seiner Messungen für *Aluminium* und *Paraffin*. Das in bezug auf absorbierende Fähigkeit den organischen Geweben am nächsten kommende Paraffin besitzt, verglichen mit dem Aluminium, ein bedeutend höheres Absorptionsvermögen für die α- und β-Strahlen. Die „Absorptionszahl" ist für die ersten durchsetzten Schichten sehr bedeutend, was die relativ starke Wrkg. der Ra-Strahlen auf die obere Epidermis erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 332—35. [7/2.*].) BUGGE.

W. A. Borodowsky, *Absorption von β-Strahlen des Radiums durch Lösungen und Flüssigkeiten.* Zur Unters. diente 0,52 mg *Radiumbromid*, dessen α-Strahlen durch Glimmer abgefangen wurden. Die β-Strahlen traten durch eine cylindrische, in einem dünnen Glasgefäß befindliche Schicht der zu untersuchenden Fl. in ein Elektroskop. Das Absorptionsvermögen wurde mit dem von Al als Normalsubsanz verglichen. Zahlreiche mit möglichster Sorgfalt angestellte Verss. mit wss. Lsgg. zeigten, daß das Absorptionsvermögen von gelösten Stoffen unabhängig von ihrem chemischen und physikalischen Zustand ist, indem z. B. die Absorption in zwei

aufeinander folgenden Schichten von *Schwefelsäure* u. W. ebenso groß ist wie nach Vermischung beider Schichten. Ganz allgemein erwies sich die Absorption als proportional der Stoffmenge, durch die die Strahlen hindurchgehen. Bei festen Salzen besteht einfache Proportionalität mit der Menge des vorhandenen Salzes, Lsgg. folgen dem gleichen Gesetz wie feste Stoffe. Verss. mit *Graphit*, *Holzkohle*, *Brom*, *Schwefel*, ferner mit *Schwefelkohlenstoff* und *Tetrabromkohlenstoff* beweisen, daß die Absorption von Verbb. ebenfalls einem additiven Gesetz folgt. (Philos. Magazine [6] **19**. 605—19. April. [Januar.] Manchester.) SACKUR.

Frau P. Curie und **A. Debierne**, *Über das Polonium*. Die Vff. haben, von einigen Tonnen Pechblenderückständen ausgehend, *Polonium* in sehr konz. Zustand dargestellt. Das Mineral wurde zunächst mit einer w. Lsg. von ziemlich konz. HCl behandelt, wodurch das Polonium gel. wird, während das Ra ungel. bleibt. Die weitere Aufarbeitung geschah in einer Fabrik und lieferte ca. 200 g einer aktiven Substanz, die im Mittel 3500 mal aktiver war als die des Urans und neben dem Polonium hauptsächlich Cu, Bi, U, Pb und As enthielt. Um hieraus das Polonium zu gewinnen, wurde die salzsaure Lsg. zur Entfernung des Cu mit NH_3 gefällt; die Hydrate wurden, um das Pb zu lösen, mit Sodalsg. gekocht und dann, zur Lsg. des U, mit w. Ammoniumcarbonat behandelt. Die schließlich resultierenden unl. Carbonate wurden in HCl gel.; die Lsg. wurde mit Zinnchlorid behandelt. Der so erhaltene Niederschlag (ca. 1 g) wurde wieder in HCl gel., die Lsg. mit H_2S behandelt, der Niederschlag der Sulfide mit Schwefelnatrium gewaschen, wieder gel. u. die Lsg. mit $SnCl_2$ gefällt; der Niederschlag wog einige mg. Die Spektralanalyse dieses Prod. ließ die Ggw. von Hg, Ag, Sn, Au, Pd, Rh, Pt, Zn, Ba, Ca, Al erkennen, von denen einige Elemente wohl aus den benutzten Gefäßen stammen dürften. Für die letzte Konzentrierung erwiesen sich folgende Rkk. als geeignet: Fällung als Sulfid in saurer oder alkal. Lsg. und Fällung mit Zinnchlorid; auch durch Elektrolyse läßt sich das Polonium leicht abscheiden. Nach zahlreichen Behandlungsweisen des aktiven Stoffes erhielt man die Aktivität konz. auf 2 mg Materie.

Ein bekannter und sehr kleiner Teil der Lsg. wurde auf einem Glasplättchen verdampft und der Sättigungsstrom dieser aktiven Substanz bestimmt. Daraus kann, wenn man verschiedene andere radioaktive Konstanten kennt, die Menge des vorhandenen Poloniums berechnet werden, dessen At.-Gew. zu ca. 200 angenommen wird. Die Vff. fanden so, daß sie ca. 0,1 mg Polonium erhalten hatten. Diese Menge muß theoretisch in ca 2 Tonnen einer guten Pechblende enthalten sein.

Im Funkenspektrum fanden sich außer Linien der Erdalkalimetalle Linien von Au, Pt, Hg, Pd, Rh, Ir. Nach sorgfältiger Ausscheidung der durch ihre Wellenlängen bekannten Spektrallinien anderer Elemente bleiben folgende, für das Polonium charakteristische Linien: 4642,0 (schwach), 4170,5 (ziemlich stark), 3913,6 (schwach), 3652,1 (sehr schwach). Zweifelhaft sind 4651,5, 3961,5 und 3668,5.

Das Spektrum soll von neuem untersucht werden, wenn das Polonium zerfallen ist. Man wird dann Aufschluß über das letzte Zerfallsprod. der Ra-Reihe erhalten, das bekanntlich möglicherweise Blei ist. Pb ist in dem CURIEschen Prod. nicht vollständig abwesend, aber sein Spektrum ist sehr schwach.

Die untersuchte aktive Substanz produziert keine induzierte Radioaktivität. Auch werden keine durchdringenden Strahlen emittiert. Es konnte eine äußerst minimale Entw. von *Radiumemanation* festgestellt werden.

Die wss. Lsg. entwickelt Gase. Außer Wasserstoff und Sauerstoff konnte mit Bestimmtheit *Helium* nachgewiesen werden. Die in 100 Tagen bei Atmosphärendruck entwickelte He-Menge betrug 1,3 ccm. Die Theorie läßt eine Anhäufung von 1,6 cmm in dieser Zeit vorhersehen.

Das Polonium wurde trocken in einem kleinen Quarzgefäß aufbewahrt. Das Quarzröhrchen zeigte an mehreren Stellen Risse, deren Entstehung wahrscheinlich auf die Wrkg. elektrischer Entladungen zurückzuführen ist. Im allgemeinen konnte in der Nähe der Substanz reichliche *Ozon*entw. wahrgenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 386—89. [14/2.*]; Le Radium **7**. 38—40. Februar. [14/2.] Paris. Fac. des Sciences.) BUGGE.

Ernst Cohen und **Katsuji Inouye**, *Die Metastabilität unserer Metallwelt. I.* (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 301—11. 4/2. 1910. — C. **1909**. II. 2127.) LEIMBACH.

E. Rupp und **W. Klee**, *Über die Darstellung von Sublimat aus Quecksilbersulfat und Kochsalz auf nassem Wege.* Die Vff. versuchten eine Darst. des Sublimats durch Umsetzen von $HgSO_4$ mit $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ nach:

$$HgSO_4 + CaCl_2 = HgCl_2 + CaSO_4.$$

Die Ausbeute an Sublimat war jedoch keine günstige, da $HgSO_4$ leicht basische Salze bildet, und bei Anwendung von $CaCl_2$ das Sublimat in der Regel kalkhaltig ist. — Die Vff. wandten sich dann der Umsetzung von $HgSO_4$ mit NaCl in wss. Lsg. zu, trotzdem, da es sich um Reaktionskörper von ungefähr gleicher Löslichkeit handelt, der Vers. eigentlich hätte aussichtslos erscheinen müssen. Es zeigte sich jedoch, daß diese Körper sich leicht und unter lebhafter positiver Wärmetönung umsetzen. Man gelangt so zu einer einfachen u. quantitativen Darst. von Sublimat, welche der von RUPP u. GOY (Arch. der Pharm. **247**. 100; C. **1909**. I. 1546) beschriebenen Darst. von Quecksilbercyanid aus $HgSO_4$ u. NaCN gleicht. — Man rührt das Reaktionsprod. mit wenig W. an, erwärmt auf 33—34°, saugt rasch ab und krystallisiert das auf der Nutsche bleibende Sublimat aus h. W. um. — Oder man mischt 100 Tle. $HgSO_4$ mit 40 Tln. NaCl, pulvert fein, rührt mit 20 Tln. 5%ig. HCl zu einem Brei an, arbeitet die M. öfters durch, zerreibt sie nach 24 Stdn., zieht mit h. 95%ig. A. aus und krystallisiert aus sd. W. um. Man erhält so weiße Nadeln in einer Ausbeute von ca. 90%.

Man kann auf diese Weise auch das Quecksilbernitrat in Sublimat überführen. — Zur gewichtsanalytischen *Best. des Quecksilbers* fügt man zur salpetersauren Quecksilberlsg. einige Gramme NaCl, dann bis zur Neutralität verd. Lauge zu, wobei sich das mit H_2S auszufällende Sulfid infolge der ausflockenden Wrkg. des Salzüberschusses rasch und in leicht filtrierbarer Form niederschlägt. (Apoth.-Ztg. **25**. 219. 30/3. Königsberg.) BLOCH.

Russel Smith Mc Bride, *Gleichgewichte im System Quecksilberchlorid-Pyridin.* Vf. bestimmte im System $HgCl_2$-C_5H_5N die stabilen u. metastabilen Gleichgewichte für die *Verbindungen* $HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$, $HgCl_2 \cdot C_5H_5N$ und $3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ nach der Methode der Löslichkeits-, bezw. Schmelzpunktsbestst. Stabile Umwandlungspunkte [$HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N + HgCl_2 \cdot C_5H_5N$] bei 76,0° und ca. 49% $HgCl_2$, [$HgCl_2 \cdot C_5H_5N + 3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$] bei 106,2° u. ca. 62% $HgCl_2$; metastabiler Umwandlungspunkt [$HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N + 3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$] bei 94,7° und ca. 60,5% $HgCl_2$; metastabile FF. [$HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$] bei 96,0° und 63,14% $HgCl_2$, [$HgCl_2 \cdot C_5H_5N$] bei 120°. Der F. von PESCI (Gazz. chim. ital. **25**. II. 428; C. **96**. I. 443) für $HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ ist kein wahrer F., sondern ein Punkt des metastabilen Teiles der Gleichgewichtskurve für $HgCl_2 \cdot C_5H_5N$; ebenso sein F. für $HgCl_2 \cdot C_5H_5N$ ein Punkt der Kurve für $3\,HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$. Unterhalb —22° wurden Anzeichen für die Existenz einer weiteren Verb. zwischen $HgCl_2$ und C_2H_5N gefunden.

Die *gravimetrische Best. des Quecksilbers* als HgS ist schneller und genauer als die *elektrolytische* Best. als Metall. Der physikalische Charakter des HgS-Nd.

scheint bei Fällung in k. Lsg. besser als in h. Lsg. Man wäscht den Nd. zunächst 2—3 mal mit H_2S-Wasser (andernfalls ist das Gewicht des Nd. zu hoch), dann mit h. W. und trocknet $1^1/_2$ Stdn. auf dem Goochfilter bei 115°. (Journ. of Physical Chem. **14.** 189—200. März 1910. [Juni 1909.] Wisconsin. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Arthur John Allmand, *Affinitätsbeziehungen zwischen Cuprioxyd und Cuprihydroxyd.* Die Umwandlung des krystallisierten Cuprihydroxyds durch konz. Alkali bei gewöhnlicher Temp. oder verd. wss. NH_3 bei 25° in Cuprioxyd (vgl. S. 728) läßt das $Cu(OH)_2$ als instabil gegenüber dem CuO erscheinen, was zunächst mit den Resultaten von tensimetrischen und elektrometrischen Messungen in Widerspruch steht. Es ergab sich aber, daß das CuO zu „altern" vermag; denn es verwandelt sich im Laufe der Zeit unter Abgabe freier Energie in eine Form, der gegenüber das $Cu(OH)_2$ instabil ist. Alkali beschleunigt den sonst sehr langsamen Vorgang. Die als Arbeitshypothese angenommene Erklärung des Vorganges, daß derselbe auf Polymerisation und nicht auf Krystallisation oder Oberflächenveränderung beruht, hat sich bei der qualitativen Deutung des elektromotorischen Verhaltens thermisch verschieden vorbehandelter Proben von CuO bewährt; sie dürfte auch die anormalen Erscheinungen bei der thermischen Dissoziation einiger Metalloxyde (vgl. WÖHLER, FREY, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 34; C. **1909.** I. 509) befriedigend erklären. Die von diesen Forschern bestimmte Dissoziationsspannung des CuO bei 1030° stimmt mit der aus den elektrometrischen Daten berechneten innerhalb der für letztere anzunehmenden Fehlergrenzen überein. (Journ. Chem. Soc. London **97.** 603—21. März. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.) FRANZ.

John B. Ekeley, *Bemerkung zu der Arbeit: „Einige organische Wolframate"* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 664; C. **1909.** II. 793). Vf. weist gegenüber Prioritätsansprüchen von LEDERER darauf hin, daß dieser (Engl. Pat Nr. 27002 [1906]) die betreffenden Verbb. weder isoliert, noch analysiert hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 541—42. April. [10/3.] Paris.) PINNER.

Otto Ruff und **Ferd. Bornemann**, *Über das Osmium, seine analytische Bestimmung, seine Oxyde und seine Chloride.* Vor der beabsichtigten Unters. der Osmiumfluoride erwies sich eine Verbesserung der Methoden zur Best. des *Osmiums* in Lsg. und der Darst. seiner Oxyde und Chloride als nötig. — Bei der Osmiumbest. durch Reduktion des *Osmiumtetroxyds* in saurer oder alkal. Lsg. mit A., Formaldehyd oder Hydrazin zu *Dioxyd* (vgl. PAAL, AMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1378; C. **1907.** I. 1395) wird dieses in sehr fein verteilter Form, zum Teil kolloidal, erhalten, was seine Trennung von der Lsg. sehr erschwert. Dieser Schwierigkeit läßt sich zum Teil dadurch begegnen, daß man das kolloidal durch das Filter gehende Dioxyd aus dem Filtrat durch Erzeugung eines Bariumsulfatnd. mit niederreißt; vollständig läßt sie sich in der Weise beseitigen, daß man die alkal. Lsg., aus der man das Dioxyd durch Erhitzen mit etwas A. oder Formaldehyd ausgeschieden hat, vor dem Abfiltrieren des Nd. neutral macht und dann noch längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. — Das maßanalytische Verf. nach KLOBBIE (C. **98.** II. 65) wurde ergänzt durch Ausarbeitung eines einwandfreien Verf. zur Überführung von Osmium und Osmiumoxyden in reines *Tetroxyd* auf nassem Weg. Man oxydiert die Ndd. mit konz. H_2SO_4 und CrO_3 zu Tetroxyd bei ca. 120° unter Durchleiten von O, wobei es sich ohne Verunreinigung verflüchtigt und in Vorlagen aufgefangen werden kann.

Titration mit Permanganat zur Best. der Oxydationsstufe führt bei den aus fast allen Osmiumverbb. erhältlichen Oxyden in schwefelsaurer oder stark fluß-

saurer Lsg. gut zum Ziel, gibt aber bei direkter Oxydation der Halogenosalze und Osmiate Mischfarben, welche die Erkennung eines scharfen Endpunktes fast unmöglich machen. — Bei der Permanganattitration der aus den Chlorosalzen mit Alkalien und aus Kaliumosmiat erhaltenen Oxyde zeigte sich, daß OsO_4 durch die verschiedenen Reduktionsmittel, wie A., Formaldehyd, Hydrazin, nur bis zum Osmiumdioxyd reduziert wird. Eine Nachprüfung der Verss. von MORAHT und WISCHIN (Ztschr. f. anorg. Ch. **3**. 153; C. **93**. I. 464) ergab, daß zwar beim Erhitzen von Kaliumosmiat mit wenig W. (ca. 50 ccm pro g) alkalihaltige Prodd. erhalten werden, die ihrer Oxydationsstufe nach mehr oder weniger 6-wertiges Os enthalten können, daß aber bei Verwendung größerer Wassermengen (1 : 2000) und wiederholtem Dekantieren (ca. 8-mal), bis alles Alkali entfernt ist, allein Dioxyd das Endprod. ist. Arbeitet man in saurer Lsg., so entsteht genau so viel abdestillierbares Osmiumtetroxyd wie Osmiumdioxyd. Die leichte Reindarst. des letzteren u. Überführbarkeit in metallisches Os dürfte eine Best. des At.-Gew. ermöglichen. — Von Chloriden wurden erhalten *Osmiumtetrachlorid*, *-trichlorid* und *-dichlorid*, deren Eigenschaften aber keineswegs denen der Literaturpräparate entsprechen.

Experimentelles. Ausgangsmaterialien: *Kaliumhexachloroosmeat*, K_2OsCl_6, und *Ammoniumhexachloroosmeat*, $(NH_4)_2OsCl_6$, wurden nach SEUBERT (LIEBIGS Ann. **261**. 260; C. **91**. I. 492) aus Natriumhexachloroosmeat dargestellt. Das K-Salz ist schon nach der 1. Fällung genügend rein, Ausbeute 90% der Theorie; das NH_4-Salz wird, da beim Umkrystallisieren aus h. W. geringfügige Zers. erfolgt, durch Aussalzen einer k. gesättigten Lsg. mit Ammoniumchloridlsg. gereinigt. 1 g löst sich bei 17° in 100 g W. Ausbeute 87%. — Zur Darst. von *Kaliumosmeat*, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, schm. man 2 g Os mit 5 g KOH und 3 g KNO_3, löst die braune Schmelze in ca. 50 ccm W., fällt das Osmeat mit dem doppelten Vol. A., erhitzt das grauviolette Salz mit ca. 5 g CrO_3 und konz. H_2SO_4 unter Durchleiten von O auf 120° u. fängt das übergehende OsO_4 in 10%ig. KOH auf; aus dieser Lsg. krystallisiert das reine Osmiat nach Zugabe des gleichen Vol. A. Ausbeute ca. 80%. Umkrystallisieren aus h. W. ist wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht rätlich.

Analytisches. Wo es möglich ist, bestimmt man das Metall durch Reduktion seiner Verbb. im H-Strom; bei Cl-Verbb. läßt sich gleichzeitig die gebildete HCl in $AgNO_3$-Lsg. auffangen. Einige der von den Vff. erhaltenen Chloride u. Fluoride ließen sich durch Reduktion nicht analysieren und mußten zunächst in W., bezw. Alkalihydroxydlsg. eingetragen werden. — Ausfällung von kolloidalem OsO_2 mittels $BaSO_4$ s. o. — Zweckmäßig trägt man das Oxyd oder Fluorid in wenig überschüssige, etwas A. enthaltende Lauge ein, erhitzt auf dem Wasserbad und neutralisiert das überschüssige Alkali nach Zugabe von Phenolphthaleinlsg. in der Hitze mit ca. 2-n. H_2SO_4, bezw. HCl derart, daß die Lsg. auch bei längerem Erhitzen farblos bleibt; das OsO_2 scheidet sich dann in Flocken, offenbar als Gel, rasch ab, die überstehende Lsg. ist farblos. Da das Dioxyd nach dem Abfiltrieren in dieser Form ein Trocknen bei höherer Temp. nicht ertragen würde, ohne sich bei 100—150° explosionsartig zu zers., wird es noch ca. 6 Stdn. weiter auf dem Wasserbad erhitzt u. erst dann auf Asbestfilterröhrchen abfiltriert. Der Nd. wird in einem mit Alkoholdämpfen beladenen CO_2-Strom im Luftbad allmählich auf 150°, dann in reiner CO_2 auf 250° erhitzt u. als OsO_2 gewogen. — Oxydation der niederen Osmiumoxyde zu Tetroxyd mit CrO_3 zur Best. nach KLOBBIE s. o. — Kaliumpermanganat oxydiert Osmium und seine Oxyde zu Tetroxyd. Lsgg. von Kalium- oder Ammoniumhexachloroosmiat geben mit $MnSO_4$, H_2SO_4 u. $KMnO_4$ bei steigender Menge des letzteren immer intensivere Mischfarben von Rot und Gelb. Zers. man aber die Chloride vor der Titration durch sd. Alkali und neutralisiert schließlich mit H_2SO_4, so tritt bei der Oxydation der ausgeschiedenen Oxyde mit $KMnO_4$ diese Zwischenfärbung nicht mehr auf, und es ist nach Zusatz von $MnSO_4$

beim Arbeiten bei 60° der Endpunkt der Oxydation am Verschwinden des schwarzen Dioxyds und Bestehenbleiben der Permanganatfärbung zu erkennen. Die Titration mit $KMnO_4$ ist zwar kein vollwertiger Ersatz für die gravimetrischen Osmiumbestimmungsmethoden, aber gut geeignet zur Best. der Oxydationsstufen der Oxyde.

Das Osmiumdioxyd und die sogenannte Osmiumsäure. Das durch Kochen von Kalium-, bezw. Ammoniumhexachloroosmeatlsg. und Neutralisieren erhältliche *hydratische Osmiumdioxyd* scheint sich gegenüber den aus OsO_4 mit A. etc. oder aus Kaliumosmeat mit A. u. H_2SO_4 entstehenden Oxyden durch etwas höheren Wassergehalt und daher größere Reaktionsfähigkeit auszuzeichnen. Es zeigt in frisch gefällter Form die schleimig-gelatinöse Beschaffenheit eines Gels u. ist dann schwer filtrier- und auswaschbar, geht aber bei mehrstdg. Erhitzen mit der Mutterlauge auf dem Wasserbad allmählich in ein feines, leichter filtrierbares Pulver über. Der Wassergehalt schwankt etwas mit der Darst., liegt aber nach dem Trocknen des frisch gefällten Gels im Vakuum über H_2SO_4 nahe der Formel $OsO_2 \cdot 2H_2O$; möglicherweise ist das feinpulverige Oxyd das Dihydrat des Dioxyds. — Das hydratische Dioxyd oxydiert sich an der Luft allmählich zu Tetroxyd und riecht daher schon kurze Zeit nach der Darst. intensiv nach diesem. In sd., konz. HCl ist es gelbbraun l.; die Lsg. enthält nur wenig Hexachloroosmiumsäure. Verd. H_2SO_4 greift kaum an, h. konz. löst braun, unter teilweiser Oxydation zu OsO_4; kurzes Aufkochen genügt zur Verflüchtigung des gesamten Os als OsO_4, wobei älteres Oxydhydrat rascher oxydiert als gel. wird. Das in H_2SO_4 einmal gel. Dioxyd fällt beim Verdünnen mit W. erst nach längerer Zeit aus. 40%ig. HF greift das frisch gefällte Oxyd stark an unter B. einer farblosen Lsg.; beim Aufkochen gehen größere Mengen einer flüchtigen Os-Verb. fort. Das frisch gefällte Dioxyd bildet beim Trocknen hornartige MM., das auf dem Wasserbad länger erhitzte bleibt erheblich lockerer; ersteres zers. sich über 100° unter Aufglühen und Abgabe des W. explosionsartig, letzteres verglimmt einfach bei etwas höherer Temp. — Reines, wasserfreies OsO_2 erscheint blauschwarz, an den Bruchflächen indigoähnlich. Wl. in konz. HCl mit hellolivgrüner Farbe; von konz. H_2SO_4 wird es nicht gel., sondern beim Erhitzen direkt oxydiert und verflüchtigt. — Über die Nichtdarstellbarkeit der Osmiumsäure nach MORART und WISCHIN s. o.

Die Chloride des Osmiums. Das aus OsO_2 durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhältliche Metall läßt sich schon bei 650—700° zu erheblichem Grad in flüchtige Chloride verwandeln; auch das kompaktere Metall ist bei genügend hoher Temp. (über 1050°) im Chlorstrom vollständig flüchtig, und die Chlorierungsprodd. zeigen bei rascher Abkühlung die Zus. von Gemischen aus Tri- und Tetrachlorid. Die relativen Mengen der beiden Chloride hängen von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab; möglichst geringe Abkühlungsgeschwindigkeit führt vorwiegend zur B. von $OsCl_4$. — Zur Darst. von *Osmiumtetrachlorid*, $OsCl_4$, erhitzt man ca. 0,5 g reines, aus OsO_2 im H-Strom erhaltenes Metall unter Überleiten von Cl im Porzellanschiffchen in einem Jenaer Glasrohr, dessen hinterer Teil durch eine Asbesthülle vor zu rascher Abkühlung geschützt ist. $OsCl_4$ bildet schwarze, metallglänzende, spröde Krusten, ist nicht hygroskopisch u. scheinbar unl. in den üblichen Mitteln, mit Ausnahme der oxydierenden starken SS. Beim Erhitzen im Vakuum oder Chlorstrom verdampft es, ohne zu schm., zu gelben Dämpfen, die sich beim Abkühlen wieder zu einem schwarzen Sublimat verdichten. Mit W. verändert es sich zunächst nicht; bei längerem Stehen wird das W. schwach sauer und allmählich gelb bis braungelb, doch zers. sich die Lsg. wieder langsam unter Abscheidung eines schwarzen Nd. Im Grenzfall führt die Hydrolyse wahrscheinlich zu OsO_2 und HCl.

Osmiumtrichlorid, $OsCl_3$, entsteht neben dem Tetrachlorid beim Erhitzen von Os im Chlorstrom auf höhere Temp. und bei rascher Abkühlung der gebildeten

Chloriddämpfe (im Porzellanrohr bei 1050°, Kühlrohr aus Pt). Zur Darst. von fast reinem $OsCl_3$ erhitzt man ca. 1 g Ammoniumhexachloroosmeat in einem Porzellanschiffchen 2—3 Stdn. im Chlorstrom auf 350°. Das so erhaltene $OsCl_3$ ist ein braunschwarzes, lockeres, hygroskopisches Pulver, u. Mk. undurchsichtige, reguläre, stark glänzende Krystalle, wahrscheinlich pseudomorph nach dem Ausgangsprod. Im Vakuum zerfällt es bei ca. 560—600° in sublimierendes $OsCl_4$ und zurückbleibendes $OsCl_2$; beim Erhitzen in einer Chloratmosphäre sublimiert bei ca. 450° im Laufe von 2 Tagen ca. die Hälfte der Substanz, doch gelingt hierdurch die Zerstörung von beigemengtem NH_4Cl nicht vollständig. $OsCl_3$ ist sll. in W., im Gegensatz zu den Trichloriden der anderen Platinmetalle auch in seiner wasserfreien Form; konz. Lsgg. sind dunkelbraun und undurchsichtig, auch verd. sind noch stark braun. Die schwach sauer reagierende Lsg. ist k. u. beim Sieden beständig und verändert sich auch beim Kochen mit Formaldehyd, SO_2 oder Ferrosulfat nicht. A. löst leicht mit brauner, beim Kochen beständiger Farbe, Ä. löst geringe Mengen mit hellbrauner Farbe. In Alkalien und wss. NH_2 löst sich $OsCl_3$ braun und anscheinend ohne Zers., erst beim Kochen scheidet sich allmählich ein braunes Oxyd ab. Konz. H_2SO_4 löst braun und entwickelt bei längerem Erhitzen nur geringe Mengen HCl; die Lsg. bleibt nach dem Verdünnen mit W. beständig klar. In HCl löst sich das Chlorid zu einer braunen, beim Sieden beständigen Fl.; ähnlich verhält sich konz. HNO_3, doch entfärbt sich die Lsg. bei längerem Kochen unter B. von OsO_4. Letzteres erfolgt viel stärker mit konz. H_2O_2. In fl. Cl ist $OsCl_3$ unl. Schwefelammonium wirkt auf die wss., ammoniakal. Lsg. in der Kälte nicht ein und gibt erst beim Kochen einen braunen Nd. Tannin gibt mit der sd. wss. Lsg. unter allmählicher Trübung dunkle Braunfärbung. In verd. k. $OsCl_3$-Lsg. entsteht mit $AgNO_3$ eine langsam zunehmende, gelblichweiße Trübung; nach ca. $^1/_2$ Stde. scheidet sich ein grauer Nd. ab (kein Silberosmiumchlorid), wl. in NH_3 mit graugelber Farbe, durch SS. wieder fällbar. Anscheinend bildet $OsCl_3$ ähnlich dem $CrCl_3$ in wss. Lsg. nur wenig Chlorionen.

Osmiumdichlorid, $OsCl_2$, wird aus dem Trichlorid durch Erhitzen in einer Chloratmosphäre von ca. 350 mm Druck oder im Vakuum erhalten; wahrscheinlich bildet es sich auch beim direkten Erhitzen von Ammoniumosmiumchlorid im Vakuum. Dunkelbraunes Pulver, unl. in W., benetzt sich damit nur schwer; erst bei längerem Kochen entsteht eine schwach gelbe Lsg., die jedoch auch von geringen Mengen Ausgangsmaterial herrühren kann. Ebenso verhält sich das Chlorid gegen HCl u. H_2SO_4. Konz. HNO_3 und Königswasser greifen allmählich unter B. von Tetroxyd an. Starke Alkalien geben in der Kälte sehr langsam klare, tiefbraune Lsgg., die sich beim Kochen allmählich unter B. eines schwarzen Nd. zers. Ähnlich wirkt sd. Ammoniak. Beim Kochen mit $AgNO_3$ entsteht OsO_4 u. ein schwarzer, in NH_3 unl. Körper. A. und Formaldehyd bleiben auch bei längerem Kochen ohne wahrnehmbare Einw. In fl. Cl ist $OsCl_2$ unl.; beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt es sich zum Teil unter B. von OsO_4, zurück bleibt etwas Metall. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 429—56. 8/2. 1910. [23/12. 1909.] Danzig-Langfuhr. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

W. Guertler, *Metallographie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 29—38. 15/1.) BLOCH.

Werner Haken, *Über die thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen.* Der Vf. untersucht hauptsächlich *Tellurlegierungen*, über die noch keine Messungen vorliegen. Die Thermokraft des Elementes Te-Cu ist sehr von der Abkühlungsgeschwindigkeit des Tellurs abhängig.

Bei 354° ist ein *Umwandlungspunkt des Tellurs.* Die bei tiefen Tempp. stabile

α-Modifikation hat gegen Cu (18—0°) eine Thermokraft von 160 Mikrovolt. Das *elektrische Leitvermögen des Tellurs* ist außerordentlich von seiner Vorgeschichte abhängig.

Untersucht werden die Systeme *Tellur-Antimon*, *Tellur-Zinn*, *Tellur-Wismut*. Das erstere bildet eine Verb. Sb_2Te_3. Diesem thermoanalytisch festgelegten Punkt entspricht ein sehr starkes Maximum im elektrischen Leitvermögen, wie in der Thermokraft. Der ⊔-förmige Verlauf der Thermokraft zwischen Sb und Sb_2Te_3 ist für das Auftreten von Mischkrystallen charakteristisch. Die Leitvermögenskurve bestätigt die Anschauungen GUERTLERS. Im System Tellur-Zinn existiert die Verb. TeSn, die aber mit den Komponenten keine Mischbarkeit besitzt. Dementsprechend ist das intermediäre Maximum der Thermokraft bei dem Punkte TeSn zwar deutlich, aber die Kurven verlaufen sonst mehr linear. In der Leitvermögenskurve ist die Verb. nur schwach ausgeprägt. — In sehr komplizierter Weise ändert sich die Thermokraft der TeBi-Legierungen gegen Cu: Te > +140 Mikrovolt, 60% Te —100 Mikrovolt, Bi_2Te_3 +140 Mikrovolt, 40% Te —20 Mikrovolt, 5% Te fast Null, Bi —60 Mikrovolt. Auch die Leitvermögenskurve ist kompliziert und anomal. — Auch bei anderen, nur in Stichproben untersuchten Legierungen prägt sich jede Verb. durch ein Maximum oder Minimum der Thermokraft aus. Die Best. der Thermokraft ist also ein wichtiges Kontrollmittel für die Ergebnisse der Thermoanalyse, bequemer als die Best. des elektrischen Leitvermögens. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 229—39. 15/3. [18/2.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

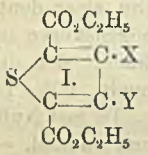
Organische Chemie.

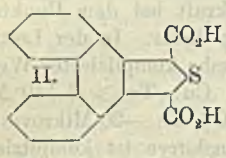
John Norman Pring, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1591; C. **1907**. I. 228) wurde gefunden, daß beim Arbeiten mit sehr reinen Materialien bei allen Tempp. oberhalb 1100° eine direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff eintritt (vgl. auch BONE, COWARD, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1975; C. **1909**. I. 350). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber bei 1200° so langsam, daß die Best. des Gleichgewichtsverhältnisses von *Methan* zu Wasserstoff ziemlich unsicher ist; es wurde zwar in 22 Stdn. bei 1200° der Grenzwert 0,35% anscheinend erreicht, doch konnte er von der anderen Seite aus nicht bestätigt werden, weil die Zers. des Methans noch langsamer als seine Synthese verläuft. Auch bei 1500° konnte der Grenzwert 0,17% in 2 Stdn. nur bei der Synthese erhalten werden. Durch Platin wird die Rk. so beschleunigt, daß in dessen Ggw. bei 1200° 0,55%, bei 1500° 30% von beiden Seiten aus erhalten wurden. Oberhalb 1550° steigt die Menge des Methans mit der Temp., was wahrscheinlich durch eine Zers. von *Acetylen* verursacht wird, obwohl die Menge des letzteren unterhalb 1850° zu klein für einen Nachweis ist. Es kann aber gezeigt werden, daß Acetylen oberhalb 1500° schnell in *Äthylen* und Methan zerfällt, und daß letzteres relativ beständig ist. Kohlenoxyd scheint auf das Methangleichgewicht keinen Einfluß zu haben. Acetylengleichgewichte konnten nicht bestimmt werden. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 498—511. März. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.)

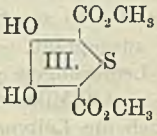
FRANZ.

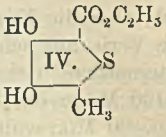
O. Hinsberg, *Synthetische Versuche mit Thiodiglykolsäureester.* In den Thiodiglykolsäureestern, $RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2R$, sind die beiden CH_2-Gruppen stark negativ und damit sehr reaktionsfähig. Dieser Effekt kann nicht von der nur

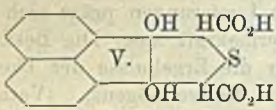
relativ schwach aktivierend wirkenden, in α-Stellung befindlichen Carboxäthylgruppe allein ausgehen, sondern es muß auch das in der zweiten α-Stellung befindliche *Schwefelatom* daran beteiligt sein. Letzteres gehört demnach zu den *aktivierenden Atomgruppen, resp. Atomen.* Mit *α-Dicarbonylverbb.* (*o-Diketonen*, o-Chinonen, α-Ketosäureestern und Oxalsäureestern) kondensiert sich z. B. Thiodiglykolsäureester unter dem Einfluß von Na-Alkoholat zu Dicarbonsäureestern von Thiophen oder von Derivaten desselben (I.). Diese Dicarbonsäureester lassen sich fast immer leicht zu den entsprechenden Dicarbonsäuren verseifen, welche ihrerseits beim Erhitzen leicht in CO_2 und die carboxylfreien 3,4-Substitutionsprodukte des Thiophens übergehen. Der Vf. will diese Rk. auch mit Acetonylsulfid etc., sowie mit Diglykolsäureester und Diglykolamidsäureester durchführen.











Thiodiglykolsäureäthylester; geht in Benzollsg. mit Na auf dem Wasserbade unter H-Entw. in das gelbe Salz einer neuen Verb. über, die durch S. als gelbrotes Öl abgeschieden wird. — *3,4-Diphenylthiophen-2,5-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_4S$ (vgl. I., X u. Y = C_6H_5); aus Benzil in Methylalkohol mit Thiodiglykolsäureäthylester und Na in Methylalkohol nach mehrtägigem Stehen; die S. bildet farblose, glänzende Nadeln (aus verd. A.); l. in A., kaum l. in W.; zers. sich über 300° in CO_2 und 3,4-Diphenylthiophen. — *Phenanthroisothiophendicarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_4S$ (II.); aus Phenanthrenchinon und Thiodiglykolsäureäthylester in wenig h. Bzl. mit Na in Methylalkohol nach 5 Tagen; feine, gelbe Nadeln (aus A.), kaum l. in W.; gibt mit Alkalien farblose Salzlsgg.; zers. sich bei 270° unter CO_2-Entw. in *Phenanthroisothiophen*, $C_{16}H_{10}S$; hellgelbe, gestreckte Blättchen (aus A. + Chlf.); F. 163°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A.; gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine gelbrot gefärbte Lsg. — *3,4-Dioxythiophendicarbonsäuremethylester*, $C_8H_8O_6S$ (III.); aus *Oxalsäureäthylester*, Thiodiglykolsäuremethylester und Na in Methylalkohol; man macht aus dem Na-Salz (gelber Nd., wl. in A. u. überschüssiger Lauge) den Ester mit HCl frei; farblose Nadeln (aus A.); F. 178°; l. in A., wl. in W.; wird beim Kochen mit überschüssigem Alkali schwieriger verseift als die oben beschriebenen Ester, wohl wegen des schützenden Einflusses der benachbarten OH-Gruppen; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine blaue Lsg., auf Zusatz von Soda dann eine rote Färbung; reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Wärme. — Der *Äthylester* bildet farblose Nadeln vom F. 134°. Aus dem Thiodiglykolsäureäthylester mit Na-Methylat entsteht ein Gemisch von viel Dioxythiophendicarbonsäuremethylester mit wenig Äthylester. — *2-Carboxäthyl-3-oxy-4-methylthiophen-5-carbonsäure*, $C_9H_{10}O_5S$ (IV.). Aus Brenztraubensäureäthylester, Thiodiglykolsäureäthylester, Na und Methylalkohol; farblose Nadeln (aus verd. A.); F. 233°; zll. in A., wl. in. W., ll. in Na_2CO_3-Lösung; gibt mit verd. NaOH *3-Oxy-4-methylthiophen-5-carbonsäure*, $C_6H_6O_3S$; haarfeine Nadeln (aus W.); F. 184°; ll. in A. und h. W.; gibt mit $FeCl_3$ die schwach rötliche Färbung der m-Oxycarbonsäuren. — *Tetrahydrodioxyacenaphthoisothiophendicarbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_6S$ (V.); aus Acenaphthenchinon, Thiodiglykolsäureester u. Na in Methylalkohol; nahezu farbl. Krystalle, die zll. in h. W. sind, beim Trocknen oder mehrfachem Umkrystallisieren aus A. aber wl. in W. werden. Das wl. Prod. — farblose Nadeln — zers. sich bei 250° unter Entw. von CO_2 und H_2O. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 901—6. 9/4. [14/3.] Freiburg i/Br.) Bloch.

M. Frank, *Beiträge zur Kenntnis der krystallographischen Eigenschaften einiger Verbindungen des Äthylendiamins.* Additionsverbindungen. 1. Isomorphe Kupferverbb. (mit $2H_2O$). *Diäthylendiaminkupferchlorid*, monokline Blätter, 0,3917 : 1 : 0,82724, β = 110° 30′. — *Diäthylendiaminkupferbromid*, monokline Prismen, 0,41831 : 1 : 0,83415, β = 111° 45′. — 2. Isomorphe Nickelverbb. (mit $2H_2O$). *Triäthylendiaminnickelchlorid*, rhombische Tafeln, 0,68598 : 1 : 1,0557. Spaltbarkeit vollkommen nach (100), unvollkommen nach (010). — *Triäthylendiaminnickelbromid*, rhombische Tafeln, 0,7299 : 1 : 0,0604. — 3. Isomorphe Zink- und Cadmiumverbb. (wasserfrei). *Triäthylendiaminzinkchlorid*, rhombische Tafeln, 0,6236 : 1 : 0,9482. — *Triäthylendiaminzinkbromid*, dicke, rhombische Tafeln, 0,74946 : 1 : 1,21430. — *Triäthylendiaminzinkjodid*, rhombische Prismen, 0,53282 : 1 : 0,8977. — *Triäthylendiamincadmiumbromid*, rhombische Tafeln, 0,69718 : 1 : 1,1014. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (100). — *Triäthylendiamincadmiumjodid*, rhombische Krystalle von teils prismatischem, teils oktaederähnlichem Habitus, 0,7864 : 1 : 1,0212. — *Triäthylendiamincadmiumsulfat*, rhombische, in Büscheln angeordnete Prismen, 0,57735 : 1 : ?. — *Triäthylendiaminzinksulfat*, derbe Nadeln genau wie beim Cadmiumsulfat. — 4. Weitere Kupfersalze. *Diäthylendiaminkupfernitrat* (mit $2H_2O$), dicke, monokline Prismen, 1,3034 : 1 : 0,7997, β = 110° 49′. Ziemlich gute Spaltbarkeit nach (010) u. (100). — (Vgl. wegen dieser und der meisten angeführten Verbb. Groszmann und Schück, Ztschr. f. anorg. Ch. **50**. 1; C. **1906**. II. 1047). — *Triäthylendiaminkupferrhodanid* (mit $5H_2O$), rhombische Platten, 0,46807 : 1 : 0,65231, undurchsichtig. — *Monoäthylendiaminkupferacetat* (mit $1H_2O$), monokline Prismen, 0,9556 : 1 : 1,3396, β = 107° 49′. — 5. Weitere Nickelsalze. *Triäthylendiaminnickeljodid*, rhombische Prismen, mitunter auch Tafeln, 0,9195 : 1 : 0,5486. — *Triäthylendiaminnickelrhodanid*, monokline Prismen, 1,071 : 1 : 0,6087, β = 95° 32′. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001) und (010). — *Diäthylendiaminnickelcyanid*, rhombische Blättchen, 0,78036 : 1 : 0,5840. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010), Pleochroismus: hellrot-dunkelrotviolett. — 6. Zink- und Cadmiumrhodanide. *Triäthylendiaminzinkrhodanid*, monokline Prismen, 0,9992 : 1 : 0,6749, β = 103° 16′. — *Diäthylendiamincadmiumrhodanid.* Aus Cadmiumrhodanid mit 3 Mol. Äthylendiamin fallen nach einiger Zeit beim Verdunsten reichliche rhomboederähnliche Krystalle aus, bei weiterem Einengen bilden sich dann farblose Prismen. Erstere sind Diäthylendiamincadmiumrhodanid, letztere das Triäthylendiaminsalz. Es gelang nicht, die genauen Entstehungsbedingungen für jenes Salz zu ermitteln, dasselbe ist monoklin, 1,1469 : 1 : 1,1145, β = 109° 45′. — Äthylendiammoniumverbindungen. *Äthylendiammoniumzinkrhodanid* (Formel I.), monokline Säulen, 2,023 : 1 : 0,9497, β = 100° 7′. — *Äthylendiammoniumcadmiumrhodanid* (Formel II.), monokline, oktaederähnliche Krystalle, 1,0313 : 1 : 1,0628, β = 108° 36′; Zwillinge nach {001}. — *Äthylendiammoniumzinksulfat* (Formel III.), monokline, dicke Tafeln, 0,74897 : 1 : 0,49606, β = 107° 22′:

I. $Zn(SCN)_4 \begin{matrix} CH_2NH_3 \\ | \\ CH_2NH_3 \end{matrix} + 4H_2O$ II. $Cd(SCN)_4 \begin{matrix} CH_2NH_3 \\ | \\ CH_2NH_3 \end{matrix}$ III. $Zn(SO_4)_2 \begin{matrix} CH_2NH_3 \\ | \\ CH_2NH_3 \end{matrix} + 6H_2O$

(Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 346—62. 5/4. Würzburg.) Etzold.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen.* 16. Mitteilung. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1575; C. **1903**. I. 1397.) Ein Gemisch von 1 Tl. *Aceton* und 2 Tln. *Methylalkohol* gab bei längerer Belichtung das bereits bekannte *Isobutylenglykol*, $C_4H_{10}O_2$, Kp. 177—180°, nach dem Schema: $CH_3COCH_3 + CH_3OH = (CH_3)_2C(OH)CH_2OH$. Das Glykol wurde zu seiner Identi-

fizierung mit verd. H_2SO_4 in Isobutyraldehyd übergeführt und dieser mit Ag_2O zu dem isobuttersauren Silber, $C_4H_7O_2Ag$, oxydiert. Mit *Äthylalkohol* (2 Tln.) gab *Aceton* (1 Tl.) ebenfalls ein Additionsprod. von A. und Aceton der Formel $C_5H_{12}O_2$ (Mol.-Gew. gef. 99,103, ber. 104), Kp. 177°, das aber trotz des konstanten Kp. ein Gemisch war, in dem jedenfalls das WÜRTZsche *Trimethyläthylenglykol*, Kp. 177°, enthalten ist. Denn wie dieses lieferte das Gemisch mit verd. H_2SO_4 Methylisopropylketon, identifiziert durch sein Semicarbazon, $C_6H_{13}ON_3$, F. 112° [TRASCIATTI (Gazz. chim. ital. **29**. II. 92), F. 110°]. Bei Belichtung von *Aceton* und *Benzylalkohol* ließ sich kein Anlagerungsprod. der beiden Körper erhalten, es bilden sich nur, infolge Oxydation des Benzylalkohols auf Kosten des Acetons, die beiden *Hydrobenzoine*, $C_{14}H_{14}O_2$ (Hydrobenzoin, F. 138°, und Isohydrobenzoin, F. 121°). — Ä. und Aceton geben eine Verb., Kp. 139—140°, deren Zus. noch zu erforschen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 945—49. 9/4. [23/3.] Bologna.) ROTH-Cöthen.

Haller und **Ed. Bauer**, *Alkylierung der aliphatischen Ketone unter Zuhilfenahme von Natriumamid. Spaltung der Hexaalkylketone.* (Vgl. S. 1589.) Läßt man auf *Diäthylketon* in Ggw. von Ä. nacheinander je 1 Mol. Na-Amid und Jodmethyl einwirken und unterwirft das Reaktionsprod. noch einmal der gleichen Behandlung, so erhält man als Hauptprod. *Diisopropylketon*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, schwach campherartig riechende Fl., Kp. 123—124,5°; *Semicarbazon*, F. 143—144°, neben *Äthylisopropylketon*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, angenehm riechende Fl., Kp. 116—119°, und einem *Kondensationsprod.*, $C_{15}H_{26}O = (C_2H_5)_2C : C(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5)_2$ (?), $Kp._{18}$ 148—152°, entfärbt Brom, bildet kein Oxim. Diisopropylketon liefert bei der Einw. von Na-Amid und Jodäthyl in Ggw. von Ä. *Tetramethyläthylaceton* (*Trimethyl-3,3,5-hexanon-4*), $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, Kp. 158—161°, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, wird durch Na und A. zum *Tetramethyläthylisopropylalkohol* (*Trimethyl-3,3,5-hexanol-4*), $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, wenig bewegliche, nach Borneol und Pfeffer riechende Fl., Kp. 170—171°, *Phenylurethan*, F. 164°, reduziert. Durch Einw. von Na-Amid und Jodäthyl auf Tetramethyläthylaceton in Ggw. von Bzl. entsteht das *Tetramethyldiäthylaceton* (*Tetramethyl-3,3,5,5-heptanon-4*), $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, bewegliche, ziemlich angenehm campherartig riechende Fl., Kp. 196—198°, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon. Liefert bei der Reduktion durch Na und A. den *s. Tetramethyldiäthylisopropylalkohol* (*Tetramethyl-3,3,5,5-heptanol-4*), $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, weniger bewegliche, nach Borneol riechende Fl., Kp. 210—212°; *Phenylurethan*, F. 62—63°.

Erhitzt man die Hexaalkylacetone in Ggw. von Bzl. oder einem anderen aromatischen KW-stoff mit 1,25—2 Mol. fein pulverisiertem Na-Amid 4—6 Stdn. am Rückflußkühler und versetzt das Reaktionsprod. darauf tropfenweise mit W., so tritt Spaltung im Sinne folgender Gleichung (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 5; C. **1909**. II. 600) ein:

$$RR'R''C \cdot CO \cdot CRR'R'' + NH_2Na = RR'R'' \cdot C \cdot C(NH_2)(ONa) \cdot CRR'R'',$$
$$RR'R''C \cdot C(NH_2)(ONa) \cdot CRR'R'' + H_2O = RR'R'' \cdot C \cdot CONH_2 + RR'R''CH + NaOH.$$

Hexamethylaceton (*Pivalon*) zerfällt hierbei in *Trimethylmethan* und *Pivalinsäureamid*, F. 154—155°, bezw. Pivalinsäure. — *Pentamethyläthylaceton* liefert bei der gleichen Behandlung sowohl Trimethylmethan und *Dimethyläthylacetamid*, F. 103 bis 104°, als auch *Dimethyläthylmethan* und Pivalinsäureamid. — *s. Tetramethyldiäthylaceton* spaltet sich in Dimethyläthylacetamid und Dimethyläthylmethan. — Die Spaltung des *Triäthylpinakolins* in Ggw. von m-Xylol führt in der Hauptsache zum Pivalinsäureamid und *Triäthylmethan*, C_7H_{16}, Kp. 91—92°, daneben entstehen Trimethylmethan und *Triäthylacetamid*, F. 108°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 661—67. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Andreas Ssolonina, *Das Knallquecksilber.* Arbeitet man bei der Darst. des Knallquecksilbers aus Äthylakohol ohne Zusätze, so ist das Prod. nie ganz weiß, gewöhnlich etwas gelblichgrau; um ganz weißes Knallquecksilber zu erhalten, fügt man nach WÖHLER u. THEODOROVITS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 1348; C. **1905.** I. 1370) zur Salpetersäurelsg. etwas konz. HCl und metallisches Cu (ca. $^1/_{1000}$). Die weiße Farbe wird durch das Cl, nicht durch das Cu hervorgebracht, doch ist Zusatz von HCl allein nicht vorteilhaft, da man zuviel Oxalsäure erhält, die Krystalle weniger gleichmäßig sind, und das Knallquecksilber bald grau wird. Bessere Resultate erhält man mit Cu + HCl, die besten bei direktem Zusatz von Kupferchlorür. Zusatz von 1—2 g Kupferchlorür auf je 50 g metallisches Hg führt zu einem Knallquecksilber, das ganz frei von metallischem Hg ist, und dessen Krystalle regelmäßig gebaut und durchsichtig sind. Die graue Farbe von Knallquecksilber ist meist, doch nicht immer durch einen Gehalt an metallischem Hg bedingt. Zur Analyse ist das Prod. in einer mit Quecksilberdämpfen gesättigten Atmosphäre zu trocknen.

Durch Lösen in Kaliumcyanidlsg. u. Fällen mit HNO_3 gereinigtes Knallquecksilber wird mit der Zeit schwach gelb. Ein gut geeignetes Reinigungsmittel hat Vf. im Pyridin gefunden. Zur Lsg. von 1 g grauem Knallquecksilber sind 6,9 ccm käufliches Pyridin erforderlich; die hellgelbe Lsg. erwärmt sich dabei etwas. Zur Wiederausfällung verwendet man pro g Knallquecksilber 200 ccm W. Zur Erzielung eines ganz weißen Prod. muß man die filtrierte Pyridinlsg. möglichst schnell in W. gießen; bleibt sie ca. 12 Stdn. stehen, so resultiert etwas gelb gefärbtes Knallquecksilber. Beim Verdampfen von Pyridin aus der Lsg. erhält man schöne Krystalle einer Verb. von Knallquecksilber mit Pyridin, die durch W. zers. wird. — Reinigung von Knallquecksilber mit NH_3 liefert weniger gute Resultate. — Die Quecksilberbest. erfolgt vorteilhaft durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4, Abrauchen mit HNO_3 u. Elektrolyse der entstandenen Mercurisulfatlsg. in einer mit Cu überzogenen Platinschale. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5.** 41—46. 1/2. 67—72. 15/2.) HÖHN.

R. F. Weinland und **Ernst Gussmann**, *Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid, sowie über die „basische Fällung".* Die rote Lsg. von Ferrihydroxyd in überschüssigem Eisessig enthält Acetate einer Hexaacetatotriferribase, z. B. das Monoacetat (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 3881; C. **1909.** II. 1723). Vff. haben jetzt das Vorhandensein der gleichen *Hexaacetatotriferribase* in der roten Lsg. nachgewiesen, die man durch Zusatz von $FeCl_3$ zu einer Alkaliacetatlsg. erhält; der bekannten Essigsäurerk. liegt demnach die B. dieser Base zugrunde. Durch Natriumplatinchlorid fällt ein krystallisiertes, orangerotes *Chloroplatinat* (II.), während die tiefrote Lsg. fast völlig entfärbt wird. — Trotz ihrer 3 Hydroxylgruppen tritt die Hexaacetatotriferribase vorwiegend einsäurig auf. Da ein Diacetat nur bei längerem Erhitzen des Monoacetats mit überschüssigem Eg. sich bildet, dürfte die rote Lsg. aus Na-Acetat und $FeCl_3$ hauptsächlich das Monoacetat (I.) enthalten:

$$3FeCl_3 + 9CH_3\cdot COONa + 2H_2O =$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3\cdot COO + 2CH_3\cdot COOH + 9NaCl.$$

Somit ist die bisher übliche Annahme, daß in der roten Lsg. nicht dissoziiertes *tertiäres Ferriacetat*, $Fe(CH_3\cdot COO)_3$, vorhanden sei, nicht zutreffend. — Die Base entsteht auch in einer Lsg. von 1 Mol. Ferrihydroxyd in etwas weniger als 3 Mol. Essigsäure.

MAYER (Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie **6.** 182 [1857]) beschreibt ein

tertiäres Ferriacetat der Formel $Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O$, HERZ (Ztschr. f. anorg. Ch. **20.** 16) ein wasserfreies, tertiäres Acetat, das als Verdampfungsrückstand erhalten wurde. Vff. stellten fest, daß die nach den von beiden Autoren angegebenen Verff. dargestellten Ferriacetate in der Tat Acetate der Triferribase vorstellen; das reine, tertiäre Acetat konnte indessen nicht erhalten werden. Das nach MAYER gewonnene Salz erwies sich im wesentlichen als das Monoacetat, die nach HERZ bereiteten Acetate als ein Gemenge von Diacetat mit Triacetat, bezw. als Diacetat allein. Die Zus. des Salzes von MAYER war ohnehin zweifelhaft, da die verwendete Analysenmethode für Essigsäure wie für Fe unzuverlässig ist. — HERZ erhielt sein tertiäres Acetat beim Eindampfen der Lsg. von Eisenhydroxyd in Essigsäure; er bestimmte nur das Fe. — Aus allen angestellten Verss. geht hervor, daß die Hexaacetatotriferribase nur geringe Neigung besitzt, ein tertiäres Acetat zu bilden. — Alle bisher isolierten krystallisierten Ferriacetate haben sich als Acetate der Hexaacetatotriferribase erwiesen.

Da die roten Ferriacetatlsgg. Acetate der Hexaacetatotriferribase enthalten, besteht die basische Fällung, welche Ferriacetatlsgg. beim Erhitzen mit Na-Acetat

I. $\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3\cdot COO + 1H_2O$. II. $\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2PtCl_6 + 5H_2O$

III. $\left[Fe_3\begin{matrix}CH_3\cdot COO\\2OH\\3O\end{matrix}\right]$ IV. $\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3\cdot COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right](CH_3COO)_2$

liefern, in der Zers. jener Salze durch W. in der Hitze. Aus den verd., wss., Na-Acetathaltigen Lsgg. der Acetate der Triferribase wird beim Kochen das Fe basisch, und zwar vollständig ausgefällt. Diese Fällung führte man unter verschiedenen Bedingungen aus. Bei Verwendung von 1,5 g Acetat, 2 g Na-Acetat und 300 bis 1500 ccm W. enthielten die Fällungen ca. 16,6% $CH_3\cdot COO$ und 53,4% Fe, was einem Verhältnis von Fe : $CH_3\cdot COO$ wie 3,0 : 0,88 entspricht. Bei einer zweiten Versuchsreihe (1,5 g Acetat, 300 ccm W. u. 2—9 g Na-Acetat) waren die Fällungen mit mehr Na-Acetat essigsäurereicher; z. B. ergab sich bei 2 g Na-Acetat 53,5% Fe und 16,9% CH_3COO (3 : 0,88), bei 9 g 54,7% Fe und 22,5% CH_3COO (3 : 1,17). — Ob einheitliche Körper vorliegen, ist natürlich nicht zu entscheiden. Wenn der Komplex der drei in der Base enthaltenen Fe-Atome erhalten bliebe, so könnte man sich die basische Fällung so vorstellen, daß ein Essigsäurerest nach dem anderen aus dem Kation unter Substitution durch Hydroxyl, bezw. Sauerstoff auswandert.

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Substitution im wesentlichen durch O erfolgt; die Zus. entspricht etwa der Formel III. Unter der Annahme, daß die 3 Fe-Atome beisammenbleiben, kann man die basische Fällung formulieren nach:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3\cdot COO + 3H_2O = \left[Fe_3\begin{matrix}CH_3\cdot COO\\2OH\\3O\end{matrix}\right] + 6CH_3\cdot COOH.$$

Tritt indessen ein Zerfall des Triferrikomplexes ein, so entspricht die Zus. der Ndd. etwa einem Gemenge von 1 Mol. des basischen Acetats, $Fe{<}^{O}_{OOC\cdot CH_3}$, mit 2 Mol. des Hydrats oder Kolloids FeO_2H. — In den tiefroten Lsgg., welche bei der basischen Fällung vor dem Auftreten der Ndd. sich bilden, kann man Derivate der Triferribase annehmen, die weniger als 6 und mehr als einen Essigsäurerest enthalten. — Im experimentellen Teil beschreiben Vff. eingehend die erwähnten Verss. Das *Diacetat* (IV.) gewinnt man einfacher, als l. c. angegeben, indem man von einer heißgesättigten Lsg. des Monoacetats in Eg. (Ölbad 130—140°) die Essigsäure lang-

sam abdestilliert; rechteckige, ziegelrote Täfelchen; geht durch wenig W. in das Monoacetat über. — Aus der roten Lsg. von 1 Mol. $FeCl_3$ und 3 Mol. Na-Acetat scheidet sich beim Verdunsten an der Luft oder über H_2SO_4 ein *Acetat* der Triferribase in dunkelroten Krystallen aus, das eine Verb. von je 1 Mol. Mono- und Diacetat darstellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 157—68. 21/3. [27/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Hans Pringsheim, *Notiz über das Vorkommen von Rechtsasparagin in der Natur.* Von PIUTTI (Gazz. chim. ital. **17**. 182) war aus 20 kg aus Wickenkeimlingen extrahierten Asparagin 300 g d-Asparagin isoliert worden, woraus auf das *Vorkommen von d-Asparagin* in den Keimlingen geschlossen worden war. Vf. findet, daß sich *l-Asparagin* ($[\alpha]_D^{20} = +36,19^0$) beim Kochen in wss. Lsg. leicht racemisiert, so daß von 9 g Asparagin, nach 12-stündigem Sieden in wss. Lsg. durch fraktionierte Krystallisation eine Fraktion isoliert werden konnte, die in salzsaurer Lsg. ein spezifisches Drehungsvermögen von $-15,31^0$ zeigte, also vorzugsweise aus d-Asparagin bestand. Demnach dürfte auch das von PIUTTI in den Wickenkeimlingen nachgewiesene d-Asparagin durch Racemisation des l-Asparagins entstanden sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 89—95. 21/3. [31/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Pringsheim, *Studien über die Spaltung racemischer Aminosäuren durch Pilze.* Von ABDERHALDEN und PRINGSHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 249; C. **1909**. I. 1767) war beobachtet worden, daß das peptolytische Ferment der Preßsäfte einiger Schimmelpilze racemische Polypeptide s. angreift. Als Ergänzung dieser Beobachtung findet Vf. bei der Aussaat verschiedener Schimmelpilze und zweier Bakterienspezies (Bacillus coli, Clostridium Americanum) auf *d,l-Leucin* und *d,l-Glutaminsäure* einen Abbau beider optischen Komponenten. In allen Fällen wurde weniger als die berechnete Menge der nicht natürlichen Komponente zurückgewonnen. Die optische Drehung der zurückgewonnenen Aminosäuren war in keinem Falle gleich der theoretischen einer Komponente. In etwa der Hälfte der untersuchten Spaltungen war der Angriff s. erfolgt. Der Grad der Auslese der einen Komponente, bezw. der s. Abbau hängt von komplizierten, nicht regulierbaren Umständen ab. Die Ggw. einer anderen C-Quelle (Glucose) scheint im allgemeinen die Auslese unter den Komponenten zu begünstigen. Eine Bevorzugung der in der Natur nicht aufgefundenen Komponente der Aminosäuren wurde bei keinem der 16 untersuchten Pilze beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 96—109. 21/3. [7/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Edward W. Washburn, *Der Einfluß von Salzen auf das spezifische Drehungsvermögen von Rohrzucker und Raffinose.* Die Erniedrigung des spezifischen Drehungsvermögens des *Rohrzuckers* durch Kochsalz ist der Menge des Salzes proportional. Ist $[\alpha]_D^{25} = +66,410^0 \pm 0,0038$ ($p = 9,43$) für reinen Rohrzucker, dann gibt die Gleichung $[\alpha]_D^{25} = +66,410 - 1,456\ Ps/Pz$ die Drehung in Ggw. von NaCl, wobei Ps der %-Gehalt des Salzes und Pz der %-Gehalt des Zuckers in der Lsg. ist. *Raffinose* erleidet durch NaCl, KCl, SiCl eine geringe Erhöhung der Rotation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 381—85. April.) FRANZ.

Edward Charles Cyril Baly, William Bradshaw Tuck und **Effie Gwendoline Marsden**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution.* Teil XIV. *Die aromatischen Nitroverbindungen und die Chinonoidtheorie.* (Teil XIII.: Journ. Chem. Soc. London **95**. 144; C. **1909**. I. 1239.) Der große Einfluß einer Nitrogruppe auf das *Absorptionsspektrum* des Benzols (Journ. Chem.

Soc. London **87**. 1332; C. **1905**. II. 1241) wurde durch die Hemmung erklärt, die die Schwingungen des Kernes durch die Restaffinität des NO_2 erleiden. Nach dieser Anschauung müßte die Einführung einer sog. positiven Gruppe die Wrkg. des NO_2 in gewissem Maße abschwächen, was sich an den Spektren der drei *Nitrotoluole* bestätigt findet, da alle drei wieder ein deutliches Absorptionsband besitzen. Bei den beiden *Nitronaphthalinen* wird die Hemmung durch den zweiten Ring aufgehoben, so daß sie charakteristische Spektren besitzen, deren Streifen im Vergleich zum Naphthalin so weit nach Rot hin verschoben sind, daß beide Körper deutlich gefärbt sind. Im *4-Nitro-o-xylol* äußert sich eine verstärkte Gegenwrkg. der Nitrogruppe gegenüber, die im *3-Nitro-o-xylol* durch die benachbarte Stellung der Substituenten wieder abgeschwächt ist; das *Nitromesitylen* hat nur allgemeine Absorption in Übereinstimmung damit, daß die drei m-ständigen Methyle im Mesitylen selbst die Schwingungen des Kernes fast ganz aufheben, eine Gegenwrkg. gegen die NO_2-Gruppe also von vornherein ausgeschlossen war. Die *Dinitro-o-xylole* zeigen entweder nur ein schwach angedeutetes Absorptionsband oder, wie auch die *Trinitro-o-xylole*, nur allgemeine Absorption. Eine schöne Bestätigung der für den Einfluß des NO_2 gegebenen Erklärung bieten die Spektren des *Mono-* und *Dinitrofluorens*, da ersteres ein kräftiges Band enthält, letzteres aber fast nur allgemeine Absorption erkennen läßt, weil eben beide Benzolkerne durch ein NO_2 gehemmt werden. Die drei *Nitrozimtsäureäthylester* lassen einen Einfluß der relativen Stellung der beiden Substituenten deutlich hervortreten.

Wenn nun nach den bisherigen Erfahrungen das Absorptionsband des Benzols durch den Eintritt einer stark positiven Gruppe wie $\cdot OCH_3$, $\cdot OC_2H_5$ persistenter gemacht und zum roten Ende des Spektrums hin verschoben wird, was durch das Spektrum des *Nitrohydrochinondimethyläthers* bestätigt wird, so wird man die Absorption dieser Verb. u. damit ihre intensive gelbe Farbe durch Isorropesis zwischen den Restaffinitäten der Nitrogruppe u. des Hydrochinondimethylätherrestes erklären können. Diese Erklärung läßt sich nun auf alle substituierten Nitrokörper, einschließlich der *Nitroaniline* u. *Nitrophenole*, deren Absorption früher (Journ. Chem. Soc. London **89**. 514; C. **1906**. I. 1820) durch Annahme einer chinoiden Konfiguration erklärt wurde, ausdehnen. Man gewinnt damit den großen Vorteil, daß man die gleichartige Absorption chemisch sehr nahe verwandter Stoffe auf ein einheitliches Prinzip zurückführen kann, was beispielsweise die *Chinoidtheorie* für die Nitroaniline und deren Dimethylderivate nicht vermag. Muß man aber bei den Dimethylderivaten auf die chinoide Formulierung verzichten, so sollte diese auch für die Stammverbb. überflüssig sein. Hierfür, wie auch für die ganz ähnlichen Verhältnisse bei den Nitrophenolen und -phenolaten sind im Original zahlreiche spektroskopische Beobachtungen als Belege beigebracht. Berücksichtigt man noch, daß Benzochinon ein ganz anderes spektroskopisches Verhalten zeigt als die Nitrophenole oder Nitroaniline, und daß selbst erhebliche Verschiebungen im Spektrum keineswegs durch Veränderung der Konstitution bedingt sein müssen, weil sie schon unter dem *Einfluß* verschiedener *Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum* eines Körpers, dem die Möglichkeit zur Umlagerung in ein Chinon fehlt, hervorgerufen werden können, so muß man zu dem Schluß kommen, daß die Annahme einer chinoiden Konfiguration der Nitroaniline und der Nitrophenolate unnötig ist und den Tatsachen nicht entspricht. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 571—93. März. London. Univ. Spektroskopisches Lab.) FRANZ.

Treat B. Johnson und **Herbert H. Guest**, *Untersuchungen über Amine. Synthese von 4-Nitrophenyläthylamin und 2,4-Dinitrophenyläthylamin.* 2. Mitteilung. (Vgl. S. 169.) Bei der *Darst. von Nitroderivaten des Phenyläthylamins* gingen Vff. vom *Acetylphenyläthylamin* aus, das aus Phenyläthylamin durch Ace-

tylieren mit Thioessigsäure in einer Ausbeute von 70—98% der Theorie erhalten wurde. Dieses Amid reagiert mit HNO_3 (D. 1,51) unterhalb 5° glatt unter B. eines Gemisches aus wenig o- und viel (ca. 70% der Theorie) p-Mononitroderivat. Die B. eines Dinitroderivats wurde nicht beobachtet. *Acetyl-2,4-dinitrophenyläthylamin* entsteht dagegen, wenn Acetylphenyläthylamin bei Ggw. von konz. H_2SO_4 nitriert wird. Die Struktur des 2,4-Dinitroderivats und des Acetyl-p-nitrophenyläthylamins ergibt sich daraus, daß ersteres bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in 2,4-Dinitrobenzoesäure, letzteres in p-Nitrobenzoesäure übergeht. Aus den Acetylderivaten entstehen die entsprechenden Nitrophenyläthylamine quantitativ bei der Hydrolyse mit HCl und HBr *Phthalylphenyläthylamin*, $C_6H_5CH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$, gibt unter denselben Bedingungen, bei denen aus dem Acetylderivat nur Mononitroderivat entstehen, als Hauptprod. das 2,4-Dinitroderivat (Ausbeute 70% der Theorie). Daß gleichfalls die 2,4-Verb. vorliegt, ergibt sich daraus, daß bei der Hydrolyse dasselbe Dinitrophenyläthylamin entsteht, wie aus Acetyl-2,4-dinitrophenyläthylamin. Die Acetylderivate des o- und p-Nitro-, sowie des 2,4-Dinitrophenyläthylamins sind schwache Basen, deren Salze durch W. dissoziiert werden. Acetyl-o-nitrophenyläthylamin scheint basischer zu sein, als die p-Verb. Acetyl-p-nitrophenyläthylamin gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam quantitativ Acetyl-p-aminophenyläthylamin, eine starke zweisäurige Base, die ein beständiges Dihydrochlorid gibt. Bei der Reduktion mit Sn und HCl wird die Acetylgruppe abgespalten, u. es entsteht p-Aminophenyläthylamin. Dies entspricht vollkommen dem Verhalten des Acetyl-p-nitrobenzylamins (Amsel, HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1286). Verss., p-Aminophenyläthylamin aus p-Aminobenzylcyanid durch Reduktion mit Na und A. zu erhalten, verliefen negativ. Die Reduktion verläuft anormal, und es entsteht in guter Ausbeute p-Toluidin. Ein ähnlicher Reduktionsverlauf ist schon bei anderen Alkylnitrilen beobachtet worden. Im Verlauf der vorliegenden Unterss. haben BARGER und WALPOLE (S. 170) die Einw. von rauch. HNO_3 auf Benzoyl- u. Acetylphenyläthylamin beschrieben. Sie erhielten Benzoyl-p-nitrophenyläthylamin in einer Ausbeute von nur 35% der Theorie und in noch geringerer Ausbeute das Acetylderivat.

Experimentelles. *Acetyl-p-nitrophenyläthylamin*, (p)-$NO_2C_6H_4CH_2CH_2NH\cdot COCH_3$, farblose, prismatische Krystalle (aus W.), F. 141—142° bei schnellem Erhitzen, sll. in h., l. in k. A., l. in sd. W. Hydrochlorid, $C_{10}H_{12}O_3N_2\cdot HCl$, Prismen (aus konz. HCl), F. 179—180° unter Aufbrausen, sll. in k. absol. A. Wird durch W. dissoziiert. Das p-Nitroderivat scheidet sich aus, wenn man die mit Eiswasser verd. salpetersaure Lsg. bei niedriger Temp. mit NH_3 neutralisiert. Konzentriert man das Filtrat auf dem Dampfbade, bis sich Ammoniumnitrat auszuscheiden beginnt, so krystallisiert beim Abkühlen ein Gemisch aus p- u. o-Nitroderivat aus, dem durch Verreiben mit k., verd. HCl das sll. o-Derivat leicht entzogen werden kann. — *Acetyl-o-nitrophenyläthylamin*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, schlanke Prismen (aus verd. A. und Bzl.), F. 86—88°. Geht beim Digerieren mit HBr in das Hydrobromid des *o-Nitrophenyläthylamins* über. Aus diesem entsteht beim Zers. mit Alkali die freie Base als Öl, das schwerer als W. ist, und ein krystallinisches, in A. l. Pikrat (F. 147°) gibt. — *p-Aminophenyläthylamin*, (p)$NH_2C_6H_4CH_2CH_2NH_2$. Hydrochlorid, $C_8H_{14}N_2Cl_2\cdot H_2O$, körniges Pulver (aus A. + Ä.), zers. sich bei 270—280°. Pt-Salz, $(C_8H_{14}N_2Cl_2)_2\cdot 2PtCl_4$, scharfeckige, nicht bestimmt schmelzende Prismen. Pikrat, $C_8H_{14}N_2Cl_2(C_6H_2O_7N_3)_2$, nadelförmige Prismen (aus h. W.), F. 223—224° unter Aufbrausen. — *Acetyl-p-aminophenyläthylamin*, (p)$NH_2C_6H_4CH_2CH_2NHCOCH_3$. Dihydrochlorid, $C_{10}H_{14}ON_2(HCl)_2$, Krusten von Prismen (aus W.), zers. sich bei 191—192° unter heftigem Aufbrausen, sll. in W. und absol. A. — *Acetyl-2,4-dinitrophenyläthylamin*, $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (NO_2)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCOCH_3$, charakteristische Prismen (aus W.), F. 97—98°, sll. in A., l. in h. W., sll. in verd. HCl. — *Phthalyl-2,4-di-*

nitrophenyläthylamin, $C_{16}H_{11}O_6N_3 = (NO_2)_2C_6H_3CH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$, farblose rhombische Tafeln (aus Eg.), F. 215°, unl. in W., A., l. in Eg. — *Hydrobromid des p-Nitrophenyläthylamins*, $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HBr$, Platten (aus 95%ig. A.), F. 218—219°. Hydrochlorid, $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, Tafeln oder Prismen (aus absol. A.), F. 212—214°, sll. in W. Die freie Base, $C_8H_{10}O_2N_2$, bildet ein gelbes Öl, das stark basisch ist, CO_2 aus der Luft anzieht und ein krystallinisches Carbonat bildet. Ist nicht mit Wasserdampf flüchtig. Pt-Salz, prismatische Krystalle (aus W.), zers. sich bei 223°. — *1-Phenyl-2-(p-nitrophenyläthyl)thioharnstoff*, $C_{15}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5NHCSNHCH_2 \cdot CH_2C_6H_4NO_2$, aus Phenylisothiocyanat und p-Nitrophenyläthylamin, gedrungene Prismen (aus A.), F. 136°. — *Benzolsulfo-p-nitrophenyläthylamin*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5SO_2NHCH_2CH_2C_6H_4NO_2$, aus p-Nitrophenyläthylamin bei Einw. von Benzolsulfochlorid und NaOH, Prismen (aus A. + $1\,C_2H_5OH$), F. 107—108°. Gibt bei Einw. von CH_3J und alkoh. NaOH *Benzolsulfomethyl-p-nitrophenyläthylamin*, $C_{15}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5SO_2N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_4NO_2$, rechtwinkelige Krystalle (aus A.), F. 98°, l. in sd. A., unl. in W. — *2,4-Dinitrophenyläthylamin*, $(NO_2)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$, entsteht als Hydrochlorid aus Acetyl-2,4-dinitrophenyläthylamin oder dem entsprechenden Phthalylderivat beim Erhitzen mit HCl. Die freie Base bildet ein dickes Öl. Hydrochlorid, $C_8H_{10}O_4N_3Cl$, Prismen (aus absol. A.), F. 197—198°, sll. in W., mäßig l. in k. A. Pikrat, $C_{14}H_{12}O_{11}N_6$, Nadeln (aus W.), F. 159°. — *1-Phenyl-2-(2,4-dinitrophenyläthyl-)thioharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_4N_4S = C_6H_5NHCSNHCH_2CH_2C_6H_3 \cdot (NO_2)_2$, Platten (aus A.), F. 128°, wl. in Bzl. (Amer. Chem. Journ. **43**. 310—22. April. [1/1.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Humphrey Owen Jones und **Edward John White**, *Ein vermeintlicher Fall von stereoisomeren Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs.* Die Wiederholung der Verss. von v. MILLER u. PLÖCHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1462) über die aus m-4-Xylidin und Acetaldehyd in Ggw. von verd. HCl entstandenen beiden *Verbb.* $C_{12}H_{17}ON$, die von diesen Forschern für stereoisomer in bezug auf das dreiwertige N angesehen wurden, ergab, daß diese Stereoisomerie für diese beiden Verbb. nicht möglich ist, weil sie weder durch Hitze, noch durch Lösungsmittel ineinander umgewandelt werden können, während doch bei Stereoisomerie am dreiwertigen N eine der beiden Formen sicher sehr labil sein müßte. Da nun die beiden Verbb. bei sonst sehr großer Ähnlichkeit im Spektrum (vgl. das folgende Ref.) und im chemischen Verhalten sich nur durch ihre Chlorhydrate, die aber beide leicht in dasselbe Gleichgewichtsgemisch der beiden Formen und weiter in Trimethylchinolin übergehen und durch ihre Nitrosoderivate unterscheiden, so muß man den beiden Körpern zwei nahe verwandte Konstitutionsformeln zuerteilen. Gibt man der reaktionsfähigen α-Form die von v. MILLER und PLÖCHL aufgestellte Formel $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$, dann würde die Formel $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N{<}^{CH(CH_3)}_{CH(OH)}{>}CH_2$ den Eigenschaften der β-Form bis auf die B. der Nitrosoverb. entsprechen. Aus p-Toluidin und ψ-Cumidin wurden anologe Paare von Isomeren erhalten.

Experimentelles. Man löst 10 g m-4-Xylidin in der berechneten Menge HCl, auf 120 ccm verd., u. läßt die Lsg. 18 Stdn. mit 11 ccm Acetaldehyd stehen, fügt dann 40 ccm PAe. und die berechnete Menge Alkali hinzu und sammelt das krystallinische Gemisch der beiden Isomeren. Die *α-Form* kann nur durch mechanische Auslese isoliert werden; sie bildet rhomboedrische Krystalle, F. 103—104°, ll. in Aceton, Bzl., Ä., A., swl. in k. PAe., D. 1,13. Chlorhydrat, $C_{12}H_{17}ON \cdot HCl$, aus der Base, in Bzl. gel., u. trocknem HCl, zerfließlich, F. 85° (unter Aufschäumen) nach dem Sintern bei 80°; aus der wss. Lsg. fällt Alkali ein Gemisch der α- und β-Form. Die *β-Form* bildet Nadeln aus Bzl., F. 127—128°, die Löslichkeit ist

ca. $^1/_4$ der des Isomeren, D. 1,19. Chlorhydrat, $C_{12}H_{17}ON \cdot HCl$, krystallinisch, F. 135—136°; aus der wss. Lsg. scheidet Alkali zunächst wieder die β-Form, nach einiger Zeit aber das Gleichgewichtsgemisch der beiden Formen ab. Allmählich, schneller beim Erwärmen, gehen beide Isomeren in saurer Lsg. in *2,6,8-Trimethylchinolin* über. *Verb.* $C_{12}H_{18}ON_2$, aus beiden Isomeren u. Hydroxylamin, Krystalle aus A., F. 163—166°. — *Bimolekulares Äthylidenxylidin*, $C_{20}H_{26}N_2 = C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus beiden Isomeren u. Xylidin; aus Xylidin und Acetaldehyd in A.; entsteht auch als Nebenprod. bei der Darst. der beiden Isomeren (bleibt im PAe. gel.), sechsseitige Tafeln, F. 144—145°, zll. in k. PAe., ll. in Bzl., Ä., verd. SS., swl. in A.; da die Verb. in saurer Lsg. allmählich in die beiden Isomeren und Xylidin zerfällt, so scheint in saurer Lsg. ein Gleichgewicht zwischen den drei Körpern zu bestehen. — *Verb.* $C_{15}H_{20}N_3$, aus beiden Isomeren und Benzylphenylhydrazin in A., Krystalle aus A., F. 120—121°. — Salpetrige S. verwandelt die α-Form in ein nicht zu reinigendes Öl, die β-Verb. in *Verb.* $C_{12}H_{16}O_2N_2$, gelbliche Tafeln aus Ä. und PAe., F. 112—113°.

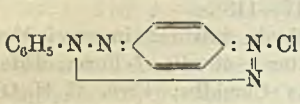
Verb. $C_{11}H_{15}ON$, aus p-Toluidin und Acetaldehyd, existiert in zwei Modifikationen; α-Form, Tafeln, F. 108—110°, ist leichter l. als die β-Form, Tafeln, F. 164—167°. — Dasselbe gilt für das Prod. aus Cumidin; *Verb.* $C_{13}H_{19}ON$: α-Form, F. 80°; β-Form, F. 110—112°; die bimolekulare *Verb.* $C_{22}H_{30}N_2$ bildet Krystalle, F. 160—161°, l. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 632—44. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren des p-Toluidins, m-Xylidins und ihrer Kondensationsprodukte mit Acetaldehyd.* Vf. hat die *Absorptionsspektren* des p-Toluidins, m-Xylidins, des *bimolekularen Äthylidenxylidins*, der α- und β-Formen der *Verbb. aus p-Toluidin, bezw. m-4-Xylidin und Acetaldehyd* (vgl. vorst. Ref.) ermittelt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 644—50. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Clarence Smith und **Constance Hamilton Watts**, *Absorptionsspektren und Schmelzpunktskurven aromatischer Diazoamine.* MELDOLA und STREATFEILD haben bewiesen, daß drei isomere *m,p'-Dinitrodiazoäthylaminobenzole* existieren: I. *m-Nitrobenzoldiazoäthylamino-p-nitrobenzol*, $O_2N^3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$, F. 174,5 bis 174,8°; II. *p-Nitrobenzoldiazoäthylamino-m-nitrobenzol*, $O_2N^3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$, F. 188,5—188,7°. und III. *m,p'-Dinitrodiazoäthylaminobenzol*, $O_2N^3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$, das durch Äthylieren von *m,p'-Dinitrodiazoaminobenzol* erhalten wird, während die ersteren aus diazotiertem Nitroanilin durch Kuppeln mit äthyliertem Nitroanilin entstehen. Nun besitzt III., das aus gleichen Teilen von I. und II. durch Erhitzen synthetisiert werden kann, genau dasselbe Absorptionsspektrum wie die unalkylierte Stammverb., das aber von den Spektren von I. und II. verschieden ist. Wenn aber III. eine feste Lsg. gleicher Teile von I. und II. ist, was durch Mol.-Gew.-Beststt. und das Zusammenfallen seines F. mit dem Minimum der Schmelzpunktskurve der Gemische von I. und II. bewiesen wird, so wird man aus der Identität der Absorptionsspektren den Schluß ziehen, daß auch die Stammverb. und demnach alle Diazoamine Gemische zweier isomeren Formen sind. GOLDSCHMIDTs Annahme, daß in den Diazoaminen das H an das N tritt, das das stärker negative Aryl trägt, ist damit widerlegt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 562—71. März. East London College.) FRANZ.

John Theodore Hewitt und **Ferdinand Bernard Thole**, *Die Farbe und Konstitution von Azokörpern.* Teil V. (Teil IV: Journ. Chem. Soc. London **95**. 1393; C. **1909**. II. 1222.) Die bei der B. von einsäurigen Salzen von p-Aminoazokörpern auftretende Rotfärbung wird durch Umlagerung in eine chinoide Form erklärt.

Letztere müßte spektroskopisch von normalen Azokörpern deutlich unterschieden sein, was insofern bestätigt wird, als *Aminoazobenzolhydrochlorid* ein ganz anderes *Absorptionsspektrum* als *Benzolazobenzoldiazoniumchlorid* u. *Benzolazophenyltrimethylammoniumjodid* besitzt. Die Spektren der beiden letzteren Verbb. sind aber nicht so ähnlich, wie man es von Körpern analoger Konstitution erwarten sollte, so daß, selbst wenn man den Unterschied auf die Verschiedenheit der Gruppen $\cdot N(:N)Cl$ und $\cdot N(CH_3)_3Cl$ zurückführen könnte, aus diesen Beobachtungen keine weitergehenden Schlüsse gezogen werden können. Die Absorptionsspektren des *Jodazobenzols* in A. und in alkoh. HCl machen die Existenz eines Jodoniumsalzes, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : J \cdot Cl$, wahrscheinlich. — Festes *Benzolazobenzoldiazoniumchlorid*, $C_{12}H_9N_4Cl = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$, erhält man beim Diazotieren von Aminoazobenzolhydrochlorid in A. mit Amylnitrit u. Fällen des Prod. mit Ä., mkr. Prismen; Chloroplatinat, $(C_{12}H_9N_4)_2PtCl_6$, lachsfarbiges Pulver. — In Anlehnung an die CAIN-sche Formulierung der Diazoniumsalze könnte das Benzolazobenzoldiazoniumchlorid, als ein Beispiel der besonders beständigen Diazoniumsalze mit einem p-ständigen, negativen Substituenten die nebenstehende chinoide Formel erhalten, die zum Unterschied von den hemichinoiden Formeln CAINs die größere Beständigkeit zum Ausdruck bringen soll. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 511—17. März. East London College.) FRANZ.

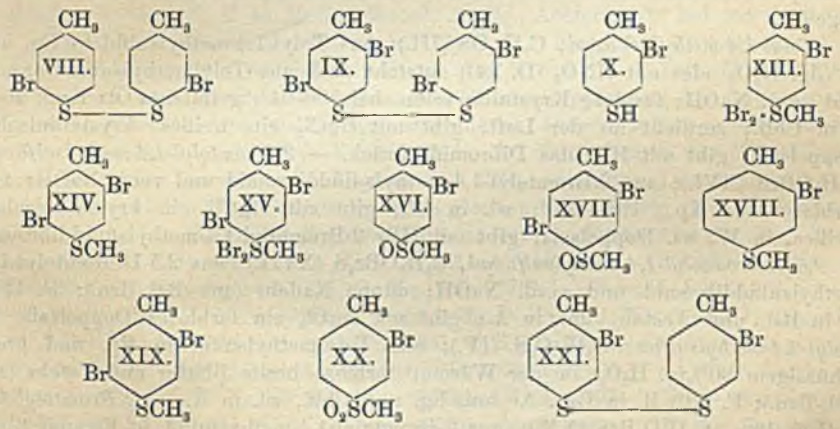


W. Scharwin, *Über die Farbe von Lösungen der Nitrophenole.* Es wurde beobachtet, daß die Färbung von Nitrophenolsalzen mit steigender Verdünnung zunimmt, was auf eine Dissoziation der Salze mit stärker gefärbten Ionen oder auf Neubildung chinoid gebauter Molekeln zurückgeführt werden könnte. Betreffs letzterer Erscheinung ist noch keine Gesetzmäßigkeit bekannt. Die Intensität der Farbe vergrößert sich in wss. und alkoh. Lsgg., nicht in Benzollsg. Die vergleichenden Unterss. (vgl. Original) wurden in einem WOLFschen Colorimeter vorgenommen. Wenn C_v die Farbintensität der Lsg. bei der Verdünnung v ist, C_∞ solche bei unendlicher Verdünnung, so kann $\beta = \frac{C_v}{C_\infty}$ der „Farbgrad" genannt werden. Wenn der Farbgrad der Dissoziation parallel geht, so könnte die OSTWALDsche Verdünnungsformel: $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = k$ angewandt werden. Geeigneter erweist sich jedoch die Formel $\frac{\beta}{v(1-\beta)} = k'$, da der Farbgrad sich anders verhält als die elektrolytische Leitfähigkeit. Für $C_\infty = 22$ ist $k = 0{,}00046$ (konstant). Die Unterss. wurden für o- und p-Nitrophenol bis zur Verdünnung von 1200 pro Mol. in alkoh. Lsg. durchgeführt. Wenn die Leitfähigkeit und der Farbgrad graphisch in Kurven festgelegt werden, ist ein guter Parallelismus beider Erscheinungen zu konstatieren, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß der Farbgrad mit der Ionisation zusammenhängt. — Ähnliche Erscheinungen wurden bei einer alkoh. Lsg. von Alizarin beobachtet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 237—49. 12/3. Moskau. Färber-Lab. der K. Techn. Schule.) FRÖHLICH.

Th. Zincke und **W. Frohneberg**, *Über p-Thiokresol.* p-Thiokresol (I.) geht unter dem Einfluß von Cl oder Br leicht in das Sulfochlorid (V.), bezw. Sulfobromid (VI.) über; als Zwischenprod. entsteht das Disulfid (VII.). Substitution findet nicht statt. Diese Umwandlung scheint nach den Erfahrungen beim Dithiohydrochinon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2722; C. **1909**. II. 908) und bei anderen Verbb., z. B. Dithiodiphenol, bei den aromatischen Mercaptanen (*Thiophenolen*)

allgemein zuzutreffen. In anderer Weise verläuft die Einw. der Halogene, wenn CCl_4 als Lösungsmittel dient; das zunächst sich bildende Disulfid (VII.) erleidet z. B. mit Br einfach Substitution zu einem Di- oder Tetrabromderivat (VIII. und IX.), welche sich leicht reduzieren lassen zu gebromten Mercaptanen, z. B. (X.). — Im Methylsulfid (II.) werden durch Cl in CCl_4 die H-Atome des Methyls durch Cl ersetzt zur Verb. (XI.), eine Rk. die nach den Erfahrungen bei der Methylverb. des Dithiohydrochinons allgemein zu sein scheint; man erhält hier bei der Einw. von Anilin analog Triphenylguanidin und Thiokresol. Bei der Einw. von Br wird dagegen die Methylgruppe nicht angegriffen, man erhält die Verbb. XII., XIII. oder XIV. und aus letzterer leicht das Bromadditionsprod. (XV.). Diese Bromadditionsprodd. tauschen das addierte Br leicht gegen O aus und gehen in Sulfoxyde (III., XVI. und XVII.) über. Umgekeht gehen die Sulfoxyde mit HBr wieder in die Bromadditionsprodd. über. — Natriumdisulfit entzieht den Additionsprodd. sofort Br, und es entstehen die Sulfide (II., XVIII., XIX.). Diese Sulfide gehen durch Oxydation wieder in die Sulfoxyde (III., XVI., XVII.), sowie in die Sulfone, z. B. XX., über. — Wirkt Br ohne Lösungsmittel auf das Sulfid II., so wird die Methylgruppe abgespalten, und man erhält ein Dibromdisulfid, welches verschieden ist von VIII., bei weiterer Bromierung aber in dasselbe Tetrabromderivat IX. übergeht wie dieses; danach muß dem aus dem Methylsulfid dargestellten Dibromdisufid Formel XXI. zukommen. Dieses Dibromdisulfid XXI. liefert ein Sulfochlorid, das augenscheinlich identisch ist mit dem Chlorid der o-Bromtoluolsulfosäure; es enthält sonach CH_3 und Br in Orthostellung, was ein weiterer Beweis ist für seine Konstitution.

I. $CH_3C_6H_4SH$ II. $CH_3C_6H_4 \cdot SCH_3$ III. $CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$
IV. $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ V. $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ VI. $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2Br$
VII. $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$ XI. $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3$ XII. $CH_3C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$



Experimenteller Teil. *p-Toluolsulfochlorid* (V.); aus p-Thiokresol in Eg. mit Cl; weiße blätterförmige Krystalle; F. 69°. — *p-Toluolsulfobromid*, $C_7H_7O_2BrS$ (VI.); entsteht ebenfalls in Eg. mit Br; flache Prismen (aus wenig Bzn.); F. 93—94°; ll.; gibt bei der Reduktion p-Thiokresol. — *p-Ditolyldisulfid* (VII.); aus Thiokresol in Eg. und 40%ig. $FeCl_3$. — *3,3'-Dibrom-p-ditolyldisulfid*, $C_{14}H_{12}Br_2S_2$ (VIII.); aus Thiokresol in CCl_4 mit Br bei 100°; farblose Blättchen (aus verd. A.); F. 88°; ll. in Ä., Eg. und CCl_4; unl. in Alkali; gibt mit Eg. und Cl *Brom-p-toluolsulfochlorid*, $C_7H_6O_2ClBrS$; Nadeln; F. 80°; sll. in Bzl., Aceton, Chlf. und Eg., l. in Bzn. — *2,2'-Dibrom-p-ditolyldisulfid*, $C_{14}H_{12}Br_2S_2$ (XXI.); aus Tolylmethylsulfid (II.) und Br

bei 100°; farblose Nadeln (aus Eg.); F. 100°; sll. in Ä., Aceton und Chlf., l. in Äthylalkohol und Eg.; geht mit alkoh. K_2S in das gebromte Mercaptan über; gibt in Eg. mit Chlor *2-Brom-p-toluolsulfochlorid;* F. 60° (aus Eg.). — *2,2',5,5'-Tetrabrom-p-ditolyldisulfid*, $C_{14}H_{10}Br_4S_2$ (IX.); aus p-Thiokresol in CCl_4 und viel Br bei 100° oder aus den beiden Dibromverbb.; farblose, würfelförmige Krystalle (aus Bzl.-Bzn.); F. 169—170°; wl. in Ä. u. Eg., fast unl. in A. und Aceton. — *2-Brom-1,4-thiokresol*, C_7H_7BrS (X.); aus 2,2'-Dibrom-p-ditolyldisulfid in A. und alkoh. K_2S; warzenförmige Kryställchen (aus Methylalkohol); F. 40°; ll. in Ä., Aceton, Chlf. u. Bzn., wl. in A.

1,4-Tolylmethylsulfiddibromid, $C_8H_{10}Br_2S$ (XII.); aus p-Tolylmethylsulfid (riecht stark und eigenartig) in Eg. u. Br unter Kühlung; gelbrote Nädelchen; l. in Chlf. und Bzl., wl. in k. Ä. und Bzn.; schm. bei 55—60° unter Zers.; spaltet beim Aufbewahren oder beim Erhitzen mit Lösungsmitteln HBr ab. — *2-Bromtolyl-1,4-methylsulfiddibromid*, $C_8H_9Br_3S$ (XIII.); aus p-Tolylmethylsulfid in Eg. mit Br bei gewöhnlicher Temp.; bräunlichrote Nadeln (aus Eg. oder Chlf.); schm. bei 90—95° unter Zers.; ll. in Bzl., Eg. und Chlf. — *2,5-Dibromtolyl-1,4-methylsulfiddibromid*, $C_8H_8Br_4S$ (XV.); aus Dibromtolylmethylsulfid in Eg. und Br; rote Nadeln; schm. bei 100—105° unter Zers.; l. in Bzl., Chlf. und Eg.; gibt mit Natriumdisulfit Dibromtolylmethylsulfid zurück. — *2-Bromtolyl-1,4-methylsulfid*, C_8H_9BrS (XVIII.); aus 2-Bromtolylmethylsulfiddibromid und Natriumdisulfitlsg.; farbloses, fast geruchloses Öl; $Kp._{25}$ 158°. — *2,5-Dibromtolyl-1,4-methylsulfid*, $C_8H_8Br_2S$ (XIV.); aus Tolylmethylsulfid in CCl_4 u. viel Br bei 110°; farblose Nadeln; F. 86°; ll. in Ä., Aceton und Chlf., l. in Eg., Methylalkohol u. A. — *1,4-Tolyltrichlormethylsulfid*, $C_8H_7Cl_3S$ (XI.); aus Tolylmethylsulfid in Eg. mit Cl; farblose Krystalle; F. 23°; $Kp._{15}$ 150°; ll. in Eg., Aceton u. Chlf. — *2-Bromtolyl-1,4-trichlormethylsulfid*, $C_8H_6Cl_3BrS$; aus 2-Bromtolylmethylsulfid in Eg. und Cl; dicke Tafeln (aus Bzn.); F. 57°; ll.; ein Nebenprod. (dünne Nadeln aus Chlf., F. 112°) bleibt beim Auskochen mit Bzn. ungelöst.

Tolyl-1,4-methylsulfoxyd, $C_8H_{10}OS$ (III.); aus Tolyl-1,4-methylsulfid in Eg. und 33%ig. H_2O_2 oder mit HNO_3 (D. 1,4); entsteht auch aus Tolylmethylsulfiddibromid und verd. NaOH; farblose Krystalle; schm. bei 50—54°; gelbliches Öl; $Kp._{38}$ 168°; l. in Chlf.; zerfließt an der Luft; gibt mit $HgCl_2$ ein weißes, krystallinisches Doppelsalz; gibt mit HBr das Dibromid zurück. — *2-Bromtolyl-1,4-methylsulfoxyd*, C_8H_9OBrS (XVI.); aus 2-Bromtolyl-1,4-methylsulfiddibromid und verd. NaOH; fast farbloses Öl; $Kp._{30}$ 198—200°; wl. in W.; gibt mit $HgCl_2$ ein krystallinisches, weißes, in W. wl. Doppelsalz; gibt mit HBr 2-Bromtolyl-1,4-methylsulfiddibromid. — *2,5-Dibromtolyl-1,4-methylsulfoxyd*, $C_8H_8OBr_2S$ (XVII.); aus 2,5-Dibromtolyl-1,4-methylsulfiddibromid und verd. NaOH; dünne Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 128°; ll. in Bzl. und Aceton, unl. in Ä.; gibt mit $HgCl_2$ ein farbloses Doppelsalz. — *Tolyl-1,4-methylsulfon*, $C_8H_{10}O_2S$ (IV.); aus Tolylmethylsulfid in Eg. und überschüssigem 30%ig. H_2O_2 in der Wärme; farblose breite Blätter und Tafeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 89°; ll. in Bzl., Aceton, Eg. und Chlf., wl. in Ä. — *2-Bromtolyl-1,4-methylsulfon*, $C_8H_9O_2BrS$ (XX.); aus 2-Bromtolyl-1,4-methylsulfid in Eg. mit überschüssigem 30%ig. H_2O_2 in der Wärme; farblose Nadeln; F. 101°; ll. in Ä., Bzl. und Aceton; l. in A. und Eg., wl. in Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 837—48. 9/4. [15/3.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

Th. Zincke und **K. Zahn**, *Über 1,2-Phenylmethylglykole.* Vor längerer Zeit hat ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 708) zwei aus einem Dibromid des Propylbenzols dargestellte Glykole beschrieben, die als *α-* und *β-Phenylmethylglykol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, bezeichnet wurden. Das als Ausgangsmaterial dienende *Dibrompropylbenzol* ist identisch mit der Verb., die durch Addition von Br aus dem

Propenylbenzol gewonnen wird und besitzt demnach die früher angenommene Konstitution. — Bei der Darst. des *Propenylbenzols*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 621; C. **1903**. I. 703) muß zur völligen Abspaltung von HCl mit Pyridin bis auf 140°, statt, wie angegeben, auf 125° erhitzt werden. — Beide Glykole entstehen stets nebeneinander, je nach den Versuchsbedingungen das eine oder andere in erheblich größerer Menge. Beide Glykole sind inaktiv und racemische Verbb., deren Spaltung bisher nicht gelungen ist. Mit PBr_5 geben sie identische Dibromide, die sich wieder rückwärts in das Gemisch von α- u. β-Glykol überführen lassen. Bei der Benzoylierung mittels Benzoesäureanhydrid oder nach SCHOTTEN-BAUMANN liefert jedes Glykol zwei Benzoesäureester, von welchen der eine bei der Verseifung das α-Glykol, der andere das β-Glykol gibt. Unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel gehen die Glykole in das *Benzylmethylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, über. Ob bei dieser Umwandlung auch α-Pinakoline auftreten, hat nicht entschieden werden können. — Bei durchgreifender Oxydation geben die beiden Glykole Benzaldehyd u. Acetaldehyd, bei gemäßigter ein *Oxyketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, und *Phenylmethylglyoxal*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Phenylmethylglykol. Man kocht 10 Stdn. 100 g Dibrompropylbenzol mit 110 g frisch geschm. K-Acetat und 300 g Eg. und verseift den erhaltenen Essigsäureester des Glykols mit alkoh. KOH. Das erhaltene Rohprod. besteht in der Hauptsache aus α-Glykol, enthält aber stets etwas β-Verb. Krystalle aus Ä. + Bzn., F. 56—57° (früher 52—53°). — *β-Phenylmethylglykol.* Bei 3—4tägigem Kochen von 100 g Dibrompropylbenzols mit 80 g Pottasche in 500 g W. Krystalle aus Ä. + Bzn., F. 92—93°. — Zur Darst. der *Benzoesäureester* werden die Glykole mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160° erhitzt und die rohen Ester aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es entsteht stets der dem angewandten Glykol entsprechende Ester in größerer Menge und krystallisiert zuerst aus. — *Dibenzoat des α-Glykols*, $C_{23}H_{20}O_4$. Krystalle, F. 76—77°, ll. in Methylalkohol, A., Eg., Aceton; gibt bei der Verseifung das α-Glykol. — *Dibenzoat des β-Glykols*, $C_{23}H_{20}O_4$. Nadeln, F. 101°, etwas weniger l. als die α-Verb.; gibt bei der Verseifung das β-Glykol. — Das Dibenzoat der β-Verb. wird auch erhalten, wenn man das Dibrompropylbenzol mit Ag-Benzoat in sd. Toluol umsetzt. Das gleichzeitig entstandene Dibenzoat des α-Glykols läßt sich nicht isolieren, aber durch Verseifung in den Mutterlaugen der β-Verb. nachweisen. — Beim Verreiben der Glykole mit PBr_5 wird das Dibrompropylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, erhalten. — Beim Kochen der Glykole (α-Glykol reagiert rascher) mit verd. H_2SO_4 (1 : 4) entsteht das zuerst von RADZISZEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **3**. 198; TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. **142**. 1537; C. **1906**. II. 430) beschriebene *Benzylmethylketon* $C_9H_{10}O$; Kp. 214—215°. — *Phenylhydrazon.* F. 86—87° (TRENKLER: 83°). — Beide Glykole werden durch CrO_3 u. $KMnO_4$ zu Benzaldehyd und Acetaldehyd oxydiert. — *Ketonalkohol*, $C_9H_{10}O$ (Formeln s. Einleitung). Man erwärmt das α- oder β-Glykol mit HNO_3 (D. 1,36) vorsichtig u. kühlt durch Einstellen in W., sobald die Rk. beginnt. Gelbes Öl, Kp. 240—242°. — *Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 184—185° (Zers.). — *Benzoesäureester.* Mittels Benzoesäureanhydrid dargestellt. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 109—110°, ll. in A. und Bzl. — *Phenylmethylglyoxal*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ (MÜLLER, v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2119; **22**. 2198). Aus dem α- oder β-Glykol durch verd. HNO_3 auf dem Wasserbade. Gelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp. 215—220°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 849—55. 9/4. [15/3.] Marburg. Chem. Inst.) SCHMIDT.

W. Manchot, *Über die Kondensation von Benzaldehyd mit Guajacol.* Veranlaßt durch die Arbeit von DANCKWORTT über Kondensation von Aldehyden mit Phenolen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4163; C. **1909**. II. 1929) berichtet Vf. über ähnliche

Verss. *Guajacol* und *Kresol* geben mit aromatischen Aldehyden harzige Kondensationsprodd.; nur *Benzaldehyd* und Guajacol liefern eine krystallisierte Verb., die auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Guajacol enthält. Bisher hat man derartige Prodd. nur amorph erhalten. — Man gewinnt das *Diguajacylphenylmethan*, $CH(C_6H_5)[C_6H_3(OH)(OCH_3)]_2$, aus Guajacol und Benzaldehyd in Eg. + H_2SO_4 durch 5-stdg. Stehen in der Kälte und Aufgießen auf Eis; harte, weiße Krystalle aus wenig h. Toluol; F. 148°; ll. in h. A. und Toluol; nicht oder swl. in W.; besitzt schwachen guajacolähnlichen Geruch. Mit konz. H_2SO_4 gibt die Substanz intensive Färbung, die bei Luftabschluß orange, an der Luft intensiver rot ist. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, bei den amorphen Kondensationsprodd. des Guajacols und Kresols mit Salicylaldehyd, Vanillin und anderen aromatischen Aldehyden. Von k. Natronlauge wird das Prod. gelöst und durch HCl wird es ausgefällt; durch konz. NaOH werden die Krystalle allmählich blau. $FeCl_3$ bewirkt in A. einen blaugrünen Nd.; NH_3-Ag-Lsg. wird reduziert. — Aus Kresol und Benzaldehyd konnte kein krystallisierbares Prod. erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 949—51. 9/4. [21/3.].)
JOST.

A. Bistrzycki und **Martin Fellmann**, *Kohlenoxyd aus Aldehyden. (1. Mitteilung).* Die aus Salicylaldehyd und Benzilsäure entstehende (*4-Oxy-3-aldehydotriphenylessigsäure*, $C_{21}H_{15}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot C_6H_3(CHO)(OH)$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 53; C. **1906**. I. 758) löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit grünstichig orangeroter Farbe unter lebhafter Entw. von *Kohlenoxyd*, von dem der größte Teil schon bei Zimmertemp., der Rest bei 100° entweicht; bei dieser Temp. entspricht das konstant gewordene Gasvolumen einem Mol. CO auf 1 Mol. S., analog dem Verhalten der p-Oxytriphenylessigsäure. Durch Eintragen der bei Zimmertemp. erhaltenen Schwefelsäurelsg. in k. W. erhält man den *o-Oxyaldehyd des Triphenylcarbinols*, $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CHO)(OH)$, F. 123—124°. — Bei weiterem Erhitzen der schwefelsauren Lsg. der S. über 100° nimmt das Volumen des aufgefangenen CO von 120—190° wieder zu; dieses CO entstammt der Aldehydgruppe, denn die p-Oxytriphenylessigsäure gibt selbst bis 250° nur die monomolekulare Menge des Gases ab.

Daraufhin wurde das Verhalten einfacherer Aldehyde beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 untersucht. — Frisch destillierter *Salicylaldehyd* löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter, etwas grünstichiger Farbe, die beim Erhitzen unter CO-Entw. in Dunkelrot übergeht. Die Kohlenoxydabspaltung ist am stärksten bei 160—170°; von 170° erfolgt auch anfänglich schwache, später stärkere Entw. von SO_2. Das CO-Volumen entspricht $^2/_3$ der monomolekularen Menge. — *p-Oxybenzaldehyd* entwickelt gleichfalls von 160—170° viel CO (17,16 statt 22,95 ccm), daneben SO_2. Die Lsg. ist bei schwachem Erwärmen farblos, beim Erhitzen gelblich, braun, schließlich rotbraun. — *m-Oxybenzaldehyd* entwickelt bis 260° kein CO, von 190° ab SO_2; die k. Lsg. ist grünstichig braun, die h. grünstichig schwarz, schließlich braunschwarz. — Benzaldehyd entwickelt von 170—210° wenig CO (3,28 statt 26,41 ccm); Lsg. k. gelblichbraun, h. dunkelbraun. Phosphorsäure (1,7) spaltet kein CO ab; bei ca. 180° destilliert der Aldehyd aus der Lsg. heraus. — *o-Toluylaldehyd*: Lsg. k. braun, h. grünlichschwarz; ab 140° reichlich CO (11,04 statt 23,33), später auch SO_2. Endtemp. 230°. — *p-Toluylaldehyd*: ab 140° CO (15,46 statt 23,33), von ca. 180° an auch SO_2; Endtemp. 230°. Lsg. k. orangebraun, beim Erhitzen erst hellgelb, schließlich braunschwarz. — *m-Toluylaldehyd*: ab ca. 160° wenig CO (3,73 statt 23,33), später auch SO_2; Endtemp. 230°. Lsg. k. grünstichig orange, beim Erhitzen braunrot, dann grünschwarz. — *o-Phthalaldehydsäure* gibt bis 240° kein CO u. ist vielleicht in der konz. H_2SO_4 als Äther der tautomeren Form $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$ enthalten.

— *Önanthol* gibt von ca. 190° etwas CO (2,2%), doch unter starker Schwärzung und lange vorher beginnender SO_2-Entw., so daß es zweifelhaft erscheint, ob das CO der Aldehydgruppe entstammt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 772—76. 9/4. [26/2.] Freiburg-Schweiz. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

J. B. Senderens, *Katalyse der aromatischen Säuren.* (Vgl. S. 335 und 1008.) Vf. hat zunächst eine Reihe von Katalysatoren auf ihre Wrkg. gegenüber einem Gemisch von Benzoesäure mit einer Fettsäure untersucht und gefunden, daß zur Darst. der *aromatischen Ketone* 3 Katalysatoren, nämlich Thorerde, Zirkonerde und Uranoxydul, UO_2, dienen können. Von diesen ist die Thorerde der beste Katalysator, da er regelmäßiger als die Zirkonerde und rascher als das UO_2 wirkt. — Weiter hat Vf. in der l. c. angegebenen Weise Thorerde auf *Phenylessigsäure, Hydrozimtsäure*, die 3 *Toluylsäuren* und die beiden *Naphthoesäuren* allein oder im Gemisch mit Fettsäuren einwirken lassen und dabei etwa 30 verschiedene aromatische Ketone erhalten, über die er später berichten wird. Während diejenigen aromatischen SS., bei denen die COOH-Gruppe direkt an den aromatischen Kern gebunden ist, keine s. Ketone bildeten, trat die B. eines solchen bei denjenigen SS., deren COOH-Gruppe durch Vermittlung eines aliphatischen Restes an den Kern gebunden ist, stets ein. Phenylessigsäure lieferte so im Gemisch mit Fettsäuren neben dem gemischten Keton eine gewisse Menge *Dibenzylketon*, welches leicht in reinem Zustande aus der Phenylessigsäure allein zu erhalten ist. Ebenso entstand aus Hydrozimtsäure allein das *s. Diphenyl-1,5-pentanon-3* und gewisse Mengen hiervon neben dem gemischten Keton, wenn sie zusammen mit einer Fettsäure über Thorerde geleitet wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 702—4. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Erlenmeyer und **G. Hilgendorff**, *Zur Zimtsäurefrage.* Durch die Unterss. von RIIBER, GOLDSCHMIDT (S. 922) sind viele frühere Beobachtungen der Vff. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2665; C. **1909**. II. 820) bestätigt worden. Trotz der äußerlichen Ähnlichkeit sind Vff. der Ansicht, daß keines der untersuchten Gemische von *Storaxsäure* und *Chlorzimtsäure* etc. mit der von ihnen benutzten, chlorfreien *synthetischen Zimtsäure* identisch ist. Man überzeugte sich bei allen Verss. von der Chlorfreiheit des verwendeten Benzaldehyds, sowie der synthetischen und *Heterozimtsäure.* Da die nach den verschiedensten Methoden gewonnene Heterozimtsäure auch schwefel- und stickstofffrei ist, so könnten als verunreinigende Substanzen nur noch alkyl-, hydroxyl- und alkyloxylsubstituierte Zimtsäuren in Frage kommen, deren Anwesenheit sich aber in keinem Falle nachweisen ließ. Nach Ansicht der Vff. wird die veränderte Krystallisation der Storaxsäure nicht durch eine substituierte, sondern durch eine neue nichtsubstituierte Zimtsäure hervorgerufen. Unterwirft man nämlich Storaxsäure in Natronlauge + $KMnO_4$ der Wasserdampfdest., so liefert der übergegangene *Benzaldehyd* nicht Storaxsäure, sondern synthetische S. Dieser Vers. läßt nur noch die Annahme zu, daß sich der Storaxbenzaldehyd als solcher in seinen Eigenschaften ändern kann. Der Konstitutionsbeweis für den aus Storaxbenzaldehyd durch Alkalien entstehenden Begleitaldehyd kann man nur mit Hilfe der Ausschließungsmethode erbringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 955—58. 9/4. [17/2.].) JOST.

I. Ostromisslenski und **J. Burshanadse**, *Über die pyrogene Zersetzung der Naphtha in Gegenwart von Katalysatoren. I. Über den Bildungsmechanismus des Benzols bei der pyrogenen Zersetzung der Naphtha.* Vff. wollen die *B. von aromatischen KW-stoffen* bei hohen Tempp. aus Naphtha dadurch erklären, daß sie als Zwischenprod. Acetylen annehmen, welches sich bekanntlich zu Benzol poly-

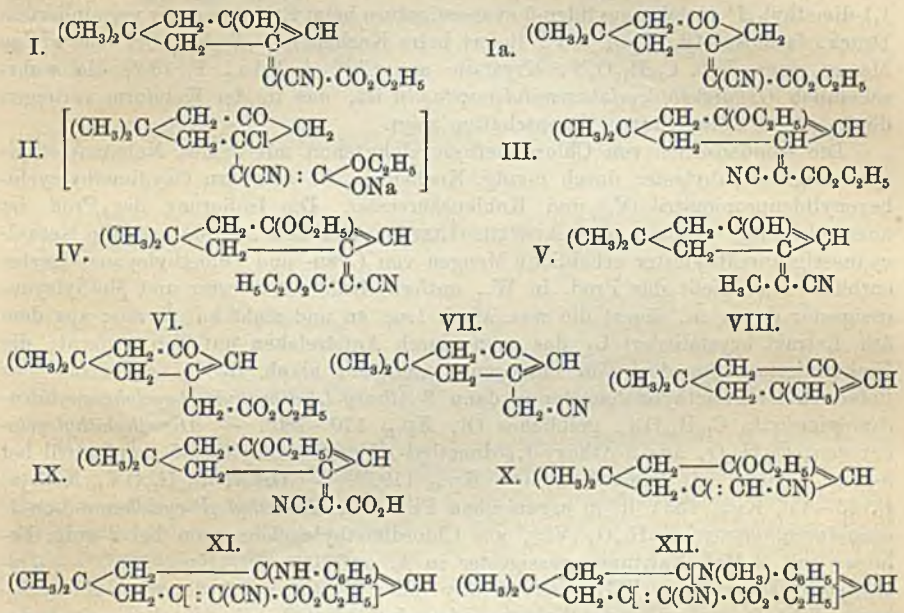
merisiert, wobei letzterer Vorgang katalytisch beschleunigt werden kann. Beim Erhitzen der Naphtha selbst in Ggw. von solchen Katalysatoren müßte dann auch die Ausbeute an aromatischen KW-stoffen größer sein. Es wurden diverse Verss. angestellt, um diese „Aromatisierung" aufzuklären, wobei folgende Bedingungen in Betracht gezogen wurden: 1. die Art, Menge u. der Zustand des Katalysators; 2. die Temp.; 3. die Einwirkungsfläche; 4. die Schnelligkeit der Naphthazufuhr. Durch ein Verbrennungsrohr, auf 700° erhitzt, das eine Eisendrahtnetzspirale enthielt, wurde Naphtha geleitet. Aus den Prodd. konnte 10,9% Benzol isoliert werden, gegenüber 7,75% bei einem ähnlichen Vers. ohne Katalysator. Bei der Anwendung von Nickel wurde kein Benzol erhalten, wohl freier Wasserstoff, was darauf hinweist, daß die Rk. in diesem Fall nach SABATIER und SENDERENS umgekehrt verläuft.

II. Über die Zersetzung der KW-stoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff durch Kontakt. Ein äußerst leichtes, zu verschiedenen Zwecken brauchbares Gas, wie z. B. zum Füllen von Luftballons, zur Beleuchtung, Beheizung etc., konnten Vff. durch katalytische Zers. der Naphtha oder anderer KW-stoffe, z. B. Benzol, erhalten. Am besten wirken Nickel, Nickeloxyd und Manganoxyde als Katalysatoren bei 600 bis 750°, wobei sich fast keine flüssigen Prodd., kein Acetylen, Äthylen und CO_2 bilden; als Rest hinterbleibt Koks. In erster Phase bilden sich Koks und gasförmige Prodd., die in zweiter Phase bei 600—750° katalytisch in Kohlenstoff und Wasserstoffgas zers. werden. Das entweichende Gas enthält 75—80% Wasserstoffgas. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 195—207. 12/3. [23/1.] Moskau. Lab. d. Kaiserl. Technischen Schule.) FRÖHLICH.

Arthur William Crossley und **Charles Gilling**, *Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf 5-Chlor-1,1-dimethyl-Δ^4-cyclohexen-3-on.* Das Kondensationsprod. von *5-Chlor-1,1-dimethyl-Δ^4-cyclohexen-3-on* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 19; C. **1909**. I. 853) und *Natriumcyanessigester* ist eine einbasische Säure, deren Säurenatur durch die Anwesenheit eines sauren Hydroxyls erklärt werden muß, weil die Verb. durch alkoh. H_2SO_4 leicht alkyliert wird und mit Anilin und Monomethylanilin unter Austritt von W. Kondensationsprodd. liefert. Da ferner beide H des CH_2 des Cyanessigesters verschwunden sind, denn die Einführung eines zweiten Alkyls mittels Na und Alkyljodid gelingt nicht, so muß das Kondensationsprod. die Formel I. haben. Die B. einer solchen Verb. wird leicht verständlich, wenn man nach THORPE (Journ. Chem. Soc. London **77**. 925; C. **1900**. II. 466) annimmt, daß sich Natriumcyanessigester in der Form $HC(CN):C(OC_2H_5)\cdot ONa$ an das Halogenid unter B. von II. anlagert, aus dem unter Austritt von NaCl Ia., bezw. I. hervorgeht. Nun treten aber die Alkylderivate des 3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylesters (I.) in zwei, wahrscheinlich cis-trans-isomeren Formen (III., IV.) auf, während die Stammverb. nicht zerlegt werden kann, was darauf hinweist, daß die Tautomerie zwischen I. und Ia. durch die Alkylierung in eine stabile Isomerie übergeht, ein Schluß der durch das spektroskopische Verhalten (E. C. C. BALY, TUCK) dieser Verbb. bestätigt wird. Bei der Kondensation von Chlordimethylcyclohexenon mit *Methylcyanessigsäureäthylester* entsteht Oxydimethylcyclohexenylidenpropionitril (V.), indem das Carboxäthyl, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, in Form von Kohlensäureester abgespalten wird, was schon früher beim Malonester (l. c.) beobachtet wurde und eine weitere Analogie im Verhalten des *Acetessigesters* findet, der bei der Rk. mit Chlordimethylcyclohexenon Dimethylcyclohexenonessigsäureäthylester (VI.) und Essigester liefert.

Die Hydrolyse von I. durch saure Agenzien führt unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung zum Dimethylcyclohexenonacetonitril (VII.), das weiterhin, ebenfalls unter CO_2-Entw., in Trimethylcyclohexenon (VIII.) übergeht; ähnlich verläuft auch

die saure Hydrolyse der Alkoxyverbb. Behandelt man aber die Äthoxyverbb. (III., IV.) mit alkoh. KOH, so erhält man aus beiden dieselbe Äthoxydimethylcyclohexenylidencyanessigsäure (IX.), so daß während der Hydrolyse die eine der beiden isomeren als die unter diesen Bedingungen allein beständige Form gebildet wird. Gleichzeitig tritt bei Anwendung von methylalkoh. KOH eine leichte Ersetzung der Äthoxygruppe durch Methoxyl ein; diese Rk. ist umkehrbar. Beim Erhitzen zerfällt IX. in CO_2 und 3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-acetonitril (X.), das bei der sauren Hydrolyse VIII. liefert.



Experimentelles. *3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester* (I.) [1,1-Dimethylcyclohexan-3-onyliden-5-cyanessigsäureäthylester (Ia.)], $C_{13}H_{17}O_3N$, aus 1 Mol. Chlordimethylcyclohexenon u. 2 Mol. Natriumcyanessigester in A. bei 6-stdg. Erhitzen und Ansäuern der mit Ä. ausgezogenen wss. Lsg. des Prod. mit H_2SO_4, weiße Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 141°, ll. in Aceton, Chlf., A., Essigester; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün; einbasische S.; $Ag \cdot C_{13}H_{16}O_3N$, gelber, amorpher, wenig beständiger Nd. — *3-Anilino-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (XI.), aus 3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigester beim Erhitzen mit Anilin, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 197°, ll. in Aceton, A., Eg., wl. in PAe., Bzl., Chlf. — *3-Methylanilino-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (XII.), analog aus Methylanilin dargestellt, gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 183°. — *3-Methoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_3N$, aus 3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigester bei 3-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. H_2SO_4; läßt sich durch Krystallisation aus PAe. in zwei Isomere zerlegen: 1. Nadeln, F. 79°; 2. Schuppen, F. 90°. — *3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_3N$ (III., IV.), aus 3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigester beim Erhitzen mit alkoh. H_2SO_4; läßt sich durch Krystallisation aus Methylalkohol in zwei Isomere zerlegen; 1. Nadeln, F. 106°, entsteht auch bei Einw. von Äthyljodid auf das Na-Salz der 3-Oxyverb. in A.; 2. Prismen, F. 97°.

3-Methoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäure, $C_{12}H_{15}O_3N$, aus beiden 3-Methoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigestern beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH; ebenso aus den beiden 3-Äthoxyverbb.; Tafeln aus verd. Methylalkohol, F. 174°; verliert bei 179° CO_2. — *3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäure*, $C_{13}H_{17}O_3N$ (IX.), aus beiden 3-Äthoxy- oder 3-Methoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigestern beim Erhitzen mit alkoh. KOH, Nadeln aus verd. A., F. 149° (Zers.), ll. in organischen Solvenzien außer PAe. — *3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-acetonitril*, $C_{12}H_{17}ON$ (X.), aus 3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck, farbloses Öl, Kp.$_{18}$ 163°; liefert beim Kochen mit alkoh. KOH eine kleine Menge einer *Verb.* $C_{10}H_{15}O_2N$, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 130°, die wahrscheinlich *Oxydimethylcyclohexenylidenacetamin* ist, das in der Ketoform vorliegen dürfte, da es keine sauren Eigenschaften zeigt.

Die Kondensation von Chlordimethylcyclohexenon mit 2 Mol. Natriummethylcyanessigsäureäthylester durch 6-stdg. Kochen in A. führt zu Oxydimethylcyclohexenylidenpropionitril (V.) und Kohlensäureester. Die Isolierung des Prod. ist aber schwierig, weil der nach AUWERS (LIEBIGS Ann. **285**. 283) dargestellte Methylcyanessigsäureäthylester erhebliche Mengen von Cyan- und Dimethylcyanessigester enthält. Man gießt das Prod. in W., entfernt Kohlensäureester und Methylcyanessigester durch Ä., säuert die wss. alkal. Lsg. an und zieht mit Ä. aus; aus dem äth. Extrakt krystallisiert I., das man durch Aufstreichen auf Ton entfernt; die Fraktionierung des dem Ton entzogenen und mit alkoh. H_2SO_4 veresterten Öles liefert zuerst Dimethylmalonester u. dann *3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-propionitril*, $C_{10}H_{19}ON$, gelbliches Öl, Kp.$_{27}$ 170—180°. — *Dimethyläthylcyclohexenon*, $C_{10}H_{16}O$, aus 3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-propionitril bei 5-stdg. Kochen mit konz. HCl, Öl, Kp.$_{25}$ 119,5°. — *Oxim*, $C_{10}H_{17}ON$, Nadeln, F. 43—45°, Kp.$_{28}$ 153°, ll. in organischen Fll. — *1,1-Dimethyl-Δ^4-cyclohexen-3-on-5-essigsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_3$ (VI.), aus Chlordimethylcyclohexenon bei 2-stdg. Erhitzen mit 2 Mol. Natriumacetessigester in A. auf 100°, Öl, Kp.$_{27}$ 181°. — *Trimethylcyclohexen-3-on* (VIII.), aus 3-Oxy- oder 3-Äthoxy-1,1-dimethyl-Δ^3-cyclohexenyliden-5-cyanessigsäureäthylester oder -5-acetonitril beim Kochen mit konz. HCl oder aus 1,1-Dimethyl-Δ^4-cyclohexen-3-on-5-essigsäureester beim Kochen mit alkoh. KOH, Kp.$_{32}$ 109°, Kp.$_{25}$ 105°, Kp.$_{18}$ 99°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 518—37. März. London. Bloomsbury Square. Research Lab. Pharmaceutical Society.)

FRANZ.

Victor John Harding und **Walter Norman Haworth**, *Die Synthese der Δ^1-Cyclopentenessigsäure und 1-Methyl-Δ^2-cyclohexen-3-essigsäure. Cyclopentanon* und Natriumcyanessigester (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 1943; C. **1909**. I. 286) kondensieren sich zu α-Cyan-Δ^1-cyclopenten-1-essigsäureäthylester (I.), der durch Hydrolyse und Abspaltung von CO_2 in Δ^1-Cyclopentenacetonitril (II.) übergeht, woraus man Δ^1-Cyclopentenessigsäure (III.) (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. **347**. 324; C. **1906**. II. 599) erhält. Die isomere Cyclopentylidenessigsäure (IV.) wurde durch Abspaltung von W. aus Cyclopentan-1-olessigsäure (V.) dargestellt. Bei der Kondensation von *1-Methylcyclohexan-3-on* mit Natriumcyanessigester entsteht ein Ester, dem zwei verschiedene Formeln (VI., VII.) zukommen können, zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte; die folgenden Derivate sind willkürlich in Anlehnung an VI. formuliert. Der Ester VI. kann in normaler Weise zum 1-Methyl-Δ^2-cyclohexen-3-acetonitril (VIII.) abgebaut werden; die Lage der Doppelbindung im Ring wird durch die B. des α-Cyan-α-1-methyl-Δ^2-cyclohexen-2-propionsäuremethylesters (IX.) bewiesen, aus dem man α-1-Methyl-Δ^2-cyclohexen-3-propionsäure (X.) erhält. *Cyclohexanon* und 1-Methylcyclohexan-4-on lassen sich auch mit Phenylacetonitril zu α-Phenyl-Δ^1-cyclohexen-1-acetonitril (XI.), bezw.

α-Phenyl-1-methyl-Δ^3-cyclohexen-4-acetonitril (XII.) kondensieren, doch konnten die entsprechenden SS. nicht gewonnen werden, weil diese Nitrile bei der Hydrolyse in das ursprüngliche Keton und Phenylessigsäure zerfallen.

I. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ II. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CN$

III. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ IV. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CO_2H$

V. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ VI. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$

VII. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH\end{matrix}\!\!>C\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ VIII. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CN$

IX. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2CH_3$ X. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>CH(CH_3)\cdot CO_2H$

XI. $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ XII. $CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$

XIII. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2CH_3$ XIV. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$

Experimentelles. *α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (I.), aus 42 g Cyclopentanon bei 1-stünd. Erhitzen mit Natriumcyanessigester (aus 56 g Cyanessigester und einer Lsg. von 11,5 g Na in A.) und Ansäuern der wss. Lsg. des ausgeschiedenen gelben, festen Prod. mit verd. HCl; zur Abtrennung gleichzeitig entstandener freier S. zieht man die äth. Lsg. des durch HCl gefällten Öles mit Na_2CO_3 aus (s. unten); oder aus molekularen Mengen von Cyclopentanon und Cyanessigester in Ggw. von etwas Piperidin, farblose Nadeln, F. 54°, Kp.$_{15}$ 163 bis 165°. — *α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäure*, $C_8H_9O_2N$, farblose Prismen aus Ä., F. 129°, l. in Ä., Bzl., Essigester, A., wl. in PAe.; beim Erwärmen der alkal. Lsg. wird Cyclopentanon abgespalten. — *α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäuremethylester*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Cyclopentanon u. Cyanessigsäuremethylester in Ggw. von methylalkoh. Natriummethylat oder etwas Piperidin. — *α-Cyan-α-Δ^1-cyclopentenpropionsäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (XIII.), aus α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäureäthylester, Methyljodid und methylalkoh. Natriummethylat, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 160°. — *Δ^1-Cyclopentenacetonitril*, C_7H_9N (II.), aus α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäure beim Destillieren unter vermindertem Druck, farbloses Öl, Kp.$_{100}$ 124°, Kp.$_{200}$ 150°. — *Δ^1-Cyclopentenessigsäure*, $C_7H_{10}O_2$ (III.), aus Δ^1-Cyclopentenacetonitril bei 24-stdg. Erhitzen mit 20%ig. alkoh. H_2SO_4 und Verseifen des destillierten Esters mit methylalkoh. KOH, farblose Prismen, F. 51—52°, Kp.$_{16}$ 132°. — *1-Bromcyclopentanessigsäure*, $C_7H_{11}O_2Br$, aus Δ^1-Cyclopentenessigsäure beim Verreiben mit konz. HBr, farblose Tafeln aus PAe., F. 76°. — *Cyclopentan-1-olessigsäure*, $C_7H_{12}O_3$ (V.), aus ihrem Äthylester, Kp.$_{11}$ 105—107° (vgl. WALLACH, SPERANSKY, LIEBIGS Ann. **323**. 159; C. **1902**. I. 1292), durch Hydrolyse, farblose Tafeln mit $^1/_2H_2O$ aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 76°, sll. in Bzl., Essigester, Chlf., A., wl. in PAe., W.; $Ag\cdot C_7H_{11}O_3$, Nadeln. — *1-Bromcyclopentanessigsäureäthylester* (XIV.) aus Cyclopentan-1-olessigsäureäthylester bei kurzem Erwärmen mit gesättigtem HBr, farbloses Öl, Kp.$_{35}$ 142—143°, liefert beim 2-stünd. Digerieren mit Dimethylanilin *Δ^1-Cyclopentenessigsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_2$, farbloses Öl, Kp.$_{16}$ 101°. — *Cyclopentylidenessigsäure* (IV.), aus 6 g

Cyclopentan-1-olessigsäure bei 2-stünd. Digerieren mit 8 g Essigsäureanhydrid, Nadeln, F. 61°, mit Wasserdampf flüchtig, entfärbt $KMnO_4$ sofort unter B. von Cyclopentanon; $Ag \cdot C_7H_9O_2$.

α-Cyan-1-methyl-Δ²-cyclohexen-3-essigsäureäthylester, $C_{12}H_{17}O_2N$ (VI., VII.), aus molekularen Mengen 1-Methylcyclohexan-3-on und Natriumcyanessigester in A.; der äth. Lsg. des durch Ansäuern der mit W. versetzten alkoh. Lsg. abgeschiedenen Prod. entzieht wss. Na_2CO_3 reichlich entstandene freie S., oder aus 1-Methylcyclohexan-3-on u. Cyanessigester in Ggw. von etwas Piperidin; farbloses Öl, Kp.$_{15}$ 168—169°. — *α-Cyan-1-methyl-Δ²-cyclohexen-3-essigsäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$, Nadeln aus Bzl., F. 112°, unl. in k. W., PAe., ll. in A., Bzl., Essigester; konz. Alkali spaltet 1-Methylcyclohexan-3-on ab. — *1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-acetonitril*, $C_9H_{13}N$ (VIII.), aus α-Cyan-1-methyl-Δ²-cyclohexenessigsäure bei langsamer Dest. unter 90 mm, farbloses Öl, Kp.$_{90}$ 152°. — *1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-essigsäure*, $C_9H_{14}O_2$, aus 1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-acetonitril bei 12-stdg. Digerieren mit 10%ig. alkoh. H_2SO_4 und Hydrolyse des entstandenen Esters mit alkoh. KOH, Krystalle, F. ca. 25°, Kp.$_{14}$ 149°. — *Amid*, $C_9H_{15}ON$, aus 1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-acetonitril beim Digerieren mit Alkali, silberne Tafeln aus Ä., F. 150°. — *α-Cyan-α-1-methyl-Δ²-cyclohexen-2-propionsäuremethylester*, $C_{12}H_{17}O_2N$ (IX.), aus α-Cyan-1-methyl-Δ²-cyclohexen-3-essigsäureäthylester, Natriummethylat u. Methyljodid, Öl, Kp.$_{10}$ 140—142°. — *α-1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-propionitril*, $C_{10}H_{15}N$, aus α-Cyan-α-1-methyl-Δ²-cyclohexen-2-propionsäuremethylester bei der Hydrolyse und Dest. der entstandenen S. unter vermindertem Druck, farbloses Öl, Kp.$_{90}$ 152—153°. — *α-1-Methyl-Δ²-cyclohexen-3-propionsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ (X.), aus ihrem Nitril beim Digerieren mit alkoh. H_2SO_4 und Hydrolyse des entstandenen Esters, farbloses Öl, Kp.$_{12}$ 144—148°. — *α-Phenyl-Δ¹-cyclohexen-1-acetonitril*, $C_{14}H_{15}N$ (XI.), aus Phenylacetonitril und Cyclohexanon in Ggw. von alkoh. Natriumäthylat; nach kurzem Erhitzen kühlt man ab, verd. mit W. u. säuert an; farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 176°; zerfällt bei der Hydrolyse in Cyclohexanon u. Phenylessigsäure. — *α-Phenyl-1-methyl-Δ³-cyclohexen-4-acetonitril*, $C_{15}H_{17}N$ (XII.), analog dargestellt, farbloses Öl, Kp.$_{13}$ 191°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 486—98. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

Karl Auwers und **W. A. Roth**, *Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Kohlenwasserstoffe.* Die Vff. haben gemeinsam mit **F. Eisenlohr** *Terpene* und *Styrole* in der calorimetrischen Bombe verbrannt und festgestellt, daß KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen regelmäßig eine geringere *Verbrennungswärme* besitzen als ihre Isomeren ohne *Konjugation*, also Gebilde geringerer Energie, größerer Sättigung darstellen (cf. THIELES Theorie). Bei den Terpenen sind die Differenzen so groß, daß man die Lage der Doppelbindungen an der Verbrennungswärme erkennen kann. Die optisch wirksamen „Störungen der Konjugation" (AUWERS und EISENLOHR, S. 1607) machen sich auch thermochemisch bemerkbar: Der Zutritt von Seitenketten an die C-Atome eines konjugierten Systemes erhöht die Verbrennungswärme des KW-stoffs, vermindert also den Sättigungsgrad. Die Gesetzmäßigkeiten werden weiter studiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1063—64. 23/4. [28/2.*] Greifswald. Chem. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. Wallach, *Bemerkungen zur „Terpinenfrage"*. Gegenüber der in verschiedenen, jüngst erschienenen Abhandlungen enthaltenen Darst., wonach die Natur des *Terpinens* noch dunkel sei, und besonders der Äußerung von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4174; C. **1909**. II. 1931), daß die Frage nach der Natur dieses KW-stoffes von allen Terpenfragen die am wenigsten geklärte sei, legt Vf. unter genauer Begründung seine ganz entgegengesetzte Auffassung der Sachlage dar. Für ihn hat die Frage folgendermaßen ihre Erledigung gefunden: Das sogenannte

„Terpinen" ist kein einheitlicher KW-stoff, sondern ein Gemenge von $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,4}$-Dihydro-p-cymol ($\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,4}$-p-Menthadien), eventuell auch noch anderen Isomeren. Das $\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol, das Vf. auch als *α-Terpinen* — SEMMLER neuerdings als *Carvenen* — bezeichnet, ist dadurch genau charakterisiert, daß es bei der Oxydation die schon in kleiner Menge nachweisbare α,α_1-Dioxy-α,α_1-methylisopropyladipinsäure liefert. Da die Ausbeute an Terpinennitrosit um so reichlicher ist, je mehr man bei der Oxydation des KW-stoffes von der genannten S. erhält, so ergibt sich daraus, vorausgesetzt, daß bei der Nitrosierung keine Bindungsverschiebung stattfindet, daß der Nitrosit liefernde KW-stoff das $\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol ist, zumal sich das Terpinennitrosit ganz glatt in Carvenon hat überführen lassen. Der das $\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol begleitende KW-stoff, das *γ-Terpinen* oder $\Delta^{1,4}$-Dihydro-p-cymol — SEMMLERS *Isocarvenen* —, ist dadurch ausgezeichnet, daß er bei der Oxydation mit $KMnO_4$ einen bei 237° schm. Erythrit liefert, der ganz verschieden ist von dem aus Terpinolen erhältlichen, daß er durch H_2O-Abspaltung ein Gemisch von Carvacrol und Thymol gibt und, wie vor kurzem nachgewiesen, bei weiterem Abbau wahrscheinlich in Isopropyltartronsäure übergeht. Der ebenfalls Terpinendihydrohalogenide liefernde, dem *β*-Pinen und *β*-Phellandren entsprechend als *β-Terpinen* ($\Delta^{1,4(7)}$-Menthadien) bezeichnete KW-stoff ist bisher im sogenannten Terpinen nicht gefunden, aber inzwischen bereits synthetisch dargestellt und genau charakterisiert worden (LIEBIGS Ann. **362**. 285; C. **1908**. II. 1597). Bei dem jetzigen Stand der Forschung darf also der Name „Terpinen" nicht ohne weiteres, sondern nur noch mit Beisetzung eines Vorzeichens für einen bestimmten KW-stoff benutzt werden.

Ist die Frage, was Terpinen vorstellt, soweit auch geklärt, so harrt das Problem der Darst. der einzelnen KW-stofte in reinem Zustande dagegen noch der Lösung, um die physikalischen Eigenschaften der KW-stoffe genau festlegen zu können; diese aber dürfte, vorausgesetzt, daß sie mit den uns zurzeit zu Gebote stehenden Hilfsmitteln überhaupt möglich ist, nicht leicht sein. An *α*-Terpinen reiche Gemische scheinen die Präparate zu sein, die nach der Methode von AUWERS aus o-Kresol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2404; C. **1909**. II. 707), sowie nach dem Verf. von SEMMLER aus Carvenon gewonnen werden. Vf. hat aber die Beobachtung gemacht, daß — entgegen den Angaben SEMMLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4172) — bei der Umsetzung von Carvenon mit PCl_5 keineswegs so einheitliche Prodd. erhalten werden, wie SEMMLER behauptet, und dieser Befund ist auch von AUWERS bestätigt worden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1909**. 391—99. 24/3. 1910. [4/12.* 1909.] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

C. Neuberg und **S. Lachmann**, *Über ein neues Verfahren zur Gewinnung von Glucuronsäure (und Mentholglucuronsäure).* Die Darstellung von Mentholglucuronsäure und freier Glucuronsäure erfolgt nach Vff. folgendermaßen. Der nach Verabfolgung von Menthol an Kaninchen gesammelte Harn wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit $^1/_4$ Volumen Ä. u. $^1/_8$ A. von 98% 4 Stdn. geschüttelt. Der abgetrennte u. filtrierte Ätherauszug wird mit konz. NH_3 bis zur ausgesprochen alkal. Rk. versetzt und abdestilliert. Von selbst oder auf Zusatz von konz. NH_3 krystallisiert der Ätherrückstand. Das wl. mentholglucuronsaure Ammoniak wird in wenig h. W. gel. mit Bleiessig gefällt, mit H_2S zerlegt, das Filtrat eingedampft. Man erhält sofort analysenreine Metholglucuronsäure. Nochmalige Ausschüttlung des Harns mit Ä. gibt weitere Ausbeute, eine dritte ist nur lohnend, wenn der Harn deutlich nach links dreht. Die Spaltung der Glucuronsäure erfolgt leicht durch Kochen mit verd. H_2SO_4; das Menthol wird ausgeäthert. — Vorteilhaft ist es, bei der Darreichung des Menthols per os folgende Emulsion zu bereiten: man löst 2 g Menthol unter gleichem Erwärmen in 1 ccm A. und fügt 25 ccm lauwarmes

W. zu; diese Emulsion durchfließt jede Sonde anstandslos. — Um das Verhalten der gepaarten Glucuronsäuren zu Bleisalzen zu untersuchen, wurde 1 g Menthol-glucuronsäure in W. gel. und NaOH bis schwach saurer Rk. auf Lackmus zugefügt. Die Fl., auf 100 ccm aufgefüllt, wurde mit 0,5 g festem normalen Bleiacetat versetzt, wobei die Fl. klar blieb. Gibt man eine filtrierte Lsg. von Bleiacetat hinzu, solange eben noch ein Nd. entsteht, so fällt eine voluminöse Verb. aus von der Zus. $(C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_6H_8O_6)_2Pb\cdot 2PbO$. Bei einem Überschuß von Bleisubacetat wird der Nd. schleimig; die Menge der Bleifällung vermindert sich erheblich. Zus. des Nd.: $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_6H_7O_6Pb\cdot 2PbO$. Auch normales essigsaures Blei kann die Menge der Bleiessigfällung herabsetzen. (Biochem. Ztschr. **24**. 416—22. 21/3. Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ. u. chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.) RONA.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Öl aus den Blättern des Madjobaumes, Aegle marmalos Corr.* (Rutaceae). Ausbeute etwa 0,6%. Schwach gelb gefärbtes Öl, D.^{25} 0,856, $\alpha_D^{26} = +10{,}71^0$, VZ. 10,6; es verliert beim Stehen an der Luft innerhalb $^1/_4$ Stde. etwa 8% seines ursprünglichen Gewichtes, wobei es sich stark trübt; bei längerem Stehen wird das Öl wieder klar, jedoch dickflüssig und harzig. Es enthält *d-Limonen.* — *Öl von Barosma pulchellum.* Die darin enthaltene *Citronellsäure* scheint noch von einer anderen S., vielleicht Caprinsäure, begleitet zu sein, denn das aus ihr dargestellte Amid schm. etwas höher, bei 87—88°, als Citronellsäureamid u. gibt mit diesem Schmelzpunktsdepression. — *Bergamottöl*, in Palermo aus Früchten eines mit Bergamottreisern gepfropften Citronenbaumes gewonnen, unterschied sich nicht von calabrischer Handelsware; es hatte D.^{15} 0,8829, $\alpha_D = +15^0\,20'$, SZ. 1,5, EZ. 100,7, entsprechend 35,2% Linalylacetat, hinterließ beim Abdampfen 5,8% Rückstand und löste sich in 0,5 Vol. u. mehr 90%ig. A., nicht klar dagegen in 80%ig. A. — *Citronellöl.* Java-Citronellöl enthält neben den bereits bekannten Bestandteilen Citronellal, Geraniol u. d-Citronellol, auch *Citral*, jedoch nur in geringer Menge (etwa 0,2%). Ein Muster Citronellöl von den Deutschen Südseekolonien hatte D.^{15} 0,8964, $\alpha_D = -1^0\,20'$, war in 1 Vol. u. mehr 80%ig. A. l. und enthielt 78% Citronellal + Geraniol, entsprach also so ziemlich dem Javaöl. — *Cypressencampher* ist, im Gegensatze zu einer früher gemachten Angabe (Bericht Oktober **1904**. 20; C. **1904**. II. 1469) nicht optisch inaktiv, sondern rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +10^0\,5'$ (in Chlf.), er ist demnach identisch mit Cederncampher; wie dieser letztere gibt er bei Einw. von konz. Ameisensäure einen linksdrehenden ($\alpha_D = -85^0\,57'$) KW-stoff $C_{15}H_{24}$.

Kiefernnadelöl wurde aus Kiefernzweigen sowohl durch trockene Dest. mit Dampf, als auch nach vorheriger Einweichung in W. durch Dest. mit Wasserdampf dargestellt; Ausbeute 0,2965, bezw. 0,197%. D.^{15} 0,8755, bezw. 0,8822; $\alpha_D = +5^0$, bezw. $3^0\,10'$; $n_D^{20} = 1{,}47715$, bezw. 1,47899. SZ. 2,6, bezw. 2,8; EZ. 5,6 (entsprechend 1,9% $C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3$), bezw. 9,3 (entsprechend 3,3% $C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3$), EZ. nach der Acetylierung 18,6, bezw. 26. — *Lemongrasöl.* Die Unters. einiger in Nordbengalen dest. Öle, die aus noch nicht blühendem, sowie aus zur Blütezeit geschnittenem Grase, nur aus Blüten und nur aus Blättern gewonnen worden waren, ergab keine besonders auffälligen Unterschiede der einzelnen Öle untereinander; allerdings scheint es so, als wenn das Blätteröl im Vergleich zum Blütenöl spezifisch etwas schwerer und auch aldehydreicher ist, doch sind auch hier die Unterschiede nicht bedeutend. Ein in Ostbengalen gewonnenes Öl mit D.^{15} 0,9122, $\alpha_D = \pm 0^0$, Aldehydgehalt 83% (Natriumsulfitmethode) und ebenso ein von Neuguinea stammendes mit D.^{15} 0,8857, $\alpha_D = -0^0\,40'$, Aldehydgehalt 65% (Natriumsulfitmethode) zeigten die sonst bei westindischem Öle beobachtete mangelhafte Löslichkeit. — *Limettöl, westindisches*, durch Dest. gewonnen, D.^{15} 0,8707, $\alpha_D =$

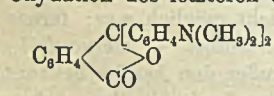
+35° 8′, SZ. 1,5, EZ. 5,8, steht weit hinter dem durch Pressung gewonnenen Öle zurück. — *Muskatnußöl* eigener Dest. hatte folgende Eigenschaften: D.^{15} 0,9109, α_D = +20° 5′, n_D^{20} = 1,47920; es bestand zu etwa 70% aus Terpenen und zu 7—10% aus Alkoholen, die höher sd. Fraktionen machten etwa 22% aus. In der Terpenfraktion wurden neben *α*-Pinen, Camphen und Dipenten noch *β-Pinen* und *p-Cymol* nachgewiesen; der bisher noch unbekannte Hauptbestandteil der Alkoholfraktion wurde als rechtsdrehendes *Terpinenol-4* erkannt. Der von WRIGHT im Muskatnußöl aufgefundene Alkohol *Myristicol* ist danach nichts anderes als ein Gemisch von *α*-Terpineol u. Terpinenol-4. — *Myrtenöl aus Cypern.* D.^{15} 0,9174, α_D = +8° 11′, n_D^{20} = 1,46357, SZ. 03, EZ. 20,9, nach der Acetylierung 63,9; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A., hat große Ähnlichkeit mit dem aus Kleinasien stammenden Öl. — Aus Blättern destilliertes *Petitgrainöl* westindischer Provinenz hatte Eigenschaften, die von denen der Handelsöle abwichen: D.^{15} 0,8531, α_D = +43° 36′; SZ. 1,2, EZ. 6,1; l. in 4—5 Vol. 90%ig. A. mit leichter Trübung, und war auch im Geruch verschieden, so daß es für Parfümeriezwecke nicht geeignet erschien. — Ein in Südfrankreich gewonnenes *Portugalöl* (Essence de Néroli Portugal) aus den Blüten der süßen Orange hatte D.^{15} 0,8686, α_D = +45° 16′, n_D^{20} = 1,47352; SZ. 1,8, EZ. 16,7 und löste sich in 0,5 Vol. 90%ig. A., in mehr Lösungsmittel mit Opalescenz. — Wird *Rosenöl*, wie es zum Nachweise eines Alkoholgehaltes geschieht, mit W. ausgewaschen, so wird das Drehungsvermögen dadurch nur wenig beeinflußt, der Brechungsindex dagegen zeigt eine merkliche Zunahme; beobachtet wurde eine solche bis 1,466 (bei 25°), dieser Index ist also auch noch als normal anzusehen. — *Rosmarinöl, griechisches.* D.^{15} 0,9148, α_D = +1° 37′, α_D der ersten 10% des Destillates —1° 30′; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A. — Ein *Selleriesamenöl* eigener Dest., D.^{15} 0,8946, α_D = +67° 51′, n_D^{20} = 1,48566, erwies sich bei der Unters. als zu mindestens 70% aus KW-stoffen bestehend, u. zwar waren davon 60% *d-Limonen* u. etwa 10% *d-Selinen*, ein in äth. Ölen bisher noch nicht beobachtetes bicyclisches Sesquiterpen. Dieses ist charakterisiert durch ein *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 72—74° schm. und wie das Ausgangsmaterial rechtsdrehend ist; als höchste Drehung wurde $[\alpha]_D$ = +18° (in Chlf.) beobachtet. Durch Abspaltung von HCl mittels Na-Methylat wurde aus dem Dihydrochlorid ein *KW-stoff* $C_{15}H_{24}$ mit folgenden Eigenschaften gewonnen: Kp. 268—272° (Hauptmenge 268°), D.^{15} 0,9232, D.^{20} 0,9196, n_D^{20} = 1,50483, α_D = +49° 30′; beim Einleiten von HCl in die äth. Lösung des KW-stoffes erhält man wieder das Dichlorhydrat vom F. 72—74°. Die höher sd. Anteile des untersuchten Öles enthielten die schon von CIAMICIAN u. SILBER nachgewiesenen Bestandteile; gefunden wurden in reiner Form 2,5—3% *Sedanolid* und ½% *Sedanonsäureanhydrid.* Phenole waren nur in geringer Menge im Öle vorhanden, so daß eine genauere Unters. nicht möglich war; ferner wurde noch ein Gehalt von 2,5—3% Alkoholen im Öle konstatiert. — *Sternanisöl* enthält, wie eine neuerdings ausgeführte Unters. ergab, außer den bereits bekannten Bestandteilen noch *p-Cymol*, *Cineol*, *Safrol* und *Terpineol*; das in ihm vorkommende Phellandren wurde als Gemisch von l-*α*- u. *β*-Phellandren erkannt. — Als Ersatz für *Terpentinöl* kommen, besonders aus Nordamerika, die sogenannten Holzterpentinöle in den Handel, die z. T. aus den im Erdboden verbliebenen Stümpfen der der Harzung unterworfenen Bäume auf verschiedene Weise gewonnen werden. Ein in diese Kategorie von Ölen gehörendes, als Yellow Pine Oil bezeichnetes Prod. mit D.^{15} 0,9536, α_D = —3° 26′, n_D^{20} = 1,48537, SZ. 0, EZ. 14,2 (entsprechend 4,9% $C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3$) enthielt nach dem Ergebnis der Acetylierung in Xylollsg. 58% Alkohol, sott in der Hauptmenge zwischen 190 u. 220° — nur 5% gingen zwischen 160 u. 190° über — und enthielt *α*- und *β-Pinen*, *Camphen*, *l-Limonen*, *Dipenten*, *γ-Terpinen*, *Cineol*, *i-Fenchylalkohol*, *Campher*, *α-Terpineol* (das sogar in fester Form

isoliert wurde), *l-Borneol* und *Methylchavicol.* Von diesen Verbb. sind Cineol, Fenchylalkohol, Campher u. Methylchavicol zum ersten Male als Bestandteile eines Öles der Abietineen aufgefunden worden.

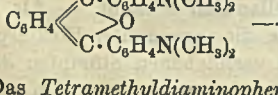
Als Neuheiten werden aufgeführt das *Öl von Cinnamomum Tamala* (Nees et Eberm.) Spr., dem sogen. Mutterzimt (Cassia lignea, Xylocassia). Das aus den Blättern dest. Öl war citronengelb und roch nelkenartig, schwach pfefferig; $D.^{15}$ 1,0257, $\alpha_D = +16^0\,37'$, $n_D^{20} = 1{,}525\,96$, l. in 1,2 und mehr Vol. 70%ig. A. Phenolgehalt 78%. Als Bestandteile wurden nachgewiesen: *Eugenol* — wegen des hohen Gehalts an diesem Phenol steht das Öl dem gewöhnlichen Ceylon-Zimtblätteröl sehr nahe — u. *d-α-Phellandren.* — *Guajavenöl.* Aus den Blättern des Guajavenbaumes, Psidium Guayava Roddi (Myrtaceae) in einer Ausbeute von 0,2% gewonnen; citronengelb, schwach aromatisch riechend, $D.^{15}$ 0,9157, $\alpha_D = -10^0\,5'$, $n_D^{20} = 1{,}496\,38$, SZ. 2,0, EZ. 6,4, l. in etwa 10 Vol. 90%ig. A. — *Öl von Mentha silvestris.* Aus Mentha silvestris L. auf Cypern gewonnen; gelb, schwach würzig riechend. $D.^{15}$ 0,9701, $\alpha_D = +31^0\,30'$, $n_D^{20} = 1{,}495\,44$, SZ. 2.4, EZ. 20,9. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von *Menthol* (wenig), *Pulegon* (40%) und einem Phenol (wahrscheinlich Carvacrol) ist das Öl weder als Pfefferminz-, noch als Poley- oder Origanumöl anzusehen.

Zur Charakterisierung von *Zimtalkohol* eignet sich das *Phenylurethan*, filzige Nadeln (aus PAe.), flache Prismen (aus CCl_4 oder verd. A.), F. 90—91,5°, besser aber noch das scharf schm. *Diphenylurethan*, Prismen (aus verd. A.), F. 97—98°. (Geschäftsbericht. April. Miltitz b. Leipzig.) HELLE.

A. Guyot und **A. Haller**, *Beitrag zur Kenntnis der Phthaleine und der Dibenzoylbenzole.* I. Parallelismus der Rkk. und Ähnlichkeit der Eigenschaften, welche zwischen den Derivaten des Diphenylphthalids und Dibenzoylbenzols bestehen. Eine kurze Übersicht über die Arbeiten von GRESLEY (LIEBIGS Ann. **234**. 241), v. BAEYER (LIEBIGS Ann. **202**. 52), GUYOT u. CATEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1136; C. **1907**. I. 474) und MOTHWURF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3153; C. **1904**. II. 1047). II. Molekulare Umlagerungen in der Reihe der Phthaleine. (Vgl. HALLER und GUYOT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 49. 200. 316; **31**. 795; C. **1901**. I. 397. 741. 894; **1904**. II. 529; GUYOT u. CATEL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **85**. 1129; C. **1907**. I. 478.) Vff. erklären als Beispiel die Umlagerung des Dimethylanilinphthaleins zum Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol. Aus dem Dimethylanilinphthalein entsteht durch Anlagerung von H die Tetramethyldiaminotriphenyl-o-carbonsäure, aus dieser durch Austritt von W. und Umlagerung das Tetramethyldiaminodiphenylbenzofuran und durch Oxydation des letzteren das Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol:



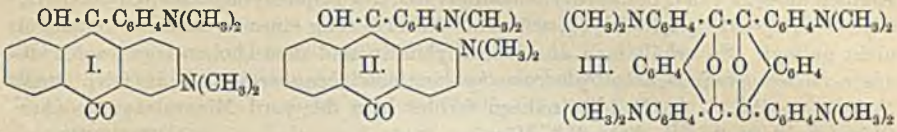
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow COOH\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \longrightarrow$$



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ >O\\ C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\right. \longrightarrow (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.$$

Das *Tetramethyldiaminophenyloxanthranol* (I.) ist noch nicht bekannt, und die von den Vff. bisher als solches beschriebene Verb. ist in Wahrheit das Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol. Der Mechanismus der Umlagerung ist noch nicht völlig aufgeklärt. Möglicherweise ist das Kondensationsprod. aus β-Dimethylaminoanthrachinon und Dimethylanilin (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 947; C. **1907**. II. 142) das gesuchte Oxanthranol, wahrscheinlich liegt aber in diesem Körper das Isomere II. vor.

III. Ergänzungen. Die Dehydratation der *Tetramethyldiaminotriphenylmethan-o-carbonsäure* erfolgt am einfachsten durch 9-stdg. Erhitzen von 2 Tln. der S. mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 100°; beim Erkalten der Fl. scheidet sich das *Bistetramethyldiaminodiphenylbenzofuran* (III.), welches bisher als *Bistetramethyldiaminophenylanthranol* bezeichnet wurde, in reiner Form in einer Ausbeute von 92% ab.



Auch Phenylisocyanat eignet sich als wasserentziehendes Mittel. — Zur Umwandlung des Furanderivats in das *Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol* löst man ersteres in dem gleichen Gewicht konz. HCl, verd. die Lsg. mit viel W. und setzt in der Kälte überschüssige konz. $FeCl_3$-Lsg. hinzu, worauf sich die Fl. vorübergehend intensiv indigoblau färbt und darauf die gelblichweißen Nadeln des gesuchten Prod. abscheidet. Das Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol krystallisiert aus Chlf. in großen, blaßgelben Prismen, l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe; beim Eingießen in viel k. W. regeneriert diese Lsg. die indigoblaue Färbung. — Es gelingt, freilich in recht unvollständigem Maße, das Bistetramethyldiaminodiphenylbenzofuran, $C_{48}H_{48}O_2N_4$, zu depolymerisieren, indem man 1 Tl. desselben mit 5 Tln. konz. H_2SO_4 15 Min. auf 100° erhitzt, die M. auf Eis gießt, durch NH_3 neutralisiert, den entstandenen krystallinischen Nd. mit Ä. ausschüttelt und den Rückstand des äth. Auszuges wiederholt bei Lichtabschluß umkrystallisiert. Orangerote Prismen von der Zus. $C_{24}H_{24}ON_2$, F. 140°, leicht veränderlich, polymerisiert sich in Ggw. gewisser Reagenzien, z. B. Eg., fast augenblicklich unter Rückbildung des Dimeren, zeigt beim Erhitzen über seinen F. im Dunkeln eine sich von der grünlich gelben des Dimeren deutlich unterscheidende orangegelbe Fluorescenz, geht bei der Oxydation ebenfalls in Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol über. Der Hauptteil des Dimeren verwandelt sich bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 in eine blaßgelbe, in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unl. Krystallmasse, in der wahrscheinlich ein noch stärker polymerisiertes Prod. vorliegt.

Über den weiteren Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist bereits von Guyot und Pignet (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 984. 1043; C. **1908**. II. 51. 64) berichtet worden. Nachzutragen ist noch folgendes. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an *Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol* ist es erforderlich, daß das Dimethylaminobenzylbenzoylchlorid, $(CH_3)_2 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, völlig frei von $POCl_3$ ist, was durch wiederholtes Verdünnen des Reaktionsprod. aus S. und PCl_5 mit Bzl. und Abdestillieren des Bzl.-$POCl_3$-Gemisches im Vakuum bei 80° erreicht wird. Schließlich wird das Säurechlorid mit einer genügenden Menge sd. Bzl. aufgenommen und diese Emulsion zur Kondensation verwendet. Vorher trägt man 60 g fein pulverisiertes $AlCl_3$ in kleinen Portionen in ein Gemisch aus 50 g Dimethylanilin und 100 ccm CS_2 ein, wobei sich das $AlCl_3$ unter Wärmeentw. bis auf einen geringen Rückstand mit grüner Farbe löst. Durch tropfenweisen Zusatz von Dimethylanilin bringt man auch diesen Rest von $AlCl_3$ in Lsg. Dem durch Kondensation aus den beiden Fll. entstehenden Tetramethyldiaminobenzoylbenzylbenzol haftet noch ein grüner Farbstoff an, der durch Auflösen der M. in Eg. u. Verdünnen der Lsg. mit sd. W., wobei der Farbstoff in Lsg. bleibt, entfernt wird. Völlig rein wird das Tetramethyldiaminobenzoylbenzylbenzol durch Dest. im Vakuum, die nur mit kleinen Mengen Substanz ausführbar ist, erhalten u. bildet dann nach einer Krystallisation aus A. blaßgelbe Nadeln vom F. 133°, unl. in Lg. und CS_2, swl. in k. A. und Ä., ll. in sd. A., Bzl. und verd. Mineralsäuren. — *o-Dimethyl-*

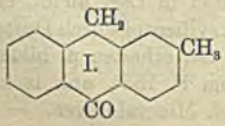
aminobenzyltetramethyldiaminotriphenylcarbinol; Doppelnitrat, $C_{32}H_{36}N_3NO_3 + NaNO_3$, metallisch reflektierende Blättchen. — *Tetramethyldiamino-o-dibenzoylbenzol* liefert bei der Kalischmelze 2 Mol. p-Dimethylaminobenzoesäure. Das *Monophenylhydrazon* löst sich in Eg. u. verd. Mineralsäuren mit schön roter Farbe. — Das *Tetramethyldiaminodibenzhydrylbenzol* kondensiert sich mit einer Reihe von aromatischen Aminen unter B. von o-Benzhydrylleukoderivaten des Triphenylmethans, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, während die Fixierung eines zweiten Aminmoleküls nicht gelingt. So erhält man aus Dimethylanilin und dem Diol in Ggw. verd. HCl das *o-Dimethylaminobenzhydryltetramethyldiaminotriphenylmethan*, $C_{32}H_{37}ON_3$, weiße Nadeln aus Bzl. + A., F. 147°, nahezu farblos l. in den verd. Mineralsäuren. (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 297—353. März.) DÜSTERBEHN.

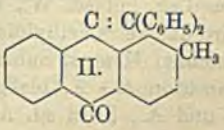
R. Padova, *Beitrag zur Kenntnis des Anthranols.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. I. 138; II. 682; **1909**. I. 1004; II. 1249.) Nachzutragen ist folgendes. I. Synthese des Benzyloxanthranols nach der GRIGNARDschen Rk. Die Darst. des *Benzyloxanthranols* erfolgt am besten durch 30-stdg. Erhitzen von 72 g Anthrachinon, 12,5 g Mg, 64 g Benzylchlorid u. 3 l Ä. am Rückflußkühler. Ausbeute 18—25 g neben unverändertem Anthrachinon, Dibenzyl und einer sehr geringen Menge von Dioxydibenzyldihydroanthracen. Weiße Blättchen aus A. und Toluol, F. 144°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., wl. in PAe. zu nicht fluoreszierenden Fll., unl. in wss. Alkalien, l. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *9,10-Dioxy-9,10-dibenzyldihydroanthracen*, $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) < (C_6H_4)_2 > C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, weiße Blättchen, F. 184°, l. in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, l. in den organ. Lösungsmitteln mit violetter Fluoreszenz.

II. Über das Anthranol u. einige seiner Derivate. Die Reduktion des Diphenylanthrons zum *9,9-Diphenyl-10,10-dihydroanthracen*, $CH_2 < (C_6H_4)_2 > C(C_6H_5)_2$, wird am einfachsten durch Na und Amylalkohol erreicht. — Das beste Verf. zur Darst. des *Anthranols* ist das von LIEBERMANN und GIMBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1857); der F., bezw. Zersetzungspunkt des Anthranols wurde vom Vf. zu 150—155° gefunden. Durch wss. Kalilauge wird das Anthranol zum Teil zu Anthrachinon, zum Teil zu Dianthron oxydiert. Diese beiden Prodd. bilden sich ebenfalls, wenn eine Lsg. von Anthranol in Eg. monatelang der Luft u. dem Licht ausgesetzt wird. Durch Na-Amid wird das Anthranol in Ggw. von Bzl. lediglich zu Anthrachinon oxydiert. — *Benzoylanthranol*, $C_{14}H_8O_2$, hellgelbe Nadeln, F. 164—165°, l. in Xylol, Toluol, Aceton, wl. in A., swl. in Lg. u. PAe., wird durch wiederholtes Umkrystallisieren zu Anthrachinon oxydiert. Die Lsg. in Eg. fluoresciert schwach grün, diejenige in Chlf. schwach violett. Reagiert mit überschüssigem Benzoylchlorid, Benzophenonchlorid und Phenylchloroform nicht. — Das *Benzalanthron*, dessen Lsgg. in A. u. Chlf. eine schwache grüne Fluoreszenz zeigen, ist identisch mit dem *Dehydrobenzyloxanthranol* von LEVY und BACH. Reagiert nicht mit Natriummalonester. — *Anisalanthron* löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit gelber, grün fluoreszierender Farbe.

Das *Diphenylmethylenanthron* (*Anthrafuchson*), $[(C_6H_5)_2C : C < (C_6H_4)_2 > CO]_3$, l. in konz. alkoh. HCl und konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe, verbindet sich mit Äthylenbromid zur Verb. $C_{27}H_{18}O + 1{,}5\,C_2H_4Br_2$.

Die Reduktion des *β-Methylanthrachinons* mittels Sn u. HCl in Eg.-Lsg. führt zum *β-Methylanthranol* (I.), schwach gelb gefärbte Nadeln aus A., F. 86—88°, in





wss. Alkalien selbst in der Hitze nur unvollständig l. Bildet mit Benzophenonchlorid in Ggw. von Xylol ein *homologes Anthrafuchson* (II.), schwach gelbliche, quadratische Tafeln aus A. u. Essigester, F. 173—174°, l. in A., Aceton, Essigester und Bzl. mit roter Farbe, wl. in PAe. — Die Lsgg. des *Phthalylidenanthrons* in Pseudocumol, Xylol und Chlf. fluorescieren schön grün. — Bei der Oxydation des Anthranols durch HgO in Ggw. von CS_2 bilden sich neben Anthrachinon und Dianthrachinon kleine Mengen von Dianthron. — Das bei der Einw. von Chlf. und alkoh. Kalilauge auf Anthranol entstehende Prod. $C_{29}H_{18}O_2$, welches l. c. *10-Oxanthryl-9-anthrachinonmethan* genannt worden ist, bezeichnet Vf. jetzt als *10-Oxyanthrylmethylenanthron-9;* es ist in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe l. *Benzoat*, $C_{36}H_{22}O_3$, löst sich in Xylol mit stark grüner Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. — Das aus Dichlorbenzylanthron unter dem Einfluß von Pyridin entstehende *ω-Chlorphenylanthrachinomethan* wird jetzt *Chlorphenylmethylenanthron* genannt.

Die *Arylanthramine* sind außerordentlich schwache Basen, die sich nicht einmal in konz. wss. HCl lösen. *Phenylanthramin*, Krystalle aus Eg., F. 203°.

Trägt man in eine sd. Lsg. von 30 g Anthranol in 110 ccm Chlf. allmählich 32 g PCl_5 ein, erhitzt die sich abscheidende, chlorhaltige, orangegelbe M., die an der Luft rasch in ein chlorfreies, hellgelbes Pulver übergeht, 30 Minuten auf dem Wasserbade mit W., so erhält man eine *Verb.* von der Zus. $C_{28}H_{18}O_4$, die aus Nitrobenzol oder Diäthylanilin in hellgelben, kleinen Prismen vom F. 298—300° unter Zers. krystallisiert, in der vielleicht das *Dioxanthranol*, $CO<(C_6H_4)_2>COH\cdot COH<(C_6H_4)_2>CO$, vorliegt. Wird durch konz. H_2SO_4 bei 100° unter SO_2-Entw. oxydiert, reagiert nicht mit Benzoylchlorid.

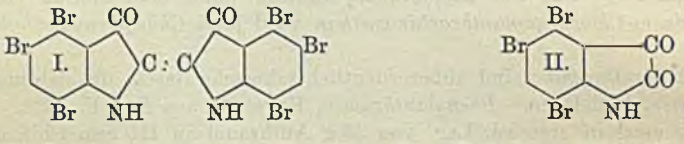
III. Einw. von Dimethylanilin auf Anthrachinon in Ggw. von $AlCl_3$. Anthrachinon reagiert mit Dimethylanilin in Ggw. von $AlCl_3$ unter B. von *Tetramethyldiaminodiphenylanthron*, $CO<(C_6H_4)_2>C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (Haller und Guyot, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 535; C. **1903**. I. 837), gelbe Prismen aus Xylol, F. 276—278°, l. in Bzl. und Xylol mit schwach grüner Fluorescenz, wl. in Aceton, unl. in Lg. und PAe., und *Dimethylaminophenyloxanthranol*, $CO<(C_6H_4)_2>C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]$, gelbe Nadeln aus Dimethylanilin und Pyridin, F. 258—259°, l. in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe. (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 353—440. März.)

Düsterbehn.

Eugen Grandmougin, *Zur Kenntnis der bromierten Indigotine.* (*IV. Mitteilung über Indigo.*) (Vgl. S. 283.) Bei der *Bromierung des Indigos* sind die bevorzugten Stellen sukzessive 5, 7 und 4, gleichviel ob die Bromierung in einem h., neutralen Lösungsmittel (z. B. Nitrobenzol) oder in k., saurer Lsg. (Schwefelsäure, Chlorsulfosäure etc.) vor sich geht. — Zur *Halogenbest.* wurde unter Anwendung der Pringsheimschen Methode die explosionsartige Verbrennung durch Verd. des Natriumperoxyds mit seinem halben Gewicht trockener Soda gemäßigt. — *Tetrabromindigo*, $C_{16}H_6O_2N_2Br_4$, Krystalle aus Nitrobzl. — *4,5,7,5',7'-Pentabromindigo*, $C_{16}H_5O_2N_2Br_5$, aus Indigo mit überschüssigem Br in Ggw. von konz. H_2SO_4 nach franz. Pat. 394200; feine, mkr. Nadeln (aus sd. Xylol, Pyridin oder Nitrobenzol), zerrieben dunkelblaues Pulver. Unl. in A. u. Ä., etwas l. in Chlf., leichter in sd. Toluol oder Xylol mit tiefblauer Farbe u. rotem Dichroismus und durch letztere Lösungsmittel von dem viel schwerer l. Tetrabromindigo trennbar; zll. in sd. Nitrobenzol. Absorptionsstreifen in Xylol bei $\lambda = 615{,}0$, in Chlf. bei $\lambda = 621{,}3$. Die blaugrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen mit W. gefällt. Reduktion mit alkal. Na-Hydrosulfit führt zu einer gelben Küpe, die Baumwolle in goldgelben Tönen anfärbt; beim Vergrünen entsteht ein leuchtendes, grünstichiges Blau. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht ein schwer trennbares Gemisch von *Di-* u. *Tribromisatin*, aus dem man durch Kalidest. und Acetylieren der entstandenen Bromaniline das in A. wl.

2,4,5-Acetyltribromanilin, F. 188°, und das leichter l. *2,4-Acetyldibromanilin*, F. 146°, erhält (Konstitutionsbeweis).

4,5,7,4',5',7',-Hexabromindigo, $C_{16}H_4O_2N_2Br_6$ = I., entsteht durch Bromieren von Indigo in Chlorsulfosäure; dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), unl. in A. u. Ä., etwas löslicher in Chlf., ziemlich l. in sd. Xylol, zll. in sd. Nitrobenzol. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist grün und wird durch W. gefällt. Absorptionsstreifen in Xylol bei λ = 616,2, in Chlf. bei λ = 623,6. Die Leukoverb. ist zwl.; die aus der Hydrosulfitküpe erhaltene goldgelbe Färbung vergrünt zu einem grünstichigen, lebhaften Blau. — Durch Oxydation von 5 Tln. Hexabromindigo in 50 Tln. Eg. mit 20 Tln. rauchender HNO_3 u. mehrstdg. Stehen erhält man *4,5,7-Tribromisatin*, $C_8H_2O_2NBr_3$ = II.; lebhaft orange Krystalle (aus Nitrobenzol),

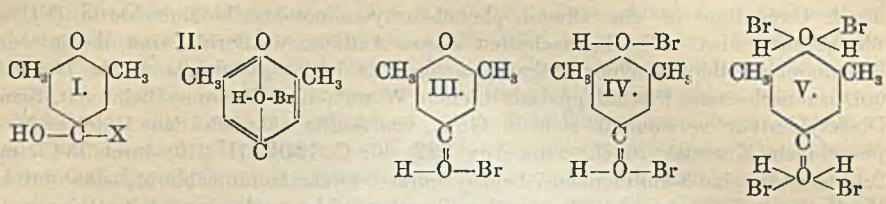


F. 257—258°; l. in sd. A., Aceton etc. Die gelbe, alkoh. Lsg. färbt sich mit KOH intensiv violett unter B. des K-Salzes. In W. suspendiertes Tribromisatin wird mit Alkali intensiv violett; beim Erwärmen l. es sich allmählich unter B. des isatinsauren Salzes, das sich aus der hellgelben Lsg. beim Erkalten in gelben, glänzenden Schüppchen ausscheidet. Konstitutionsbeweis: Durch Kalidest. entsteht *2,4,5-Tribromanilin*, F. 85—86°; Acetylverb., F. 188°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 937—41. 9/4. [24/3.] Paris. Lab. d. Ecole de Chimie et Phys.) HÖHN.

D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Verbindungen von Dimethylpyron mit Halogenwasserstoffen.* Da sich bei früheren Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1097; C. **1908**. II. 937) angebliche Salze des *Dimethylpyrons* als feste Lsgg. erwiesen haben, hat Vf. die Verbb. dieses Körpers mit Halogenwasserstoffen untersucht, um zu unterscheiden, ob die S. darin vielleicht nur als „Krystallisationssäure" vorliegt. — Messungen der *Leitfähigkeit* von Lsgg. des Dimethylpyrons in HBr bei —78° und in HCl bei —100° zeigten, daß die die molare Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration der Lsg. wächst. Da Dimethylpyron selbst nicht als Elektrolyt betrachtet werden kann, muß man Verbb. mit dem Halogenwasserstoff annehmen. Die Vereinigung kann nicht im Sinne von WERNER (I.) vor sich gehen, da derartige Verbb. nicht dissoziieren könnten. Das Pyron bewegt sich während der Elektrolyse zur Kathode, wenn das Halogen nicht doppelt an O gebunden ist. Das Anwachsen der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration läßt auf Verbb. schließen, in denen nicht gleiche Moleküle Pyron und S. gebunden sind.

Verbb. mit HCl. Dimethylpyron l. sich leicht unter Wärmeentw. in verflüssigtem HCl. Es scheidet sich eine krystallinische Verb. vom F. —25° aus, wahrscheinlich $C_7H_8O_2 \cdot 3HCl$. Wahrscheinlich entsteht daneben noch eine komplexere Verb. von niedrigerem F. — Verbb. mit HBr. Beim Verdunsten der Lsgg. von Dimethylpyron in wss. oder wasserfreiem HBr entsteht $C_7H_8O_2 \cdot HBr$. Aus der gesättigten Lsg. in wasserfreiem HBr scheidet sich $C_7H_8O_2 \cdot 4HBr$ ab, prismatische (wahrscheinlich orthorhombische) Krystalle, F. —59°. Nach dem Schmelzen entweicht HBr, u. es entsteht $C_7H_8O_2 \cdot 2HBr$, F. —2°. — Verbb. mit HJ. Dimethylpyron ist in HJ weniger l. als in HBr. $C_7H_8O_2 \cdot 4HJ$. Aus der gesättigten Lsg. beim Abkühlen, Krystalle, F. —42°. Beim Schmelzen entsteht $C_7H_8O_2 \cdot 2HJ$. Diese Verb. schm. bei +7° unter B. von $C_7H_8O_2 \cdot HJ$. — Stabile Verbb. mit HF waren nicht herzustellen, da sich ständig S. abspaltete.

Da Dimethylpyron sich mit 1, 2 u. 4 Molen HBr vereinigt, muß man den O jedenfalls als mehr als zweiwertig annehmen. Die COLLIEsche Pyronformel (II.) erklärt die B. der höher sauren Salze nicht, diesen muß man die Konstitution (III.), bezw. (IV.) u. (V.) zuschreiben. Die 6-Wertigkeit des O in (V.) läßt sich mit den-



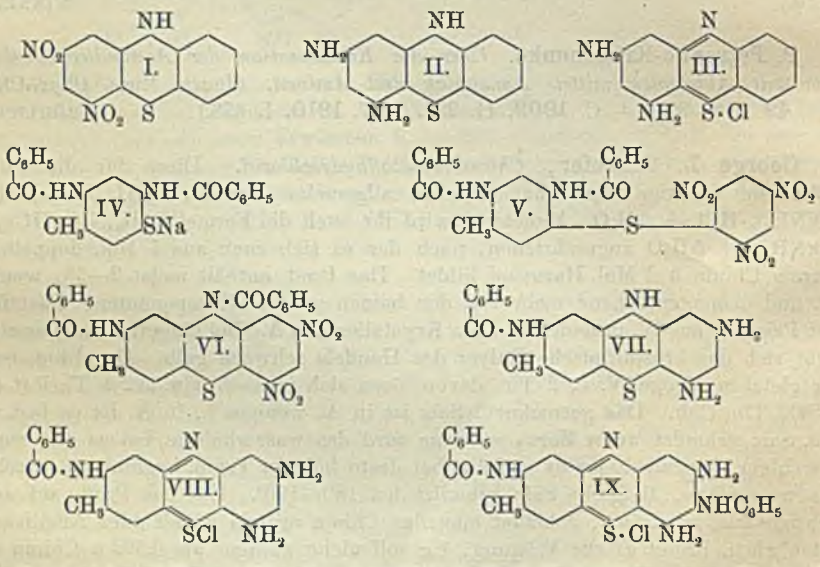
selben Argumenten stützen wie die 4-Wertigkeit, kommt dem O auch nach seiner Stellung im periodischen System zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 542—47. April.) PINNER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über die Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak und Aminen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 296—333. — C. **1909**. II. 291. 1657. **1910**. I. 658.) FRÖHLICH.

George L. Schaefer, *Chininharnstoffhydrochlorid.* Diese für die Lokalanästhesie wichtige Verb. hat folgende allgemeine Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + CO(NH_2)_2 \cdot HCl + 5H_2O$. Manchmal wird ihr auch die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2(HCl)_2 + CO(NH_2)_2 + 5H_2O$ zugeschrieben, nach der es sich auch aus 1 Mol. doppeltsalzsaurem Chinin u. 1 Mol. Harnstoff bildet. Das Prod. enthält meist 2—3% weniger W. und dementsprechend mehr von den beiden anderen Komponenten. Fast farblose Prismen aus W. in nadelförmigen Krystallen aus A. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das krystallinische Pulver des Handels schwach gelb. Das Prod. ist in der gleichen Menge W. l., 2 Tle. davon lösen sich in 4—5 Tln. A., 1 Tl. löst sich in 800 Tln. Chlf. Das getrocknete Salz ist in A. weniger l., in Ä. ist es fast unl. Das Salz schmilzt unter Zers., u. zwar wird das wasserhaltige bei ca. 65° weich, je weniger Krystallwasser es enthält, bei desto höherer Temp. beginnt es zu schm., das wasserfreie, tiefgelbe Salz schmilzt bei 180—190°. Um das Prod. auf seine richtige Zus. zu prüfen, scheidet man das Chinin mittels Alkali oder Alkalicarbonaten ab u. bringt es zur Wägung, 1 g soll nicht weniger als 0,592 g Chinin enthalten. Für den Harnstoffnachweis löst man 2 g in 4 ccm W., gibt 4 ccm HNO_3 zu und kühlt ab. Es krystallisiert das Harnstoffnitrat aus, das abfiltriert und mit verd. HNO_3 ausgewaschen wird. Identifiziert wird es mit Quecksilbernitrat u. auch mit unterchlorigsaurem Natrium. Beim Trocknen bei 125° darf das Salz nicht mehr als 16,5% seines Gewichts verlieren. Eine wss. Lsg. 1 : 20 zeigt keine Fluorescenz, aber es tritt eine solche auf beim Verdünnen eines Tropfens dieser Lsg. mit 10 ccm W. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 324. 12/3.) HEIDUSCHKA.

R. Mitsugi, H. Beyschlag und **Richard Möhlau**, *Zur Kenntnis der Thiazine.* Dem von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2601; C. **99**. II. 912) aus o-Aminophenolchlorhydrat mit Pikrylchlorid und Na-Acetat erhaltenen *Dinitrophenthiazin*, sowie dem daraus durch Reduktion entstehenden *Diaminophenthiazin* u. dem aus letzterem durch Oxydation sich bildenden *Diaminophenazthioniumchlorid* kommen nicht die von KEHRMANN gegebenen Formeln, sondern die Formeln I., II. u. III. zu, wonach der Eingriff des Cl-Atoms des Pikrylchlorids nicht in der Amino-, sondern in der Sulfhydrylgruppe erfolgt. Es entsteht nämlich aus dem Na-Salz des Dibenzoyl-m-diamino-m-thiokresols (1-Methyl-2,4-dibenzoyldiaminophen-5-thiols) (IV.) u.

Pikrylchlorid ein Trinitrophenyldibenzoyldiaminotolylsulfid (V.); dieses gibt mit alkoh. NaOH $NaNO_2$ und ein Dinitrodibenzoylaminotoluthiazin (VI.); durch Kochen mit alkoh. NaOH wird das am N haftende Benzoyl abgespalten. Bei der Reduktion geht die Monobenzoylverb. in Diaminophenobenzoylaminotoluthiazin (VII.) über, das durch Oxydation in ein Diaminophenobenzoylaminotoluazthioniumchlorid (VIII.) übergeführt wird. Die Eigenschaften dieses Azthioniumchlorids sind denen des Diaminophenazthioniumchlorids ganz analog. Es bildet gleichfalls ein in W. fast unl. braunschwarzes Platindoppelsalz u. ein in W. unl., dunkelbraunes Bichromat. Sein Diacetylderivat verwandelt sich in Ggw. von Anilin (ähnlich dem Diacetaminophenthiazin KEHRMANNS (LIEBIGS Ann. **322**. 60; C. **1902**. II. 219) durch $FeCl_3$ in 2,4-Diacetdiamino-3-anilinophen-7-benzoylamino-6-toluazthioniumchlorid, das durch Kochen mit HCl das 2,4-Diamino-3-anilinopheno-7-benzoylamino-6-toluazthioniumchlorid (IX.) liefert. — Auffallend ist die Haftenergie des Benzoyls am N der dem Methyl benachbarten substituierten Aminogruppe.



Trinitrophenyldibenzoyldiaminotolylsulfid, $C_{27}H_{19}O_8N_5S$ (V.); man stellt aus Dithiotetrabenzoyl-m-toluylendiamin und Na_2S das gelbe, krystallinische Na-Salz des Dibenzoyl-m-diamino-m-thiokresols dar u. versetzt dieses mit Pikrylchlorid u. A.; orangegelbe Krystalle (aus Eg.); F. 234° unter Zers.; sll. in Nitrobenzol, wl. in Bzl. u. A. — *Dinitrophenodibenzoylaminotoluthiazin*, $C_{27}H_{18}O_6N_4S$ (VI.); bräunlichgelbe, glänzende Tafeln (aus Eg.); F. 241° unter Zers.; swl. in A. — *Dinitrophenobenzoylaminotoluthiazin*, $C_{20}H_{14}O_5N_4S$; entsteht auch aus Trinitrophenyldibenzoyldiaminotolylsulfid u. alkoh. NaOH; schwarzviolette, glänzende Prismen (aus Nitrobenzol); l. in Bzl. u. Eg., swl. in A., Ä. u. Aceton; gibt in feuchtem Zustand mit A., konz. HCl u. $SnCl_2$ ein *Zinnchloriddoppelsalz des Diaminophenobenzoylaminotoluthiazins*, $(C_{20}H_{18}ON_4S \cdot HCl)_4 \cdot SnCl_4 + H_2O$ (vgl. VII.); schwach gelbe, lange Nadeln; oxydiert sich an der Luft unter Grünfärbung; zll. in W. u. A.; gibt, gelöst in A., mit konz. HCl u. $FeCl_3$ ein *Eisenchloriddoppelsalz des Diaminophenobenzoylaminotoluazthioniumchlorids*, $C_{20}H_{17}ON_4ClS$ (VIII.); glänzende, schwarzviolette Prismen (aus $FeCl_3$ + salzsäurehaltigem A.); zll. in A. u. Eg. mit gelboliver Farbe, unl. in Ä. u. Bzl.; ll. in konz. H_2SO_4 mit im durchfallenden Licht purpurroter, im auffallenden Licht dunkelgrüner Farbe; die durch Alkali, Alkalicarbonat und NH_3 freigemachte Base

wird von Ä. mit braunroter Farbe aufgenommen; CO_2 fällt das Carbonat aus der äth. Lsg. in dunkelbraunen Flocken. — *Diacetyldiaminophenobenzoylaminotoluthiazin*, $C_{24}H_{22}O_3N_4S$; aus dem Zinndoppelsalz des Diaminophenobenzoylaminotoluthiazins mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat; gelbe Nadeln (aus Eg. + W.); gibt in A. mit Anilinchlorhydrat und $FeCl_3$ bei 50—60° *2,4-Diacetyldiamino-3-anilinopheno-7-benzoylamino-6-toluazthioniumchlorid*, $C_{30}H_{26}O_3N_5ClS$; schwarzes, krystallinisches Pulver (aus A. + verd. HCl); swl. in W., zwl. in A. mit rotvioletter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelolivbrauner Farbe, die mit W. violettblau wird, die in alkoh. Lsg. mit Alkali, Alkalicarbonat oder NH_3 freigemachte Base geht in Ä. mit rötlichbrauner Farbe über. — *Diaminoanilinophenobenzoylaminotoluazthioniumchlorid*, $C_{26}H_{22}ON_5ClS$ (IX.); blauschwarzes, krystallinisches Pulver (aus A. + NaCl); l. in A. mit blauvioletter, in Ggw. von HCl mit rotvioletter Farbe; konz. H_2SO_4 löst dunkelgrün; die Lsg. gibt mit W. einen bräunlichvioletten Nd., und Alkalicarbonat und NH_3 machen die Base nicht frei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 927 bis 934. 9/4. [23/3.] Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik. Techn. Hochschule. Dresden.) BLOCH.

Wolfgang Pauli und **Hans Handovsky**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 9. Mitteilung. Studien am Alkalieiweiß.* Die Zustandsänderungen von Alkaliproteinlsgg. und ihren Kombinationen mit Elektrolyten zeigen viele gemeinsame Züge mit den Eigenschaften von Säureeiweiß, und beide lassen sich auf die Verschiedenheit von ionischem und elektrisch neutralem Eiweiß zurückführen. — Durch Zugabe von Neutralsalzen zu einem durch Hitze ganz inkoagulablen Laugeneiweiß (Rinderserum) kann die Hitzegerinnbarkeit mehr oder minder restituiert werden. Zum Unterschiede vom Säureeiweiß tritt hier die Bedeutung der Kationen der zugesetzten Elektrolyte stark hervor, die Unterschiede in der Anionenwrkg. auf die Hitzekoagulation von Alkalieiweiß sind dagegen nicht groß. Ergiebiger als die Alkalisalzwrkg. auf die Hitzeausflockung von Laugeneiweiß ist die durch die Verbb. der Erdalkalien hervorgerufene; in Konzentrationen, in denen die Alkaliionen kaum oder gar nicht wirken, veranlaßt die Gruppe der Erdalkaliionen eine vollständige, grobflockige Hitzekoagulation, selbst bei einem bedeutenden Laugengehalt. Wie bei dem Säureeiweiß fand sich auch hier ein Antagonismus von Säure- und Salzwrkg. in niederen Konzentrationen, die Konstanz des Gerinnungspunktes bei mittlerem Salzgehalt u. die Zunahme der Gerinnbarkeit bei hohen Salz- und Säurekonzentrationen. Das Hauptergebnis des Studiums der Hitzekoagulation ist, daß die Salze mit Laugeneiweiß unter Änderung von dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften direkt in Kombination treten, und daß die Erdalkalisalze in dieser Hinsicht den Verbb. der Alkalien bedeutend überlegen sind. — Die beim Zusammenbringen von Laugeneiweiß u. Salzen zutage tretenden Zustandsänderungen der Eiweißteilchen sind wohl auf eine Umwandlung von ionischem (elektronegativem) in elektrisch neutrales Eiweiß zurückzuführen. Da die Reibungserhöhung als ein direktes Maß der Eiweißionenzahl dienen kann, prüften Vff. die Änderung der Viscosität unter den entsprechenden Verhältnissen u. fanden, daß Salzzusatz zu Alkalieiweiß einen bedeutenden Abfall der inneren Reibung bewirkt, und zwar wirken die Salze der Erdalkalisalze bedeutend stärker als die Alkalisalze; Zusatz von Salzen vermindert demnach die Zahl der hydratisierten Teilchen im Alkalieiweiß. Mit diesen Ergebnissen stehen auch die Beobachtungen über die Alkoholfällung von Kombinationen des Alkalieiweißes mit Salzen in Einklang. Auch die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, daß, wie beim Säureeiweiß, die Wrkg. des Salzzusatzes beim Laugenprotein auf einer Vermehrung der elektrisch neutralen Eiweißteilchen beruht. Über die chemische Vorstellung der Wechselbeziehung von Laugeneiweiß und Neutralsalz und die physiologische

Bedeutung der Befunde vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **24**. 239—62. 21/3. [21/1.] Wien. Biolog. Versuchsanstalt.) RONA.

Ch. Dhéré und **Gorgolewski**, *Über die Darstellung und einige physikochemischen Eigenschaften der von anorganischen Bestandteilen befreiten Gelatine.* Die Reinigung der künstlichen *Gelatine* (GRÜBLER, COIGNET) erfolgt entweder durch $1^1/_2$—3-monatliche Dialyse in destilliertem W. von 0—2° oder durch mehrmaliges Ausfrierenlassen einer 5%ig. Gelatinelsg. in einer Kältemischung. Das erstere Verf. ist das bessere. Die in diesen Präparaten noch vorhandenen, sehr geringen Aschespuren können durch Elektrolyse entfernt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der gereinigten Gelatine GRÜBLER beträgt für eine 0,542%ig. Lsg. $5,6 \times 10^{-6}$, für eine 0,544%ig. Lsg. der Gelatine COIGNET $5,9 \times 10^{-6}$. Bei der nachträglich durch Dialyse im elektrischen Strom gereinigten Gelatine GRÜBLER ist $k = 5,2 \times 10^{-6}$ für eine 0,726%ig. Lsg. — Gelatine GRÜBLER ist anfangs elektropositiv, vollständig gereinigt wird sie elektronegativ, obgleich die ursprünglich saure Rk. nur wenig vermindert ist. Die Lsgg. oder die Gallerten salzfreier Gelatine sind innerhalb bestimmter Grenzen (2—8%) opalescent; die Opalescenz verschwindet in 10%ig. Lsgg. Das Vorhandensein von Elektrolyten, besonders von Alkali, hemmt oder vermindert diese Opalescenzerscheinungen. Die gereinigte Gelatine behält die Eigenschaft der Gelbildung. Diese ist jedoch geringer als bei Ggw. von Elektrolyten. Deren Zusatz erleichtert die Gelbildung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 934—36. [11/4.*].) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

H. W. Cowles jr., *Vorgeschlagene Normalien für Ahornzucker und Ahornsirup.* Vf. macht folgende Vorschläge: Als *Ahornzucker* ist das feste Prod. zu bezeichnen, das beim Eindampfen von Ahornsaft oder Ahornsirup erhalten wird; es soll nicht weniger als 0,68% Asche, berechnet auf wasserfreie Substanz, enthalten und beim Lösen in W. einen gereinigten Ahornsirup geben, der nicht weniger als 0,45% Asche enthält. — *Ahornsirup* ist dasjenige Prod., das beim Eindampfen von Ahornsaft oder einer Lsg. von Ahornzucker erhalten wird, und das nicht weniger als 0,45% Asche und nicht mehr als 34% W. enthält. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 773—75. November [14/8.] 1909.) HELLE.

Raffaele Paladino, *Über die chemische Zusammensetzung der Feige* (*Ficus carica*). Die Unters. der chemischen Zus. der *Feige* ergab folgende Werte in %. Frische Feigen (Fleisch): W. 80,0, N-haltige Substanzen 0,70, Fettstoffe 0,30, Zuckerstoffe 16,20, Cellulose und Samen 1,30, Asche 0,70, Gummi u. Schleimstoffe 0,80. Schale der frischen Feigen: W. 86,0, N-haltige Substanzen 0, Fettstoffe 0,10, Zuckerstoffe 5,40, Cellulose 5,76, Gummi und Schleimstoffe 2,74. Getrocknete Feigen: W. 57,0, N-haltige Substanzen 4,1, Fettstoffe 2,20, Zuckerstoffe 26,06, Cellulose 8,0, Gummi 0,18, Asche 2,52. (Biochem. Ztschr. **24**. 263 bis 265. 21/3. [23/1.] Neapel. Chem.-physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Frederick B. Power und **Harold Rogerson**, *Chemische Untersuchung von Ornithogalum Thyrsoides.* Die Unters. ergab folgendes: In der Pflanze ließen sich Alkaloide nicht nachweisen. Der alkoh. Extrakt enthielt geringe Mengen eines äth. Öles, Spuren von Palmitinsäure, anorganische Salze, amorphe Prodd. u. einen Zucker, der d-Phenylglucosazon bildete. Der in W. unl. Teil des Extraktes (ca. 4% der getrockneten Pflanze) bestand aus einem dunkelgrünen Harz, das nach-

einander die folgenden Extrakte ergab: Der Petroleumätherextrakt enthielt wesentliche Mengen freier und gebundener Palmitinsäure u. Pentatriacontan, Phytosterin und kleine Mengen flüchtiger Fettsäuren. Der Ätherextrakt bestand hauptsächlich aus harzigen MM., die etwas *Ipuranol*, $[\alpha]_D = -37{,}2^0$, enthielten, das Acetylipuranol hatte $[\alpha]_D = -25{,}4^0$. Die Chloroform-, Essigäther- und Alkoholextrakte waren dunkelgefärbte, amorphe Prodd. Der Chloroformextrakt ergab bei der s. Hydrolyse eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz, F. 176—180°. — Die giftige Eigenschaft der Pflanze wurde bestätigt. Der giftige Bestandteil scheint hauptsächlich im Harz enthalten su sein, u. zwar besonders in dem in Ä. l. Teil. Da mit Ausnahme des Petroleumextrakts alle anderen Extrakte physiologische Wirkung hatten, so sind augenscheinlich mehrere giftige Substanzen vorhanden. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 326—29. 12/3.) HEIDUSCHKA.

S. **Kusano**, *Studien über die chemotaktischen und andere hiermit in Beziehung stehenden Reaktionen der Schwärmsporen von Myxomyceten.* Die ausgedehnten Unterss. des Vfs., zu denen die leicht zu gewinnenden Schwärmsporen von Aethalium septicum, Stemonitis fusca und Comatricha longa benutzt wurden, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: 1. Die Schwärmsporen werden angezogen durch alle SS. und sauren Substanzen, abgestoßen durch alle Alkalien und alkal. Substanzen, während sie sich gegen neutrale, nicht giftige Substanzen in mäßigen Konzentrationen fast indifferent verhalten. — 2. Die stimulierenden Komponenten der Substanzen, mit denen gearbeitet wurde, sind die H- und OH-Ionen. — 3. Gegen die OH-Ionen sind die Sporen empfindlicher. Sie werden von etwa 0,0001 Mol. Lsg. von NaOH und vielleicht noch von schwächerer Lsg. abgestoßen, während die gleiche Konzentration von HCl als Schwellenwert für Anziehung anzusehen ist. — 4. Die in 0,06 Mol. einer gut dissoziierbaren S. enthaltene H-Ionenmenge ist der Maximalgehalt für die Anziehung. Stärkere Lsgg. wirken abstoßend und schädlich. — 5. Die Anziehungskraft der SS. entspricht ihrer Dissoziationsfähigkeit. — 6. Die abstoßende Wrkg. starker Säurelsgg. mag bei starken SS. auf den supraoptimalen H-Ionengehalt, bei schwachen SS. in den meisten Fällen auf nicht dissoziierte Säuremoleküle zurückzuführen sein. — 7. Die Abstoßung durch Säuremoleküle ist schwächer als die Anziehung durch H-Ionen; sind beide in gleichem Gehalt vorhanden, so werden die angelockten Sporen durch die Säuremoleküle geschädigt. — 8. Die Wrkg. der Säuremoleküle ist bei den einzelnen SS. mehr oder weniger verschieden; einige wirken bei den erforderlichen Konzentrationen schädlich und verursachen Schrumpfung, andere, z. B. Äpfel-, Bernstein- und Weinsäure, führen zuerst eine Hemmung der Bewegung herbei. — 9. Viele sauren Salze (solche, die in Lsg. durch Hydrolyse saure Rk. geben) wirken weniger giftig und abstoßend als die freien SS. — 10. Die positive wie die negative Chemotaxis ist typisch phobotaktisch oder nach der Terminologie von JENNINGS: die Rk. ist eine Form eines motorischen Reflexes. — 11. Für die Best. des Schwellenwertes von Agenzien für den chemotaktischen Anreiz scheint die übliche Capillarmethode von PFEFFER unzuverlässig zu sein; der nach diesem Verf. gefundene Wert ist nicht übereinstimmend mit anderen physiologischen Wrkgg.; er ist z. B. größer als der toxische Wert, oder er ist nicht isohydrisch bei allen SS. — 12. In biologischer Hinsicht beeinflussen die H-Ionen die Entw. der Myxomyceten günstig; sie fördern die Keimung der Sporen und leiten die Schwärmsporen an den Ort, an dem reichliches Nährmaterial vorhanden ist. — 13. Die Giftwrkg. der verschiedenen SS. ist nicht gleich; die Giftigkeit kommt entweder den H-Ionen (viele anorganische SS.), den undissoziierten Molekülen (viele wenig dissoziierbare organische SS.) oder den Anionen (Pikrinsäure) zu. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **2**. 1—83. 8/12. [Juni] 1909. Univ. Tokio. Botan. Inst.) MACH.

W. Palladin, *Die Wirkung von Giften auf die Atmung der Pflanzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **18**. 151; C. **1909**. II. 636.) Alle Gifte können in ihrer Wrkg. auf Pflanzen in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Gifte im wahren Sinne des Wortes (z. B. Blausäure), die anfangs die Atmung hemmen, dann die Pflanzen ganz töten; 2. Gifte, die in kleiner Dosis die Atmung stimulieren, in größerer tödlich sind. — Die Ursachen der Giftwrkg. auf die Atmung können verschiedene sein: entweder geht die Wrkg. auf eines der Atmungsfermente oder auf einen der Atmung unterliegenden Stoff.

Die stimulierenden Substanzen lassen sich in anorganische Salze u. organische Gifte einteilen. Ob die ersteren als Katalysatoren auf schon vorhandene Katalysatoren wirken, ist zweifelhaft, sie dienen eher als Nahrungsmittel. Betreffs der organischen Gifte scheinen solche Gifte, die eine stark stimulierende Wrkg. auf physiologische Prozesse ausüben, auf Fermente nicht zu wirken; möglich ist, daß die Fermentbildung aus Profermenten zunimmt. Vf. gibt folgende allgemeine Schlüsse aus den beobachteten Tatsachen: 1. Gifte wirken auf das Protoplasma; das Resultat davon ist eine Reihe verschiedener Rkk. mit schließlicher Verstärkung oder Hemmung der Atmung; 2. die Giftwrkg. auf die Atmung lebender Pflanzen ist nur eine mittelbare; unmittelbar kann das Gift nur auf getötete Pflanzen wirken; 3. das Gift wirkt nicht als Katalysator, sondern im Sinne einer Auslösung; 4. das Stimulieren der Atmung durch Gifte steht im Zusammenhang mit verstärktem Übergang der Profermente in Fermente. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910**. 401—21. 15/3. [3/2.] St. Petersburg.) FRÖHLICH.

C. van Wisselingh, *Über den Nachweis von Gerbstoff in der lebenden Pflanze und über dessen physiologische Eigenschaften.* Zum mikrochemischen Nachweis von Gerbstoff in Pflanzenzellen eignet sich eine 1%ig. Antipyrin- oder eine 0,1%ig. Kaffeinlsg. Diese Lsgg. dringen schnell in die Zellen ein und veranlassen in der Zellflüssigkeit die B. eines aus kleinen Körnchen bestehenden Nd., der sich durch W. aus den Pflanzenteilen wieder ausziehen läßt. Verbleiben die Pflanzenzellen nur kurze Zeit in einer der genannten Lsgg., so werden sie in ihrem Lebensprozeß nicht merklich geschädigt. — Mit Hilfe dieser Methode ließ sich nachweisen, daß bei Spirogyra der Gerbstoff eine wichtige Rolle bei B. der Zellwand spielt; er scheint als Baumaterial für die letztere zu dienen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 680—702. 9/3. [26/2.*].) HENLE.

A. Magnus-Levy, *Über den Gehalt normaler menschlicher Organe an Chlor, Calcium, Magnesium und Eisen, sowie an Wasser, Eiweiß und Fett.* Vf. untersuchte die Organe eines gesunden 37-jährigen Selbstmörders auf Cl, Ca, Mg, Fe, W., Eiweiß und Fett. Die in Tabellen niedergelegten Ergebnisse sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. **24**. 363—80. 21/3. [8/2.] Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

H. Stassano und **A. Daumas**, *Die doppelte Rolle des Calciums bei der Koagulation des Blutes und der Lymphe.* In einer 5%ig. NaCl-haltigen Fibrinlsg. ist die elektrolytische Dissoziation des vorhandenen $CaCl_2$ so stark zurückgedrängt, daß die noch bestehende Ca-Ionenkonzentration zur Koagulation des Fibrins nicht genügt. Beim Verdünnen der NaCl-haltigen Fibrinlsg. auf 1,25% NaCl wird eine Koagulation wieder möglich. Durch Dialyse einer 5%ig. NaCl-haltigen Fibrinlsg. in 5%ig. NaCl-Lsg. gelingt es, eine Fibrinlsg. zu erhalten, die außer NaCl keine Salze enthält, und die nach dem Verdünnen erst nach Zugabe von Ca-Salzen koaguliert. An einer so dialysierten Fibrinlsg. wurde festgestellt, daß die *Wirkungsweise des Calciums bei der Blutkoagulation* aus zwei Hauptmomenten zusammengesetzt ist,

1. aus einer Wrkg. kleiner Ca-Mengen, welche die *B. des Fibrinfermentes* aus seinen Vorstufen bedingt und keine Koagulation hervorrufen kann, und 2. aus einer Wrkg. größerer Ca-Mengen, welche die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin verursachen. Die beiden Wrkgg. des Ca werden durch Ba und Sr in gleicher, jedoch nicht so intensiver Weise ausgeübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 937—39. [11/4.*].)
GUGGENHEIM.

S. Maximowitsch, *Über eine Eiweißverbindung aus dem Serum des Pferdeblutes durch Dialyse gegen Wasser erhalten.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 931; C. **1906**. I. 373.) Durch Zusatz von Ammoniumsulfatlsg. zum Serum des Pferdeblutes wird ein Gemenge von Eiweißverbb. — Globulinen — ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen in W. und Dialysieren fällt gegen Ende der Reinigung eine in W. unl. *Eiweißverb.* aus, von der Zus.: C 52,76%, H 6,90%, N 15,63%, S 1,20%, O 23,51%; eine *HCl-Verb.* enthielt 2,74% Cl. Die Eigenschaften dieser in W. wl. Verb. entsprechen jedoch vollkommen der in W. l. Verb., welcher Unterschied nach Ansicht des Vfs. nur darauf zurückzuführen ist, daß im Blut gewisse Stoffe vorhanden sein müßten, die einen Teil des Globulins l. machen, nach deren Entfernung jedoch das Globulin in W. unl. wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 330—37. 12/3. Kasan. Lab. d. med. Chemie der Univ.) FRÖHLICH.

A. J. Carlson, A. Woelfel, G. H. Caldwell, A. H. Good und **D. H. Laird**, *Über die innere Sekretion der Schilddrüse.* Die Abhandlung behandelt an der Hand von Tierverss. biologische und pathologische Fragen betreffend Natur u. Ursprung der aus der Schilddrüse und Nebenschilddrüse kommenden Lymphe. Besonders eingehend untersucht wurde die Lymphe aus der Schilddrüse von Kropfhunden, wie sie in der Umgebung der großen Seen in den Vereinigten Staaten von Amerika zahlreich vorkommen. Von chemischem Interesse ist die Feststellung, daß eine vergrößerte Schilddrüse zwar stets eine entsprechend größere Menge Lymphe erzeugt, daß aber zwischen dem Jodgehalt der Drüse und der Menge der in ihr erzeugten Lymphe keinerlei Beziehungen obwalten. Demgemäß wurde in der Lymphe aus der Schilddrüse von Kropfhunden niemals Jod gefunden, ebensowenig wie in der Schilddrüsenlymphe normaler Tiere. Die Best. des Jodgehalts der Schilddrüsen von 102 Hunden und 11 Füchsen ergab außerordentlich verschiedenartige Resultate; in einigen Schilddrüsen wurde überhaupt kein Jod gefunden, in anderen verhältnismäßig große Mengen, so fanden sich z. B. in der Schilddrüse eines 11,5 kg schweren Hundes 26 mg Jod vor. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 32—67. 1/4. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

S. Fränkel, *Über Lipoide.* 9. Mitteilung. **Kurt Linnert**, *Über das Sahidin aus Menschenhirn.* In den Lipoiden des menschlichen Gehirns findet sich kein Lecithin, sondern eine von den Vff. dargestellte Substanz, das *Sahidin.* Dies stellt ein Triaminodiphosphatid dar, das aus wesentlich anderen Bausteinen konstituiert ist als das Lecithin aus Eidotter und Ochsenhirn. Von den 3 N, die es enthält, ist nur 1 N in Form von Cholin enthalten. — Zur Darst. des *Sahidins* wurde die petroläth. Fraktion nach Ausfällen des Kephalins mit absol. A. wieder eingeengt, mit alkoh., schwach ammoniakalischer Bleizuckerlsg. gefällt, die Mutterlauge destilliert, bis kein NH_3 mehr übergeht, mit alkoh. HCl angesäuert, das Filtrat mit alkoh. Chlorcadmiumlsg. gefällt. Der Nd. wird mit Bzl. gekocht und fällt die benzolische Lsg. mit absol. A., dies Verf. wiederholt. — Lichtgelbes, krystallinisches Pulver, unl. in W., kaltem Methylalkohol, A., Ä., ll. in Chlf., h. Bzl., wl. in h. A. Bei 198° Bräunung, bei 243° schm. unscharf. — 0,4480 g Substanz in 20 ccm Chlf. dreht +0,18° (nach 24 Stdn. +0,12°), $[\alpha]_D$ = 8,03, bezw. 5,35°. Zus. $C_{80}H_{167}N_3P_2Cd_3Cl_6O_{12}$. Es ist ein ungesättigter Körper. Jodzahl der cadmiumhaltigen Verb.

36, die der cadmiumfreien 49. — Die Säure-, wie die Barythydrolyse ergibt als eines der Bestandteile des Sahidins *Cholin*. $N : CH_3$ ist gleich 1 : 1; es kann demnach nur ein N-Atom am Aufbau des Cholins beteiligt sein, während die beiden anderen N-Atome in Form anderer N-haltiger Komplexe vorhanden sein müssen. — Optische Aktivität des glycerinphosphorsauren Bariums $[\alpha]_D = -15{,}5^0$. — Um die Cd-freie Verb. darzustellen, wurde der Körper in A. suspendiert, H_2S eingeleitet. Die beim Einengen des Filtrats im Vakuum ausgefallene Verb. bildet weiße, in Rosetten zusammengesetzte Nadeln, F. 183°, ist phosphorfrei, $N : Cl = 2 : 1$. (Biochem. Ztschr. **24**. 268—76. 21/3. [31/1.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)
RONA.

C. R. Moulton und **P. F. Trowbridge**, *Die Zusammensetzung des Fettes von Rindvieh auf verschiedener Ernährungsstufe.* (Erste Abhandlung.) Auf Grund ziemlich umfangreichen Untersuchungsmaterials kommen Vff. zu folgenden Schlüssen: Fett-, Feuchtigkeits- und Eiweißgehalt im Fettgewebe der Tiere stehen in engem Zusammenhange miteinander, denn einem hohen Prozentgehalt an Fett entspricht ein niederer Gehalt an Feuchtigkeit und Eiweißstoffen. Der Fettgehalt im Fettgewebe nimmt zu mit der Wohlbeleibtheit, der Feuchtigkeitsgehalt mit der Magerkeit des Tieres; das hängt vom Zustande ohne Rücksicht auf das Alter ab. Der Fettgehalt ist abhängig vom Orte der Ablagerung im Tierkörper; er nimmt von außen nach innen zu, während der Feuchtigkeitsgehalt von innen nach außen zu größer wird. Die Jodzahl des Fettes nimmt zu mit dem Alter des Tieres, während der F. des Fettes niedriger wird; die Jodzahl wächst bei zunehmender Wohlbeleibtheit, während der F. des Fettes wiederum fällt. Das in den äußeren Partien abgelagerte Fett hat niedrigere Jodzahl und höheren F., das in den inneren Teilen abgelagerte dagegen umgekehrt höhere Jodzahl und niedrigeren F. Jodzahl und F. stehen also in enger Beziehung zueinander, immer steigt eines an, wenn das andere fällt. Das spezifische Gewicht scheint der Jodzahl zu folgen, während die VZ. schwankt wie der F. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 761 bis 768. November [Juni] 1909. Columbia, Miss. Dept. of Agricultural Chemistry of the University of Missouri.)
HELLE.

V. Diamare, *Über die Zusammensetzung des Eies mit Beziehung auf biologische Fragen.* Der größte Teil des im Eiweiß und Eigelb enthaltenen *Zuckers* befindet sich in freiem Zustand. Die Trennung von den Eiweißsubstanzen erfolgt schon durch Extraktion mit W. oder durch Dialyse. Die Rückstände der Extraktion und der Dialyse enthalten bloß Spuren von reduzierenden Substanzen. — In den Eiern von Fischen ließ sich kein freier Zucker nachweisen. — Im Eiereiweiß ist ein amylolytisches Ferment enthalten, daß sich mit Glycerin extrahieren läßt. (Sep. vom Vf. 14 Seiten. 18/12. [6/11.] 1909. Siena. Univ.-Lab. d. vgl. Anatomie u. Physiol.)
GUGGENHEIM.

Pierre Lavialle, *Zufälliges Vorkommen von Urobilin im Magensaft.* In drei Fällen konnte im Magensaft von Kranken *Urobilin* nachgewiesen werden. Wahrscheinlich entstand es durch bakterielle Reduktion der aus dem Duodenum in den Magen getretenen Gallenpigmente. Die untersuchten Magensäfte geben die GMELINsche Rk. nicht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 105—7. Februar. Paris.)
GUGGENHEIM.

Enrique Fernandez, *Über Elefantenpankreas.* Die fettspaltende, die Stärkekleister verflüssigende, die diastatische und invertierende Wrkg., die Glucase- und Peptasewrkg. wurde studiert u. zum Teil gemessen. Die erhaltenen Werte werden angegeben. (Chem.-Ztg. **34**. 331. 31/3. Braunschweig. Lab. f. chem. Technol. II. d. Techn. Hochschule.)
RÜHLE.

A. J. Carlson und **A. L. Crittenden**, *Die Beziehungen der Ptyalinkonzentration zur Diät und zur Geschwindigkeit der Speichelsekretion.* Ein wesentlicher Unterschied in der *Ptyalinkonzentration* zwischen dem *Speichel* von Vegetariern u. dem von Personen, die von gemischter Kost lebten, konnte nicht festgestellt werden. Die Unters. des Speichels von Füchsen, Ziegen u. Pferden ergab die Abwesenheit von Ptyalin. Der Ptyalingehalt des Affenspeichels ist etwas geringer, der des Kaninchenspeichels etwas höher als der des menschlichen Speichels. Es scheint hiernach, daß der Speichel von Fleischfressern kein Ptyalin enthält, wogegen im Speichel von Pflanzenfressern Ptyalin auftreten oder fehlen kann. — An Menschen ausgeführte Verss. betreffend die Geschwindigkeit der Speichelabsonderung ergaben, daß der Ptyalingehalt des Speichels um so höher war, je schneller er sezerniert wurde. (Amer. Journ. Physiol. **26.** 169—77. 1/4. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Emil Starkenstein, *Eigenschaften und Wirkungsweise des diastatischen Ferments der Warmblüter.* Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind folgende Punkte hervorzuheben. Die Methode der *Diastasebestimmung* nach WOHLGEMUTH ist für Fermentlsgg., die den POHLschen Organeiweißkörper enthalten, nur dann verwendbar, wenn während der Digestion Ferment u. Substrat durch fortwährendes Schütteln in Kontakt gehalten werden, da sonst das schon bei Zimmertemp. koagulierende Organeiweiß sowohl Stärke, als auch Ferment mitreißt. — Die Wirksamkeit der Leberdiastase bleibt ebenso wie die Diastase des Speichels u. des Blutes in ihrer Wrkg. ungeschwächt, wenn das Organplasma, bezw. der Organpreßsaft derart aufbewahrt wird, daß ein Auskoagulieren des Organeiweißes verhindert wird. — Die Leberdiastase geht quantitativ ins Organplasma über. — Durch Ausfällen der Diastase mit A. werden Hemmungskörper beseitigt, wodurch das neuerlich gel. Ferment an Wirksamkeit gewinnt. — Der Umfang der Zers. von Glykogen oder Stärke durch Diastase ist bei gleicher Einwirkungszeit nicht nur von der Fermentmenge, sondern auch von der verfügbaren Menge des Substrats abhängig. — Die Diastase wird bei ihrer Wrkg. nicht verbraucht, sondern ist imstande, nach Ablauf ihrer Wrkg. auf Zusatz von neuer Stärkemenge die gleiche Arbeit in der nachfolgenden gleichen Zeit nochmals zu leisten. Die Werte der diastatischen Kraft normaler Kaninchenlebern sind ziemlich schwankend. Von zahlreichen gleich schweren Kaninchen zeigen die Lebern der verbluteten Tiere stets eine höhere diastatische Kraft als die der durch Nackenschlag getöteten. Weder durch die Piqüre, noch durch Adrenalininjektionen ist eine sichtliche, konstant meßbare Vermehrung der diastatischen Kraft zu erzielen. Durch Glycerin kann eine Ausschwemmung der Leberdiastase und ein Übergang derselben in den Harn erzielt werden. Dies erklärt die Hemmung der Piqüre und der Saccharifizierung in der Leber nach Glycerinaufnahme, sowie die dadurch bedingte Speicherung des Leberglykogens. (Biochem. Ztsch. **24.** 191—209. 21/3. [20/1.] Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) RONA.

Walther Löb und **Shigeji Higuchi**, *Über Ionenkonzentrationen in Organflüssigkeiten. I.* Mitteilung. *Die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen des Placentar- und Retroplacentarserums.* Die Ergebnisse der Verss. sind die folgenden: 1. Der mittlere Wasserstoffionenexponent des n., von Kohlensäure befreiten Placentarserums ist $p_{H^{\cdot}} = 7{,}65$; die $H^{\cdot}$-Konzentration schwankt von 0,15 bis $0{,}31 \times 10^{-7}$ (Mittel 0,23); die OH'-Konzentration von $2{,}3—4{,}8 \times 10^{-7}$ (Mittel 3,13). Die Gefrierpunktserniedrigung schwankt von 0,55—0,60 (Mittel 0,573). — 2. Der mittlere Wasserstoffionenexponent des normalen, von Kohlensäure befreiten Retroplacentarserums ist $p_{H'} = 7{,}96$; die $H^{\cdot}$-Konzentration schwankt von 0,07 bis $0{,}15 \times 10^{-7}$ (Mittel 0,11); die OH'-Konzentration von $4{,}8—10{,}0 \times 10^{-7}$ (Mittel 6,6).

Das Retroplacentarserum ist etwas alkalischer, als das Placentarserum. Die Gefrierpunktserniedrigung schwankt von 0,52—0,59 (Mittel 0,547). Sie ist etwas geringer als die des Placentarserums.

3. Der mittlere Wasserstoffionenexponent des Fruchtwassers ist $p_H' = 8{,}15$; die H'-Konzentration schwankt von 0,06—0,08 $\times 10^{-7}$; die OH-Konzentration von 9,0—12,0 $\times 10^{-7}$. Das Fruchtwasser ist in den drei untersuchten Fällen alkalischer als das zugehörige Placentar- und Retroplacentarserum. — 4. Das Placentarserum bei Eklampsie unterscheidet sich in den beiden geprüften Fällen nur wenig von dem n., $p_H' = 7{,}70$ u. 7,76; die H'-Konzentrationen sind 0,21 u. 0,17 $\times 10^{-7}$; die OH'-Konzentrationen 3,4 und 4,2 $\times 10^{-7}$. Die Gefrierpunktserniedrigung ist gegenüber der n. deutlich erhöht. Das Retroplacentarserum zeigt keine wesentlichen Abweichungen von den n. Werten. (Biochem. Ztschr. **24**. 92—107. 26/2. [6/1.] Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

Emil Starkenstein, *Über Fermentwirkung und deren Beeinflussung durch Neutralsalze.* Durch Dialyse von Leberpulvern oder Organoplasmen gelingt es, die darin enthaltene *Diastase* vollständig zu inaktivieren; durch Zusatz von NaCl kann die alte Wrkg. wieder hergestellt werden, sie wird sogar bis zu einem gewissen Grade gefördert. Das Kochsalz stellt also auch für die Leberdiastase einen Aktivator dar. Ebenso wurde die Wrkg. der *Lipase* und die des *Pepsins* durch Dialyse stark herabgesetzt. — Neutralsalze als Aktivatoren kommen in erster Linie nur für die hydrolytischen Fermente in Frage. — Ferner zeigen Verss., daß eine chemische Bindung zwischen Diastaselsg. und gel. Stärke nicht erfolgt. Die Adsorption des Ferments durch die korpuskuläre Stärke ist ein rein physikalisches Phänomen und sicher unabhängig von der Fermentwrkg. (Biochem. Ztschr. **24**. 210—18. 21/3. [20/1.] Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) RONA.

J. de Meyer, *Allgemeine Bemerkungen über die glucolytischen Prozesse unter Bezugnahme auf die Arbeiten der Herren Stoklasa, Oppenheimer und Rosenberg.* Nach STOKLASA (Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 36; C. **1909**. II. 1358), OPPENHEIMER (Die Fermente. S. 479 u. 489) und S. ROSENBERG (Handb. der Biochemie, OPPENHEIMER Bd. III. 245) ist das *Vork. von glucolytischen Fermenten im Pankreas* erwiesen. Nach den Arbeiten des Vfs. ist diese Glucolyse im Organismus das Ergebnis des Zusammenwirkens zweier verschiedener Substanzen, von denen die eine, komplementähnliche, im Blut vorkommt, während die andere, dem Amboceptor entsprechende, von den Organen, speziell vom Pankreas, abgegeben wird. Die Möglichkeit, aus den Organen selbsttätige, glucolytische Fermente zu extrahieren, ist den Geweben durch ihren Blutgehalt gegeben. Die Schwierigkeit, die Organe vor der Extraktion vollständig blutfrei zu erhalten, ist die von den genannten Autoren nicht genügend berücksichtigte Fehlerquelle. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 965—74. 19/3. [18/2.] Brüssel. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

J. Wolff, *Einfluß der zweibasischen Phosphate auf die Tyrosinase und über die Bestimmung der Melanine.* Die Resultate der Arbeit sind schon früher (S. 1440) referiert werden. Nachzutragen ist eine *Methode zur Best. der Melanine.* Die in 500 ccm ges. wss. Tyrosinlsg. durch Russulaextrakt (4 ccm eines mit 40 ccm W.) aus 2,5 g Pilz erhaltenen Extraktes gebildeten Melanine werden mit 5 ccm einer 10%ig. $CaCl_2$-Lsg. gefällt. Die Fl. wird dekantiert, der Nd. in einem GOOCHschen Tiegel filtriert, bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Melanine ergibt sich nach Abzug der nach Verbrennung des Nd. verbleibenden Asche. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 133—35. 15/4. Paris. Inst. PASTEUR.) GUGGENHEIM.

R. S. Lillie, *Die Einwirkung isotoner Lösungen von Neutralsalzen auf unbefruchtete Eier von Asterias und Arbacia.* Wurden unbefruchtete Eier von Asterias forbesii und Arbacia punctulata in mit Meerwasser isotone Lsgg. neutraler Alkalisalze (NaCl, NaBr, $NaNO_3$, NaCNS, NaJ; KCl, KBr etc.) gebracht, so erfolgte Diffusion des Pigments in das Medium und schließlich Zerfall; Erscheinungen, die auf eine erhöhte Permeabilität der Plasmamembran zurückzuführen sind. Wurden die Eier nach verhältnismäßig kurzem Aufenthalt in einer der genannten Lsgg. in normales Meerwasser gebracht, so erfolgte in einem Teil der Eier Membranbildung und Teilung, und aus einigen entwickelten sich Blastulae. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 106—33. 1/4. Philadelphia.) HENLE.

Francis G. Benedict, *Ein Vergleich der direkten und indirekten Bestimmung des durch den Menschen verbrauchten Sauerstoffs.* Bei vergleichenden Beststs. des durch den Menschen verbrauchten Sauerstoffs, einmal auf direktem Wege mit Hilfe des Respirationscalorimeters, ein zweites Mal auf indirektem Wege unter Anwendung der Formel $a = b + c - d$ (a Gewicht des verbrauchten O, b Gewicht des abgegebenen CO_2, c Gewicht des abgegebenen H_2O, d Gewichtsabnahme der Versuchsperson), wurden, selbst wenn die Verss. sich nur über je 1 Stde. erstreckten, außerordentlich gut miteinander übereinstimmende Resultate erhalten. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 15—25. 1/4. Boston, Massachusetts. CARNEGIE Institution.) HENLE.

Paul Grosser, *Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel beim Kinde.* Die Unterss. zeigen, daß beim Kinde eine Beeinflussung des N-Stoffwechsels durch Wasserzufuhr nicht zu erzielen ist, und daß man berechtigt ist, den N-Stoffwechsel mit dem Eiweißstoffwechsel zu identifizieren, wenn man nur genügend lange Versuchsperioden nimmt. (Biochem. Ztschr. **24**. 346—53. 21/3. [8/2.] Frankfurt a/M. Kinderklinik des städt. Krankenhauses.) RONA.

A. Bolle, *Über den Lecithingehalt des Knochenmarks von Mensch und Haustieren.* Die B. des Knochenmarks beginnt bei Schweineföten etwa nach dem 4. Monat, bei Rinderföten im 7. Monat. Das *Lecithin* ist ein ständiger Bestandteil des Knochenmarks. Die vom Vf. gefundenen Werte, die im Original einzusehen sind, waren im allgemeinen niedriger als bei GLIKIN (vgl. Biochem. Ztschr. **19**. 270; C. **1909**. II. 852). In Übereinstimmung mit GLIKIN wurde gefunden, daß bei zunehmendem Alter der Lecithingehalt im Knochenmark abnimmt. Bei Paralytikern wurde, in Bestätigung der Resultate von GLIKIN u. PERITZ, eine Abnahme, bezw. Schwund des Lecithins aus dem Knochenmark beobachtet. (Biochem. Ztschr. **24**. 179—90. 21/3. 1910. [30/12. 1909.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. für experim. Therapie.) RONA.

Ragnar Berg, *Der Einfluß der Trinkwassersalze auf die körperliche Entwicklung. Nach den Arbeiten von* **Carl Röse**. Die Alkalescenz des Speichels ist in Gegenden mit harten Trinkwässern sowohl relativ als auch absolut größer als bei weichem Trinkwasser. Es scheint mit steigender Trinkwasserhärte die K-Menge des Speichels abzunehmen, die Menge des Na u. des Schwefels zu steigen. Speichelalkalescenz und Güte der Zähne gehen parallel. Ferner geht der Gehalt des Speichels an Mucin mit der Alkalescenz ziemlich parallel. Zum Schluß zeigt Vf., daß, je härter das Trinkwasser während der Entwicklungsjahre ist, desto vollendeter auch der körperliche Aufbau wird. (Biochem. Ztschr. **24**. 282—303. 21/3. [2/2.] Dresden. Physiol.-chem. Lab. v. Dr. LAHMANNS Sanatorium auf Weißer Hirsch.) RONA.

H. J. Hamburger und **J. de Haan**, *Zur Biologie der Phagocyten. V. Einwirkung isosmotisch-isotonischer und anisotonischer Halogensalzlösungen.* Die Haupt-

ergebnisse der Arbeit fassen Vff. in folgenden Punkten zusammen. Läßt man auf *Leukocyten* eine hypertonische oder hypotonische, also im allgemeinen anisotonische Salzlsg. einwirken, so wird das phagocytäre Vermögen in erheblichem Maße herabgesetzt. Für diese Herabsetzung sind zwei Momente verantwortlich zu machen: a) die Änderung des Wassergehalts in den Phagocyten; b) die Modifikation in der chemischen Zus. der Zelle, die hauptsächlich durch einen Austausch von Ionen herbeigeführt wird. Ist die Salzlsg. eine der Zellenart fremde, wie z. B. NaBr, so werden fremde Ionen in die Phagocyten eindringen, andere den Phagocyten zugehörende Ionen werden die Zellen verlassen. — Der Grad der Beeinträchtigung des phagocytären Vermögens, die die Zellen durch den Ionenaustausch erfahren, hängt wieder von zwei Momenten ab, von der Natur der neuen eingedrungenen Ionen und von dem Umfang des Austausches. So zeigt sich z. B. das Jodion giftiger als das Bromion. — Je anisotonischer die Salzlsg. ist, desto ausgiebiger erweist sich der Ionenaustausch. Ist die Salzlsg. nach dem Blutserum vollkommen isotonisch, so ist dieser Austausch zu einem Minimum reduziert. Daß aber der Ionenaustausch auch in isotonischen Lsgg. besteht, geht u. a. daraus hervor, daß eine dem Blutserum isotonische NaJ-Lsg. für die Phagocyten sehr schädlich ist, und eine isotonische NaBr-Lsg. nicht ganz indifferent. — Durch die Unterss. ist die Permeabilität lebender Blutzellen für Anionen aufs neue sicher gestellt. (Biochem. Ztschr. **24**. 304—18. 21/3. [3/2.] Groningen. Niederlande. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Anna Laska, *Physiologisches Verhalten der Radiumemanation.* Direkt in die Blutbahn eingeführte *Emanation* wird sehr schnell zum größten Teil oder vollständig durch die Emanationsluft ausgeschieden. Per os eingeführte Emanation scheint verhältnismäßig langsam und allmählich ins Blut zu diffundieren, von wo sie dann ebenfalls durch die Lungen den Organismus verläßt. Für die Inhalation von Emanation käme ein Zirkulieren von Emanation im wesentlichen während der Dauer der Inhalation in Betracht. Die Emanation scheint hauptsächlich durch die Lungen, sowohl bei intravenöser Zufuhr als auch bei Darreichung per os ausgeschieden zu werden. Die Faeces erweisen sich im höheren Maße nur dann aktiv, wenn radioaktive Substanzen in fester Form (Keiltabletten) dargereicht werden. Der Urin war stets emanationsfrei. (Biochem. Ztschr. **24**. 357—62. 21/3. [6/2.] Berlin. I. Mediz. Klinik.) RONA.

Francesco Motolese, *Über die pharmakologischen Eigenschaften der Pikrinsäure.* Die *Pikrinsäure* ist ein Protoplasmagift. In einer Verdünnung von 1 : 2000 fixiert sie Leukocyten und Infusorien (Paramaecium) momentan und lähmt das Wimperepithel der Froschpharynx. Lsgg. von 1 : 10000 bewirken an Infusorien negative Chemotaxis, Lsgg. von 1 : 30000 sind auch für Leukocyten unschädlich. Das Adstrinktionsvermögen der Pikrinsäure wurde an einem von DRESER (Arch. inter. de Pharmacodyn. et de Ther. **18**. 105) beschriebenen App. gemessen; es ist größer als das Adstrinkstionsvermögen des $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ u. des neutralen Bleiacetats, ungefähr gleich wie beim basischen Bleiacetat und kleiner als beim Tannin und beim $AgNO_3$. Die Cornea zeigt für Pikrinsäure eine sehr geringe Permeabilität, die Konjunktiva ist permeabler. Die Oberflächenspannung der Pikrinsäure ist in wss. Lsg. beinahe dieselbe wie beim W., sie ist etwas kleiner bei einer glycerinhaltigen, wss. Lsg. Die Viscosität einer Glycerin enthaltenden wss. Lsg. von Pikrinsäure ist viel größer als die einer rein wss. Lsg. Der Zusatz von Glycerin zu den in der Ophthalmologie therapeutisch verwendeten Pikrinsäurelsgg. ist nachteilig. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 77—96. 15/1. 97—122. 1/2. Florenz. Med. Lab. der K. Hochschule.) GUGGENHEIM.

J. Studzinski, *Über die giftigen Eigenschaften des Blutes.* Vorläufige Mitteilung. Die an verschiedenen Tieren ausgeführten Bluttransfusionen ergaben Wrkgg., die mit denen des *Vasodilatins* übereinstimmen. Die Vasodilatinwrkg. ist besonders deutlich bei der Transfusion mit defibriniertem Blut. Die vasodilatinähnliche Substanz ist im Stroma der roten Blutkörperchen enthalten und wird daraus bei dem während der Transfusion erfolgenden Hämolysezerfall der Blutkörperchen frei. Mit Phosphorwolframsäure kann das Vasodilatin des Blutes gefällt werden. Eine nach Zers. des Phosphorwolframsäurend. erhaltene Lsg. des Prod. wirkt genau so wie das ursprünglich benutzte Blut. Eine konz. Lsg. der Substanz führte am lebenden Tiere und von isolierten Herzen zum diastolischen Herzstillstand. — Die bei den Transfusionsverss. neben der Vasodilatinwrkg. beobachtete Blutdruckerhöhung ist durch eine in den Organen vorkommende, *Vasohypertensin* genannte Substanz bedingt. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 755—62. 22/1. 1910. [15/12. 1909.] Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakologie.) GUGGENHEIM.

Richard M. Pearce und Arthur B. Eisenbrey, *Der Mechanismus der blutdruckherabsetzenden Wirkung von Hundeharn mit einigen Beobachtungen über die antagonistische Wirkung von Adrenalin.* Wurden einem Hunde intravenös 3 ccm Hundeharn injiziert, so erfolgte ein plötzliches, aber vorübergehendes Absinken des Blutdruckes um 40—70 mm Hg. War der Hund zuvor mit Apocodein vergiftet, so war die Harninjektion wirkungslos; hieraus folgt, daß der Harn auf die vasomotorischen Nervenendigungen wirkt, denn diese werden durch Apocodein gelähmt. Gleichzeitige Injektion von Harn und Adrenalin veranlaßte ein scharfes Absinken des Blutdruckes mit darauffolgendem, mäßigem Anstieg oder ein plötzliches Steigen mit folgendem Absinken und geringem, sekundärem Anstieg. Möglicherweise kommt der blutdruckherabsetzenden Substanz des Harns, bevor sie ausgeschieden wird, ein regulatorischer Einfluß auf die Zirkulation zu, welcher dem des Nebennierensekrets direkt entgegengesetzt ist. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 26—31. 1/4. New York. CARNEGIE Lab.) HENLE.

Lafayette B. Mendel und Victor C. Myers, *Der Stoffwechsel einiger Pyrimidinderivate.* Es wurde das Schicksal von *Thymin*, *Cytosin* und *Uracil* (vgl. MYERS, S. 1621) im menschlichen u. tierischen Organismus untersucht, u. zwar wurde das Na-Salz des Thymins und Uracils und das Chlorhydrat des Cytosins für die Verss. verwandt. Die Verabreichung geschah teils per os, teils intravenös und intraperitoneal; als Versuchstiere dienten Kaninchen und Hunde. Der während der Versuchsperiode ausgeschiedene Harn wurde auf Kreatin, Kreatinin, Gesamt-N, Harnstoff, Purin-N und auf NH_3 untersucht, und es wurden Volumen und D. des Harns festgestellt. In allen Fällen wurden beträchtliche Mengen des eingeführten Pyrimidinkörpers unverändert im Harn wieder ausgeschieden; eine bemerkenswerte Beeinflussung des N-Stoffwechsels wurde nicht beobachtet. Eine diuretische Wrkg. kann den genannten Pyrimidinderivaten nicht zugesprochen werden; auch traten keinerlei toxische Wrkgg. auf. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 77—105. 1/4. YALE University.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Hayduck, *Weiteres über das Hefegift in Hefe, Pepton, Weizenmehl.* Im Anschluß an seine frühere Unters. (S. 557) hat Vf. durch Triebkraftbestst. die schädigende Wrkg. festgestellt, die wss. Auszüge von *Pepton Witte*, *Weizenmehl* und zerriebener *Hefe* auf Hefe ausüben. In allen Fällen waren es die Albumosen,

die aus den betreffenden Lsgg. ausgesalzen und gegen W. dialysiert, die giftige Wrkg. ausübten. Aus dem Weizenmehlauszug wurde vor der Albumosefällung ein Nd. durch Neutralisieren mit NaOH erhalten, der ebenfalls die Hefe stark schädigte. — Nach Ansicht des Vfs. wird die Giftwrkg. durch Eiweißstoffe ausgeübt, welche ihre giftigen Eigenschaften bis zu einer bestimmten Abbaustufe — Albumosen — beibehalten und vielleicht durch weiteren Abbau entgiftet werden. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 149—51. 26/3. Inst. f. Gärungsgewerbe. Techn.-wissenschaftl. Lab. I.) PINNER.

K. Saito, *Der Einfluß der Nahrung auf die Diastasebildung durch Schimmelpilze.* Um den Einfluß des Nährbodens auf die B. von *Diastase* festzustellen, hat Vf. Kulturen von Aspergillus Oryzae untersucht, die als C-Quellen Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose, Galaktose, Lactose, Glycerin, als N-Quellen Pepton-Witte, Tyrosin, Leucin, Alanin, Glykokoll, Asparagin, Harnstoff, weinsaures NH_4, oxalsaures NH_4, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $NH_4H_2PO_4$, KNO_3 u. $Ca(NO_3)_2$ hatten. Die Prüfung auf Diastase nahm Vf. stets im Filtrat von den Pilzen vor. War in diesem kein Enzym nachzuweisen, so wurde auch das Mycel untersucht. — Bei organischen N-Quellen fand stets B. von Diastase statt, wenn überhaupt der Pilz sich entwickelte. Bei Glycerin, bezw. Mannit + NH_4NO_3 konnte Diastase nur im Mycelbrei nachgewiesen werden. Ist $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl die N-Quelle, so wurde nur dann Diastase gebildet, wenn Stärke die einzige C-Quelle war. Es wirkt also die N-Quelle wesentlich auf die B. von Diastase ein. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 181—83. 16/4. Tokio. Japan. Botan. Inst.) PINNER.

M. W. Beijerinck, *Viscosaccharase, ein Enzym, das aus Rohrzucker Schleim erzeugt.* Viele Bacillen verursachen, wenn sie bei Ggw. von Rohrzucker oder Raffinose auf neutralen oder schwach alkal. Agarplatten wachsen, eine eigenartige Kolloidreaktion, darin bestehend, daß sich in der Umgebung der Kolonien eine Emulsion bildet. Die Erscheinung wird durch ein Enzym bewirkt, welches *Viscosaccharase* genannt werden soll; es läßt sich in der Weise gewinnen, daß man eine Kultur von Bacillus mesentericus vulgatus filtriert und das Filtrat mit A. fällt, wobei natürlich noch andere Enzyme, wie Diastase, Trypsin, Pektosinase, mitausgefällt werden. Außer der schleimigen Emulsion, welche aus Agar nicht in W. diffundiert, entsteht bei der Wrkg. der Viscosaccharase auf Rohrzucker noch ein in W. l. Stoff, der reduzierend auf FEHLINGsche Lsg. einwirkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 591—95. 9/2. [29/1.*].) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max v. Boehm, *Untersuchungen über die Desinfektionskraft von Morbicid* (vgl. SELIGMANN, Desinfektion **1**. 12; TÖPFER, Dtsch. med. Wochenschr. **34**. 1512; KÜSTER, Hygien. Rdsch. **19**. 930; C. **1908**. II. 968. 1529; **1909**. II. 1885 und KESSLER S. 1628). Morbicid u. Morbicid (techn.) haben fast gleiche Wirksamkeit, letzteres zeigt einen etwas höheren Desinfektionswert als ersteres. Sie wirken 2—3mal so stark wie Formalin; mäßige Erwärmung (40°) der Lsgg. steigert die Wirksamkeit bedeutend. Morbicid hat auch bedeutende entwicklungshemmende Eigenschaften. — Die in beiden Morbicidpräparaten enthaltenen Seifen sind geeignet, einen bedeutend höheren Desinfektionseffekt, als wie er den Präparaten auf Grund ihres Formaldehydgehaltes zukommt, zu erzielen. — Für die Händedesinfektion wendet man 3—5% warme Lsgg. (zum Spülen der vorher mechanisch gut

gereinigten Hände) an, zur Wundbehandlung 2—3%ig. warme Lsgg. (Desinfektion 3. 113—33. März. 171—83. April. Berlin. Hygien. Inst. d. K. tierärztl. Hochschule.)
PROSKAUER.

Billon-Daguerre, *Sterilisierung von Flüssigkeiten durch Strahlungen sehr kurzer Wellenlänge. Ergebnisse.* (Vgl. S. 119 und folgende Referate.) Der vom Vf. beschriebene App. besteht aus einer Quarzröhre, die verd. Wasserstoff enthält und durch den Induktionsstrom eines kleinen RUHMKORFFschen App. betrieben wird. Die zu sterilisierende Fl. zirkuliert in einem Glasrohr, in welches konzentrisch die Quarzröhre eintaucht. — Seinewasser, dem auf 10 l 20 Tropfen einer Colibacillenkultur zugefügt sind, wird ohne Temperatursteigerung vollständig mit obigem App. sterilisiert. Die Vorzüge dieses App. gegenüber der Quarzquecksilberlampe sind darin zu sehen, daß die letztere bei größerem Stromverbrauch nur einen Teil der Energie zur Erzeugung ultravioletter Strahlen ausnutzt, während der Induktionsstrom im ersten Falle fast ausschließlich unsichtbare Strahlen sehr kurzer Wellenlänge liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 479—81. [21/2.*].)
BUGGE.

Ed. Urbain, Cl. Scal und **A. Feige**, *Über die Sterilisierung des Wassers durch Ultraviolett.* (Vgl. das vorsteh. und folgende Ref., sowie CERNOVODEANU, HENRI, S. 671.) Die Vff. benutzen als Quelle *ultravioletter Strahlen* zum *Sterilisieren* von Fll. einen elektrischen Bogen zwischen Kohleelektroden, deren Spitzen aus einer Mischung von gleichen Teilen Kohle und Aluminium bestehen. Der Bogen befindet sich ca. 10 cm oberhalb eines runden Gefäßes, welches das zu sterilisierende W. enthält. Mit einem Bogen von 2 Amp. konnte das Pariser Wasser in 1 Minute vollständig sterilisiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 548 bis 549. [28/2.*].)
BUGGE.

Cernovodeanu und **Victor Henri**, *Vergleich der photochemischen und abtötenden Wirkungen der ultravioletten Strahlen.* (Vergl. S. 671 u. vorhergehende Referate.) Die Vff. studierten die Einw. der *ultravioletten* Strahlen auf eine Reihe *photochemischer Rkk.* und verglichen die Resultate mit den *baktericiden* Wrkgg. derselben Strahlen. Folgende Rkk. wurden untersucht: Zers. von *Wasserstoffperoxyd;* Zers. von *Kaliumjodid* bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4; Zers. von KJ bei Ggw. von Stärke; *Edersche Rk.:* $HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$; Rk. zwischen *Ferrichlorid* u. *Oxalsäure:* $Fe_2Cl_6 + H_2C_2O_4 = 2FeCl_2 + 2CO_2 + 2HCl$; Oxydation der *Leukoderivate* von *Fluorescein*, *Eosin* und *Rose bengale* (*Tetrachlortetrajodfluorescein*); Schwärzung von photographischem (*Silbercitrat-*)Papier. Als Strahlungsquelle fand eine Quarzquecksilberlampe Verwendung. Zur Eliminierung bestimmter Teile des ultravioletten Spektrums wurden Schirme aus verschiedenstem Material benutzt, deren Absorptionsvermögen für bestimmte Wellenlängen aus folgender Tabelle hervorgeht. Es lassen passieren:

Viscose	Strahlen	von	4000—2534	Å.-E.
Celluloseacetat	„	„	4000—2699	„
Glimmer (0,05 mm) . .	„	„	4000—2804	„
Farbloses *Glas* (1 mm).	„	„	4000—3022	„
Euphosglas (1,2 mm) .	„	„	4000—3908	„.

Um die Geschwindigkeiten der verschiedenen photochemischen Rkk. miteinander vergleichen zu können, wählen die Vff. als Einheit (= 10) diejenige Aktivität, die dem Teil des Spektrums entspricht, der den Schirm aus Glas von 1 mm Dicke durchdringt. In der folgenden Tabelle sind die Aktivitäten der Strahlen verschiedener Abschirmung wiedergegeben:

Rkk.	Euphos	Glas	Glimmer	Acetylcellulose	Viscose	Quarz
$H_2O_2 = H_2O + O$	0,8	10	16	40	50	100
KJ + HCl	—	10	11	—	20	40
KJ + Stärke	—	10	—	—	—	160
EDERsche Rk.	—	10	—	—	—	80
$FeCl_3 + H_2C_2O_4$	—	10	—	—	—	80
Leukoderivate von Fluorescein	4	10	20	40	40	120
Leukoderivate von Eosin . .	4	10	15	20	20	60
Silbercitrat	1	10	10	12	16	50
Baktericide Wrkg.	—	10	12	—	3000	10 000

Die baktericide Wrkg. der äußersten ultravioletten Strahlen (unterhalb 2800) entspricht also der Intensität, mit der diese Strahlen die untersuchten photochemischen Vorgänge beeinflussen.

Die Grenze von 2900—2800 Å.-E., unterhalb der die Strahlen „abiotisch" werden, ist auch die Grenze für die von der Sonne zur Erde gelangenden Strahlen; die lebenden Wesen sind also niemals der Wrkg. von ultravioletten Strahlen von weniger als 2900 Å.-E. ausgesetzt, so daß man, da das Protoplasma aller Lebewesen von den äußersten Strahlen angegriffen wird, von einer Anpassung der Organismen an das Sonnenlicht sprechen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 549—51. [28/2.*].) BUGGE.

L. Lewin, *Über das Zustandekommen von Vergiftungen in chemischen Betrieben und die Hilfe dagegen.* Allgemeine Grundlagen der Vergiftungserscheinungen. Hinweise auf die Individualitäts- und Immunitätserscheinungen, zu deren Erklärung Vf. die herrschende Antitoxintheorie nicht ausreichend findet. (Pharm. Post **43**. 225. 22/3.; Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 529—34. 25/3. [25/2.*] Berlin.) GUGGENHEIM.

Fr. Franz, *Die im Deutschen Reich während der Jahre 1897—1905 amtlich gemeldeten Vergiftungen mit Sublimat, insbesondere mit Sublimatpastillen.* Diese Zahl ist sehr klein (1897—1905 101 Fälle). 92 Vergiftungen sind in selbstmörderischer Absicht ausgeführt worden. Ein Bedürfnis, die Beschaffung dieses wichtigen Desinfektionsmittels noch weiter zu erschweren, liegt nicht vor. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **34**. 1—16. März.) PROSKAUER.

Spitta und **R. Heise**, *Beiträge zur Frage der Gesundheitsschädlichkeit offener Koksfeuer bei ihrer Verwendung zum Austrocknen von Neubauten.* Für die *Best. des CO in der Luft* der mit Koksöfen auszutrocknenden Räume verfuhren Vff. in folgender Weise: 19 cm lange u. 11 mm breite Streifen von photographischem Rohpapier (Rivespapier) wurden auf einer Länge von 6 cm mit 2%ig. Palladiumammoniumchlorürlsg. durch Eintauchen in entsprechend gefüllte Glaszylinder 1 Min. lang getränkt. Die Streifen wurden feucht in Flaschen von 1 l Inhalt eingehängt, die die zu untersuchenden Luftproben und einige Tropfen W. enthielten, und nach dem Zustöpseln der Flaschen 24 Stdn. darin belassen. Hierauf wurde die Färbung des Papiers festgestellt; zu diesem Zweck waren künstliche Mischungen von CO und Luft bei annähernd 20° hergestellt worden, u. zwar mit einem CO-Gehalt von 0,03, 0,05, 0,1, 0,2 u. 0,3‰. Zur Kontrolle diente CO-freie Luft. Die „Versuchsstreifen" wurden mit den „Kontrollstreifen" bei auf- u. durchfallendem Licht verglichen und danach der Gehalt der Luft an CO je nach der Färbung abgeschätzt. Um eine nachträgliche Änderung der Farbentöne tunlichst zu vermeiden, wurden die Streifen nach der CO-Einw. 3 Min. mit 5%ig. HCl behandelt, hierauf ½ Stde.

in fließendem W. gewaschen u. getrocknet. Beim Vergleich konnte mit dieser Rk. gegenüber einer Kontrollprobe mit CO-freier Luft noch ein CO-Gehalt von 0,03 ‰ festgestellt werden. Nebenher wurden noch CO_2-Bestst. in der Luft ausgeführt.

Das Verhältnis des CO zur CO_2 schwankte, abhängig von den Versuchsbedingungen, in weiten Grenzen. Bei allen Verss. war für kurze Zeit nach dem Aufschütten von Koks der CO_2-Gehalt erheblich niedriger u. der CO-Gehalt höher, als in der späteren Brennzeit. Bei Laboratoriumsverss. war die CO-Menge der nur 15—25 cm über dem brennenden Koks befindlichen Luftschicht bei guter Ventilation und Verwendung von „mittelgroßem" Gaskoks 0,83—1,4 Vol.-‰, in einem schlecht ventilierten Raume 1,3—1,6 Vol.-‰, 70 cm über dem Fußboden u. 80 cm seitlich vom Kokskorbe maximal 1,46‰. Das frische Aufschütten von Koks, sowie die Verwendung sehr kleiner Koksstücke steigerte die CO-Menge in den Rauchgasen bis auf etwa 3‰. — Bei Verss. in Neubauten fanden sich die größten CO-Mengen stets an der Decke (0,3‰); in Kopfhöhe wurde einmal dieser Wert ebenfalls gefunden, in geringer Höhe über dem Fußboden wurden mehr als 0,05‰ CO nicht beobachtet. In den Seitenräumen war der höchste gefundene Wert 0,06‰ (unter der Decke), in Kopfhöhe 0,015‰; unmittelbar über dem Fußboden wurden mittels der Palladiumpapiermethode bestimmbare Mengen nicht gefunden. In den über den Versuchsräumen befindlichen Zimmern fanden sich die höheren Werte unmittelbar über dem Fußboden, die niedrigen unter der Decke (0,04‰, bezw. 0,03‰).

Der *Gehalt an CO_2*, der den Koksfeuern entströmt, ist sehr beträchtlich; er betrug in den Rauchgasen 15—25 cm über der Koksoberfläche 27—67‰, in der Luft von Neubauten an der Decke 2,7—10,7, in Kopfhöhe 0,9—7,5 u. unmittelbar über dem Fußboden 0,6—2‰. — Der *Gehalt an SO_2* wurde quantitativ nicht bestimmt, machte sich aber bei den Verss. durch den Geruch unangenehm bemerkbar.

Aus diesen Ergebnissen schließen Vff., daß ein Aufenthalt in einem ausgiebig ventilierten Raume, in welchem brennende Kokskörbe stehen, unter n. Verhältnissen zu einer akuten CO-Vergiftung kaum führt. In nicht oder unvollständig ventilierten Räumen müßte es aber zweifellos in der Mehrzahl der Fälle zu einer akuten Vergiftung der im Raume sich aufhaltenden Personen kommen. Ein längerer Aufenhalt auch in gut gelüfteten, mit Kokskörben besetzten Räumen wird aber dennoch grundsätzlich zu verbieten sein, da es bisher nicht feststeht, ob nicht auch geringere Mengen CO, wie sie durch die Verss. festgestellt worden sind (bis zu 0,3‰), bei längerer Einw. die Gesundheit ungünstig beeinflussen. Auch die sonstige Beschaffenheit der Luft in solchen Räumen (Rauchschwaden, SO_2, hoher Wärmegrad) läßt ein längeres Verweilen darin nicht ratsam erscheinen. Der Aufenthalt in Räumen, welche neben, über oder unter Räumlichkeiten mit brennenden Kokskörben gelegen sind, erscheint im allgemeinen gefahrlos, wenn sie ebenfalls gleichzeitig nach außen gelüftet sind. Der in gelüfteten Räumen entwickelten CO_2-Menge kann eine besondere gesundheitsschädliche akute Wirkung nicht zugeschrieben werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **34**. 77—114. März.)

PROSKAUER.

Julius Meyer, *Bemerkungen über die Fermente der Milch.* Die Zers. von H_2O_2 durch die Milch ist wohl zu unterscheiden von ihrer Fähigkeit, bei Ggw. von H_2O_2 p-Paraphenylendiamin zu bläuen. Eine Veranlassung, die Zers. des H_2O_2 dem Casein oder der Kalkverb. des Caseins zuzuschreiben u. die Annahme der Existenz einer *Katalase* als unnötig hinzustellen, liegt nicht vor; denn der feste Bodensatz, welcher sich beim Zentrifugieren abscheidet und zum größten Teil aus Casein besteht, erweist sich als inaktiv, wenn man von den katalytisch wirkenden Schmutzteilen absieht. Ferner ist das Casein der erhitzten Milch nicht mehr imstande, H_2O_2 zu zers. Daß die Katalase sich von dem Casein bisher nicht hat trennen

lassen, ist in ihrem kolloidalen Zustande begründet. — Das andere Prinzip der Milch, welches die Oxydation des STORCHschen Reagens bewirkt u. von BORDAS und TOUPLAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1057; C. **1907**. I. 2005) nicht auseinander gehalten wird, die sog. *Peroxydase der Milch*, ist gegen chemische und physikalische Einflüsse bedeutend empfindlicher als die Katalase. Bei der Darst. des Caseins aus roher Milch wird sie, wie es scheint, sehr geschwächt oder wohl auch vernichtet, denn sie haftet dem Rohcasein nicht an, ist aber auch nicht im sauren Filtrat, im Serum vorhanden. Da sie sich ferner auch nicht im festen Zentrifugenbodensatze, dem ausgeschleuderten Casein, befindet, so darf das Casein selbst auch nicht als Träger der Peroxydase oder gar, nach dem Vorgang der Genannten, als oxydierendes Prinzip angesehen werden. Demnach bestätigen sich die Ergebnisse von BORDAS u. TOUPLAIN zum großen Teil nicht; an der Annahme, daß in der Milch Enzyme vorhanden sind, welche H_2O_2 zers. und seine Oxydationswrkg. auf andere Verbb. beschleunigen können, muß deshalb festgehalten werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **34**. 115—21. März.) PROSKAUER.

Hope Sherman und **H. L. Higgins**, *Die Zusammensetzung einiger bengalischer Nahrungsmittel.* Vff. geben folgende Zahlen für die Zus. bengalischer Nahrungsmittel:

	% W.	% N	% Eiweiß	% Fett	Verbrennungswärme Cal. pro g
Weizen	10,20	1,96	12,25	2,17	4,010
Weizen Ata (Mehl) . .	9,82	2,33	14,56	3,39	4,093
Weizen Ata	10,51	2,02	12,63	2,14	3,949
Makkai (Roggen) . . .	10,00	1,77	11,06	5,03	4,132
Makkai Ata (Roggenmehl)	9,94	1,52	9,50	4,41	4,057
Arar Dhall (Hülsenfrucht)	9,70	3,58	22,38	1,51	4,067
„ „ „	9,30	3,58	22,38	1,45	4,072
„ „ „	7,99	3,65	22,81	1,82	4,110
Gram „ „	9,00	3,50	21,88	4,81	4,290
„ „ „	8,99	3,54	22,13	5,14	4,293
„ „ „	9,48	3,82	23,88	5,14	4,274
Kalai „ „	9,95	3,96	24,75	0,75	4,026
„ „ „	10,43	3,91	24,44	0,88	4,042
Massur „ „	9,78	4,23	26,44	0,67	4,063
„ „ „	10,19	4,42	27,63	0,70	4,056
„ „ „	9,80	4,24	26,50	0,80	4,060
Mottar „ „	9,82	4,22	26,38	0,90	4,041
„ „ „	9,70	4,87	30,44	1,02	4,110
Mung „ „	9,80	4,09	25,56	0,85	4,051
Birma-Reis	8,95	1,26	7,88	0,42	3,823
Rangoon-Reis	11,95	1,29	8,06	0,45	3,818
Reis (frisch)	10,82	1,23	7,69	0,19	3,810
Reis (alt)	10,69	1,19	7,44	0,29	3,801

(Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 558—61. April. Vila, St. Boston, Mass. Nutrition Lab. of the CARNEGIE Inst. of Washington.) PINNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Walter, *Über Apatit vom Epprechtstein in Bayern und von Luxullian in Cornwall.* Es handelt sich um Fluorapatite mit geringem Chlorgehalt entsprechend

der Formel $Ca_5P_3(F, Cl, OH)O_{12}$. Die Analysen fallen durch die erheblichen Differenzen im Kalk und Mangan auf. Wegen der eingehenden krystallographischen u. optischen Unters. sei auf das Original verwiesen. 1. Epprechtstein, 2. Luxullian, blaues Material, 3. desgl., gelbe Teile größtenteils blauer Krystalle, 4. desgl., gelbe Teile, nur zum kleinen Teil blauer Krystalle (das in HNO_3 Unlösliche ist abgezogen):

	P_2O_5	FeO	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	F	Cl	H_2O	ab O = F u. Cl
1.	41,18	0,45	0,22	0,79	53,63	0,16	0,95	1,03	2,41	0,04	0,37	1,03
2.	41,16	0,21	0,19	0,39	54,03	0,15	1,11	1,07	2,60	0,07	0,35	1,11
3.	40,78	0,27	0,15	1,74	52,40	0,27	1,09	1,05	2,63	0,10	0,36	1,13
4.	40,58	0,33	0,20	4,10	50,53	0,43	0,96	0,92	2,53	0,13	0,40	1,10

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **23**. 581—643; Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 426 bis 429. 5/4. Ref. KAISER.) ETZOLD.

H. Seißer, *Titanit von der Rauris. Ein Beitrag zur Kenntnis des Titanits.* Eingehende krystallographische Unters. des V., welche einige für das Mineral neue Flächen ergibt. (Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 321—45. 5/4. Würzburg.) ETZOLD.

William M. Thornton jr., *Vergesellschaftung von Enargit, Covellin und Pyrit in Ouray County, Colorado.* An der Stufe fällt auf, daß das Ag vollständig fehlt, u. Enargit und Covellin zusammen auftreten. Der Enargit hat Zus. 1., der Covellin 2., der Analysengang ist im Original angegeben.

	Cu	Zn	As	S	Ag	Fe	Summe
1.	50,82	0,33	17,28	32,53	—	Sp.	100,96
2.	68,38	—	—	32,51	—	—	100,89.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 358—59. April. Virginia Geological Survey.) ETZOLD.

Badermann, *Die Phosphatgewinnung in Mikronesien.* Die Entdeckung großer Phosphatlager auf der kleinen, zur Marschallgruppe gehörigen Insel Nauru hatte zu weiteren Forschungen mit dem Erfolg angespornt, daß auch unter den Palau, Westkarolinen und Marianen mehr oder weniger reiche Phosphatinseln entdeckt wurden, deren Ausbeute durch deutsche Unternehmer in vollem Umfang begonnen hat. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 642—43. 8/4.) ALEFELD.

J. M. Van Bemmelen, *Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silicatgesteine in der Erdrinde.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 322—57. 11/4. — C. **1910**. I. 1048.) HENLE.

Hans Höfer, *Die Erdöllagerstätten in Alaska.* Das Erdöl an der Südküste von Alaska dürfte durchwegs von sehr guter Qualität sein und hat Paraffinbasis; das Erdöl von Controller Bay steht nach dem hohen Gehalt an Essenzen u. Petroleum (Leuchtöl) u. dem fast gänzlichen Fehlen von Schwefel fast in gleicher Höhe mit dem Erdöl von Pennsylvanien und Ohio. (Petroleum **5**. 741—46. 6/4. Leoben.) BLOCH.

M. Levin, *Über die Radioaktivität der Quellen von Bad Dürkheim a. d. Haardt.* Nach EBLER (vgl. z. B. Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 737; C. **1908**. I. 1852) enthält die Dürkheimer Max-Quelle außer Ra noch ein unbekanntes radioaktives Element, wahrscheinlich das sechste Alkalielement, das auch die Aktivität des K und Rb bedingt. Der Vf. untersucht 10 l Dürkheimer Mutterlauge, deren Emanation nach EBLER eine Zerfallsperiode von 4,34 Tagen hat, während die sichersten Zahlen

für Ra-Emanation 3,75—3,80 Tage sind. Der Vf. überläßt die Mutterlauge einige Tage lang in verschlossenen Gefäßen sich selbst, treibt die Emanation dann durch einen Luftstrom in ein evakuiertes Elektroskop und mißt das Abklingen. Stets ergibt sich die strenge Gültigkeit des Exponentialgesetzes mit einer Halbzeit von 3,71—3,73 Tagen, also kein Anzeichen für die Existenz eines von Ra verschiedenen Elements. — EBLER hat gefunden, daß die Sulfatfällung der Erdalkalimetalle aus der Dürkheimer Mutterlauge inaktiv ist. Der Vf. mißt die Maximalaktivität der Emanation von ca. 500 ccm Mutterlauge, fällt die Metalle als Sulfat und untersucht die Aktivität des Filtrats nach einiger Zeit aufs neue. In der Tat ist die Aktivität, wenn man den inzwischen eingetretenen Zerfall in Rechnung zieht, ungeändert. Das $RaSO_4$ ist also von den Sulfaten (nach BUNSEN Sr, Ca, Mg, kein Ba) nicht mitgerissen. Setzt man aber dem Filtrat Ba-Salz zu und fällt es als $BaSO_4$, so ist die Aktivität des Filtrats nur noch ca. 1% der ursprünglichen! Das $RaSO_4$ ist also vom $BaSO_4$ quantitativ mitgerissen, und der Schluß, daß kein Ra, sondern ein neues hochatomiges Alkalielement in Lsg. vorhanden ist, ist nicht stichhaltig. (Physikal. Ztschr. **11**. 322—24. 15/4. [12/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)
W. A. ROTH-Greifswald.

F. Dienert und **A. Guillerd**, *Beziehungen zwischen der Geologie und der Radioaktivität der Quellen von Voulzie, Durteint und der Gegend um Provins.* Die Vff. erörtern diese Zusammenhänge und kommen dabei zu Schlüssen, die für die Geologie und Hydrologie von Interesse sind; unter anderem ergibt sich, daß das Studium der Radioaktivität der Quellen Aufschluß über die geologischen Schichten geben kann, der die betreffenden Quellen angehören. (Le Radium **7**. 60—62. Febr. [2/2.].)
BUGGE.

André Brochet, *Beziehung zwischen der Radioaktivität der Thermalwässer von Plombières und ihrem Gehalt an festen Stoffen.* (Vgl. S. 1288.) Der Vf. bestimmte für 11 *Quellen* von Plombières das Verhältnis der darin enthaltenen Menge *Radiumemanation* zum gleichzeitigen festen Rückstand. Dies Verhältnis ist nicht konstant, sondern nimmt von den warmen Quellen zu den kalten hin zu. Für die warmen Quellen findet wahrscheinlich ein Verlust des größeren Teils Emanation statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 423—25. [14/2.*].)
BUGGE.

E. Hintz, *Über den Arsengehalt der Maxquelle zu Bad Dürkheim a. d. Haardt.* Der As-Gehalt der Maxquelle ist schon oft Gegenstand der Best. gewesen (EBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1804; C. **1907**. II. 629). Nach den verschiedenen Unterss. wurden gefunden in 1 kg des Wassers:

	BUNSEN (1860/61)	EBLER (l. c.)	RUPP 1907/08	vom Vf.
As_2O_3	—	16,97—17,46	17,35	17,42 u. 18,49 mg
Cl	10,02	—	10,60	10,68 u. 10,12 g

Nach Vf. sind in den anderen Dürkheimer Mineralwässern enthalten: Altbrunnen 11,10 mg As_2O_3, 6,63 g Cl, Vigiliusbrunnen 10,97 mg As_2O_3, 4,26 g Cl, Bleichbrunnen 1,04 mg As_2O_3, 5,64 g Cl. Die Dürkheimer Mutterlauge enthält ferner auch Borsäure. (Ztschr. f. Balneologie **3**. 39—44. 15/4. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESENIUS.)
PROSKAUER.

O. C. Farrington, *Ein neuer pennsylvanischer Meteorit.* Der 1907 bei Shrewsbury gefundene Meteorit wog im Ganzen 12,2 kg, ist bereits stark angewittert, besteht aus 90,84 Fe, 8,80 Ni, Sp. CO, 0,1 S u. 0,29 P u. weist oktaedrische Struktur auf. Wegen des feineren Baues sei auf das Original verwiesen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 350—52. April.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

F. W. Richardson und **A. Jaffé**, *Eine einfache Form eines Eudiometers für die allgemeine Gasanalyse.* Die am gewöhnlichen Nitrometer anzubringende Vorrichtung gestattet die Erzeugung eines völligen Vakuums, wie es für manche Unterss., wie die Best. von in W. gelösten Gasen erwünscht ist. Zur Best. gebundener CO_2 in Backpulvern u. Mörtel ist der App. gut zu benutzen. Auch die Unters. von Kohlengas gelingt mit dem App., nach Verb. mit einer Explosionsbürette, gut, wie vergleichende Unterss. mit BONEs App. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27.** 10; C. **1908.** I. 985) zeigen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 198—99. 28/2. 1910. [13/12.* 1909.].) RÜHLE.

G. Nevill Huntly, *Neue Vorrichtung zum Entnehmen von Gasproben.* Bei Verdampfverss. an Dampfkesseln ist es notwendig, eine Durchschnittsprobe der Rauchgase, deren Entnahme sich über die ganze Dauer des Verf. erstreckt, zu gewinnen. Die zur Unters. im Laboratorium gelangende Probe, deren Menge, da Hg als Absperrflüssigkeit benutzt wird, nur verhältnismäßig klein sein kann, muß in das Sammelrohr in gleichmäßigem Strome unter Vermeidung toter Räume eintreten und darf nicht zurückdiffundieren oder durch wechselnden Druck zurückgesaugt werden können. Vf. beschreibt kurz an Hand einer Abbildung eine Vorrichtung, die diese Erfordernisse erfüllt. Hergestellt von C. L. MÜLLER, London 6. Orange Street. W. C. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 312—13. 31/3.) RÜHLE.

H. Greinacher, *Die Apparate zur Bestimmung der Radiumemanation in Wässern.* Wenn man den Emanationsgehalt in Fll. mißt, so kommt meist nur die Radiumemanation zur Best., da die Thorium- und Actiniumemanation sehr rasch nach der Entnahme der Probe abnehmen. Die Verff. beruhen auf der Erscheinung, daß radioaktive Substanzen vermögen, die Luft leitend elektrisch zu machen. Vf. beschreibt die App. von ELSTER u. GEITEL, nach der Ausführung von der Firma GÜNTHER u. TEGETMEYER in Braunschweig, von H. W. SCHMIDT (Physikal. Ztschr. **6.** 337. 561; **7.** 157; C. **1905.** II. 8. 1072; **1906.** I. 1394), SPINDLER und HOYER (Göttingen), das Fontaktoskop (ENGLER u. SIVEKING, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **20.** 159; Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 714; C. **1905.** II. 942. 1571) und Fontaktometer (ST. MEYER und H. MACHE, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **11.** 519). (Ztschr. f. Balneologie **3.** 44—49. 15/4. Zürich.) PROSKAUER.

A. L. Parsons, *Ein neues Sklerometer.* (Ztschr. f. Krystallogr. **47.** 363—70. — C. **1910.** I. 1181.) ETZOLD.

Carl Neuberg, *Kleinere Mitteilung verschiedenen Inhaltes.* 1. Über Polarisation. Zur Erhöhung der Lichtstärke der Natriumflamme ist mit Vorteil Natriumnitrit in losen Krystallen anzuwenden. Osazone z. B. und andere Substanzen mit Eigenfarbe können so leicht polarisiert werden.

2. Über Klärung und Entfärbung. Gute Klärmittel sind der Liquor ferri subacetici beim Kochen und das auch in der Kälte wirksame Ferrum oxydat. dialys. (MICHAELIS u. RONA), von festen Stoffen Kieselgur (SCHWEISSINGER) und bei Ggw. von Kolloiden Kaolin (MICHAELIS u. RONA). Bei der polarimetrischen Best. des Zuckers im Harn reicht die Entfärbung mit normalem Bleiacetat völlig aus und ist der Mercurinitratmethode weit überlegen. Über die Widerlegung einiger Angaben von DENIGÈS bezüglich der Linksdrehung des Harnes vgl. Original. — Will man neben anderen Fällungsmitteln auch Hg-Salze verwenden, so erweist sich das Mercuriacetat dem -nitrat als überlegen.

3. Über einige Reaktionen vergorener Zuckerlösungen. Nach den Verss. ergibt sich, daß das unzweifelhafte Drehungsvermögen vergorener Zuckerlsgg. durch ein kompliziertes Gemisch von Substanzen bedingt ist, die teils durch synthetische Prozesse bei dem Gärungsvorgange entstehen, teils aus einem autolytischen, bezw. proteolytischen Abbau von Leibessubstanz der Hefe hervorgehen. Je nach dem physiologischen Zustand der Hefe wird der Chemismus ein anderer u. damit das resultierende Drehungsvermögen verschieden sein. Jedenfalls müssen die Schlußfolgerungen aus dem Drehungsvermögen und aus den Rkk. vergorener, zuckerhaltiger Lsgg. nur mit Vorsicht gezogen werden.

4. Wismutjodidjodwasserstoffsäure als Basenfällungsmittel. Zu einer von Mängeln des sog. DRAGENDORFFschen Reagens freien Form des Wismutjodidjodwasserstoffreagenses kommt man in folgender Weise. a) Wismutjodidjodbarium. Man löst 118 g käufliches Wismuttrijodid in einer konz. Lsg. von 65 g käuflichem Jodbarium, $BaJ_2 \cdot 2H_2O$; die Lsg. wird eventuell unter Zusatz einiger Tropfen HJ oder HCl auf 500 ccm verd. Die gelbrote Lsg. hat die Zus. $4BiJ_3 \cdot 3BaJ_2$. b) Wismutjodidjodammonium. Man trägt in eine Lsg. von 43,5 g Ammoniumjodid in 200 ccm W. 118 g Wismutjodid ein u. verd., eventuell unter Zusatz von ein wenig HCl oder HJ mit W. auf 500 ccm. Die gelbrote Fl. hat die Zus. $2BiJ_3 \cdot 3NH_4J$.

5. Zur Ausführung der Kjeldahlbestimmung. Statt Natriumthiosulfat kann das gleichfalls feste *Kaliumxanthogenat*, $C_2H_5O \cdot CSSK$. angewendet werden, u. zwar ca. 1,0 g für 0,4 g HgO. Das xanthogensaure Kalium liefert selbst bei saurer Rk. nichts ins Destillat, das den Titer verändert.

6. Erfahrungen über die Naphthoresorcinreaktion. Die große Zahl von Substanzen, die die Naphthoresorcinrk. geben, sind *Carbonylsäuren*, d. h Körper mit der Atomgruppierung $OHC'''COOH$ oder $^{-}OC'''COOH$. — Infolge der Veränderungen der alkoh. Naphthoresorcinlsg. durch das Licht ist es sicherer, die Probe mit festem Naphthoresorcin auszuführen. Bezüglich der colorimetrischen Verwertung der Naphthoresorcinwrkg. der Glucuronsäure (vgl. C. TOLLENS, Ztschr. f. physiol. Ch. **61.** 109; C. **1909.** II. 1014) ist zu bemerken, das fremde Carbonylsäuren eine vollkommene Entstellung zuwege bringen können. In manchen Urinen kommen tatsächlich Substanzen vor, die die Naphthoresorcinprobe stärker erscheinen lassen, als dem vorhandenen Glucuronsäuregehalte entspricht, andererseits gibt es Fälle, wo die Rk. trotz unzweifelhafter Ggw. von Glucuronsäure negativ ausfällt, wenn nämlich Substanzen zugegen sind, die das Naphthoresorcin abfangen (Carbonylverbb., Fruchtzucker, Saccharose, Pentosen). Es muß daher ein ausreichend großer Überschuß von Naphthoresorcin angewendet werden. Man kann zusammenfassend sagen, daß die TOLLENSsche Naphthoresorcinrk. bei richtiger Ausführung eine ausgezeichnete Probe auf Carbonylsäuren ganz allgemein darstellt.

7. Über eine Verschärfung der Tryptophanprobe. Es ist zuweilen vorteilhaft bei trüben oder an sich gefärbten Lsgg. von Bromwasserzusatz die Fl. mit kolloidalem Ferrihydroxyd zu klären oder das Halogentriptophan in Essigester (aus essigsaurer Lsg.) aufzunehmen. Die Nuance in der Essigesterlsg. ist mehr himbeerfarben oder ähnelt einer dünnen Methylviolettlsg. Bei gehöriger Verdünnung des Essigätherauszuges löst sich das im Grün vorhandene Absorptionsband in 2 Streifen auf, einen starken im beginnenden Grün und einen schwächeren dem blauen Ende zu. (Biochem. Ztschr. **24.** 423—42. 21/3. Berlin. Chem. Abt. d. tierphysiolog. Inst. d. K. landw. Hochschule.) RONA.

Harold L. Higgins und **Alice Johnson**, *Elementaranalyse mittels einer Calorimeterbombe.* Vff. empfehlen für die *Analyse schwer verbrennlicher Verbb.* und solcher Substanzen, deren Verbrennungswärme zugleich bestimmt werden soll, die

Benutzung einer Calorimeterbombe. Das Verf. dabei ist folgendes: Man beschickt die (auf 0,01 g) gewogene Bombe mit Substanz und O von 20—25 Atmosphären Druck und wägt wieder. Nach vollzogener Verbrennung läßt man das Gas aus der Bombe durch ein gewogenes U-Rohr mit H_2SO_4 streichen, u. füllt damit HALDANEsche Gasflaschen an, in denen es zur Analyse aufbewahrt wird (man braucht Gas, welches unter Druck steht, erst nach einer Woche oder später zu analysieren, da bei Undichtigkeit des App. keine Luft hinzutreten kann). — Wenn das Gas aus der Bombe bis zu Atmosphärendruck entwichen ist, wägt man wieder und bestimmt etwaige Asche, sowie durch Titration die gebildete HNO_3.

Die Resultate berechnen sich nach folgenden Formeln: $C = \frac{c + 0{,}137\,a}{1 + \frac{266{,}67}{b}}$, worin c das Gesamtgewicht des Gases in der Bombe, a das Gewicht des N (N in der Luft und im O + N in der Substanz), b der %-Gehalt an CO_2 im Gase. — $H_2O = d - e + f$; d ist das Gewicht der Bombe nach der Verbrennung, gefüllt mit Gas von 1 Atmosphäre, vermindert um das Gewicht dieses Gases, das der Asche und der HNO_3, e das Gewicht der luftleeren Bombe, f das des beim Entweichen der Gase mitgerissenen W. Korrekturen müssen für den H des Zündkörpers und der Zündschnur, den der HNO_3 und den im O enthaltenen H angebracht werden. Für das Gewicht der in der Bombe enthaltenen Verbrennungsgase geben Vff. folgende Zahlen:

% CO_2	% O_2	% N_2	Gew. von 1 l Gas in g	Gew. von 275 ccm Gas in g	% CO_2	% O_2	% N_2	Gew. von 1 l Gas in g	Gew. von 275 ccm Gas in g
12	81	7	1,482	0,4076	16	72	13	1,494	0,4108
14	79	7	1,493	0,4106	20	68	13	1,515	0,4166
16	77	7	1,504	0,4136	12	64	16	1,467	0,4034
18	75	7	1,515	0,4166	16	68	16	1,489	0,4095
20	73	7	1,525	0,4194	20	64	16	1,510	0,4153
12	78	10	1,477	0,4062	12	68	20	1,460	0,4015
14	76	10	1,488	0,4092	16	64	20	1,482	0,4075
16	74	10	1,499	0,4122	12	64	24	1,454	0,3999
18	72	10	1,510	0,4153	16	60	24	1,475	0,4056
20	70	10	1,520	0,4180	—	21	79	1,296	0,3564
12	75	13	1,472	0,4048					

Vff. zeigen an einigen Beispielen die Anwendbarkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 547—58. April. Vila St. Boston, Mass. Nutrition Lab. of the CARNEGIE Inst. of Washington.) PINNER.

Wilhelm Migault, *Nasse Verbrennungen mittels Caroscher Säure.* Zur Darst. der *Sulfomonopersäure*, nach A. v. BAEYER und V. VILLIGER $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S<\!\!\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix}$, gießt man zu einem Teil Perhydrol (30%ig. H_2O_2) im Reagensglase langsam 3—4 Tle. reine konz. H_2SO_4. Bei Erhitzung auf etwa 60° tritt Zerfall in O, SO_3 u. relativ große Mengen Ozon ein; bei 120° verläuft diese Rk. stürmisch. Unter 100° treten Schwefeltrioxyddämpfe nur in geringem Maße auf, u. alles H_2O_2 wird ausgenutzt; die Rk. wird bei niedrigeren Tempp. durch Katalysatoren, wie amorphe SiO_2, Platinschwamm, Holzkohle (welche dabei zu CO_2 verbrennt), eingeleitet; Schwefel verbrennt zu Schwefelsäure. Organische Körper werden in CAROscher Säure allgemein sehr schnell schon unter 100° verbrannt. Holz, Fleisch, Fette und andere klebrige u. schlecht zerteilbare Substanzen können ohne weiteres zerstört werden.

Die Verbrennung der etwas zerkleinerten Probe geschieht in einem Kolben mit angeschmolzenem Kühler; in die konz. H_2SO_4 taucht ein Tropftrichter ohne Hahn aus dickwandiger Thermometercapillarröhre, aus welchem H_2O_2 mittels Druckballons eingeführt wird. Man erhitzt vor dem Einführen des H_2O_2 den Kolbeninhalt auf etwa 100°, stellt die Flamme ab; nachdem die Kohlenstoffärbung über tiefes Schwarz in Rotgelb übergegangen ist, unterbricht man den Prozeß, erhitzt langsam bei abgestelltem Kühler auf etwa 140° und entfärbt nach der Abkülung die Lsg. durch Perhydrol und abermaliges Erhitzen vollständig. Auf 1 g Substanz nimmt man je nach den oxydablen Bestandteilen 2—4 ccm Perhydrol u. 6—12 ccm konz. H_2SO_4. — Das Verf. ist anwendbar zur Scheidung von Metallen aus organischen Prodd., zur Zerstörung von Cyanverbb. und Papierfiltern, zur schnellen *Best. der unverbrennbaren Rückstände fossiler Kohlenarten.* Durch Zusatz von wenigen Zehntel g Hg (als O-Überträger bei der *Oxydation* durch CAROsche S., nicht durch H_2SO_4) wird der Verbrauch an H_2O_2 und H_2SO_4 sehr beschränkt, die Rk. bei niedrigerer Temp. gleichmäßiger gestaltet und eine Zerstörung der letzten Reste organischer Substanz ohne wiederholte Erhitzung in wenigen Minuten erzielt. (Chem.-Ztg. **34.** 337. 2/4. München.) BLOCH.

E. Grafe, *Methodisches zur Kohlensäurebestimmung mit der Berthelotschen Bombe.* Um die calorische und die Kohlensäurebest. miteinander zu verbinden, läßt man nach Verbrennung der Substanz in der Bombe die Verbrennungsgase durch Kalilaugenappatrate, bezw. mit Natronkalk gefällte Türme zur Abgabe der CO_2 hindurchstreichen; die Bombe wird zum Schluß mit einem Strom CO_2-freier Luft durchgespült. Die Verss. zeigen (bezüglich der Anordnung vgl. Original), daß die Genauigkeit der Methode hinter der der gewöhnlichen Elementaranalyse kaum zurückbleibt, bezw. unter Anwendung aller Kautelen sogar die gleiche ist. In prinzipiell der gleichen Weise kann gleichzeitig mit der CO_2-Best. auch eine Wasserdampfbestimmung verbunden werden. (Biochem. Ztschr. **24.** 277—81. 21/3. [2/2.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landw. Hochschule. Heidelberg. Lab. der medizin. Klinik.) RONA.

T. Slater Price und **T. C. Humphreys**, *Schnellelektroanalyse mit feststehenden Elektroden.* Eine Nachprüfung von STODDARDs (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 385; Journ. Soc. Chem. Ind. **28.** 375; C. **1909.** I. 1436) Unterss. ergab, daß die Schnellelektroanalyse mit feststehenden Elektroden nach Ansicht der Vff. nicht so zuverlässige und befriedigende Ergebnisse liefert als mit rotierenden Elektroden. Es wird bemerkt, daß STODDARD (l. c.) in keinem Falle das zu einem einzelnen Vers. verwendete Gewicht des jeweils benutzten Metalles angibt und die Brauchbarkeit seines Verf. lediglich aus der Übereinstimmung der Gewichte der bei mehreren Verss. mit derselben Lsg. erhaltenen Ndd. folgert. Dies ist aber nicht genügend, vielmehr muß sich der Versuchsansteller stets vergewissern, daß alles Metall niedergeschlagen ist, daß also das Gewicht des Nd. mit dem Gewichte des tatsächlich verwendeten Metalles übereinstimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 307 bis 309. 31/3. 1910. [9/12.* 1909.].) RÜHLE.

S. P. L. Sörensen und **S. Palitzsch**, *Über einen neuen Indicator, α-Naphtholphthalein, mit Umschlag in der Nähe des Neutralpunktes.* Einen auch für die alkalischsten Phosphatmischungen ausgezeichnet gut geeigneten Indicator fanden Vff. in dem *α-Naphtholphthalein*, dessen Umschlagsbereich beinahe bis an den Neutralpunkt heranreicht. Die Darst. des Körpers erfolgte nach J. GRABOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4.** 725). $^1/_4$ g-Mol. α-Naphthol (36 g) u. $^1/_8$ g-Mol. Phthalylchlorid (25,4 g) werden in einer Porzellanschale zu 2 l gut zusammengerieben, nach einer Viertelstunde $^1/_2$ Stde. auf dem schwach, dann $^1/_2$ Stde. auf stark sd. Wasserbade

erwärmt. Das Reaktionsprod. wird nun mit 1 l W. u. 100 ccm 2 n. NaOH übergossen, auf dem Wasserbade langsam $^1/_4$ Stde. erwärmt, von der ungel. Masse abfiltriert, letztere noch zweimal mit NaOH behandelt. Die vereinigten blauen Lsgg. von α-Naphtholphthalein werden mit 400 ccm $^1/_2$-n. HCl versetzt, CO_2 eingeleitet, wobei das α-Naphtholphthalein als rötlicher Nd. ausfiel; der Nd. wurde in $^1/_2$ l $^4/_{10}$-n. Barytlsg. gel., die Lsg. mit HCl schwach übersättigt, der Nd. abgesaugt, getrocknet. Ausbeute 11 g. Zur völligen Reinigung wird das Präparat mit Bzl. extrahiert, die Krystalle in A. gel., die alkoh. Lsg. bis zur Trockne verdampft, im Vakuum bei 100—110° getrocknet. Ausbeute 4—5 g. Zus. $C_{28}H_{18}O_4$. F. 253—255°. Das an der Luft getrocknete Präparat enthält Krystallbenzol. — Als Indicatorlsg. wurde eine Lsg. von 0,1 g α-Naphtholphthalein in 150 ccm A. + 100 ccm W. benutzt; zu 10 ccm Fl. wurden 4—12 Tropfen gegeben. Mit diesem Indicator versetzt sind ausgesprochen saure Fll. beinahe farblos, schwach saure Fll. rötlich, schwach alkalische grünlich u. stark alkalische blau. Der Indicator hat einen guten Umschlag zwischen [H] $10^{-7,26}$ u. [H] $10^{-8,03}$. (Nach der SÖRRENSENschen Tabelle „7,5 sek" — bis „7,0 Borat + HCl"; vgl. Biochem. Ztschr. **21**. 175. 202; **22**. 355; C. **1909**. II. 1578; **1910**. I. 753). Unbehandelte und vor dem Zusatz des Indicators mit Toluol oder Chlf. geschüttelte und nachher filtrierte Lsgg. gaben dieselben Werte. Ggw. von Eiweißabbauprodd. stört nicht, während genuine Eiweißstoffe bei der colorimetrischen Messung zu bedeutenden Fehlern Anlaß geben können. (Biochem. Ztschr. **24**. 381—86. 21/3. [14/2.] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.) RONA.

S. P. L. Sörensen und **S. Palitzsch**, *Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers.* Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des *Meerwassers* wurde auf colorimetrischem Wege ermittelt unter Elimination des „Salzfehlers" (vgl. Biochem. Ztschr. **21**. 131; C. **1909**. II. 1578). Als Vergleichsflüssigkeiten wurden Phosphat- und Boratmischungen benutzt, als Indicatoren p-Nitrophenol, Neutralrot, α-Naphtholphthalein, Phenolphthalein. Um den „Salzfehler" dieser *Indicatoren* zu bestimmen, wurde eine Probe Meerwasser von bekanntem Salzgehalt mittels $^1/_5$-n. HCl schwach, aber deutlich sauer gemacht, wonach Durchleitung von H die CO_2 hinaustrieb. Die Fl. wurde dann durch CO_2-freie NaOH ganz oder zum Teil neutralisiert, die H-Konzentration durch Zusatz einer Citrat- oder Boratmischung festgelegt und diese sowohl elektrometrisch, als colorimetrisch gemessen. Der Salzfehler ist die Differenz zwischen den zwei Messungen. In einer Tabelle sind für jeden einzelnen Indicator teils die unkorrigierten, teils die um den Salzfehler sowohl bei einem Salzgehalt von 35‰, als auch bei einem solchen von 20‰ korrigierten Werte des Wasserstoffionenexponenten derjenigen Vergleichsflüssigkeiten, die bei Messung mittels des betreffenden Indicators in Betracht kommen. — Die gefundenen Werte für die Wasserstoffionenkonzentration bewegten sich zwischen $10^{-6,6}$ und $10^{-8,0}$. Möglicherweise rühren die hohen alkal. Rkk. von Abgabe alkal. Bestandteile vom Glase her. Über mehrere praktische Winke bei der Best. vgl. Original. — Zum Schluß betonen Vff. im Hinblick auf die Mitteilung von L. MICHAELIS und P. RONA (S. 960), daß bei der Best. des Salzfehlers der Indicatoren die durch den Salzzusatz bewirkte Änderung der H'-Ionenkonzentration in Betracht gezogen werden müßte, da diese Änderung häufig, besonders bei kleinen Salzmengen, von derselben Größe sein kann wie der Salzfehler des Indicators. Für die Best. der H'-Ionenkonzentration kommt im Augenblicke kaum ein anderes Verf. als das elektrometrische als Standardmethode in Frage, ganz abgesehen, ob die Lsg. salzreich ist oder nicht. (Biochem. Ztschr. **24**. 387—415. 21/3. [14/2.] Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.) RONA.

Wilhelm Vilstrup, *Beitrag zur Analyse des Schwefelkieses.* Eine befriedigende Vorschrift für die technisch wichtige Gesamtanalyse des Schwefelkieses liegt bis

jetzt nicht vor. Die vom Vf. nachstehend angegebene Methode braucht durchschnittlich 3 Tage. Man zerkleinert vom getrockneten Durchschnittsmuster 20 g im Stahlmörser, zerreibt fein in der Achatschale und trocknet nochmals. Für die Schwefel- und Eisenbest. behandelt man 0,5 g nach LUNGE u. BERL (Taschenbuch für die anorg.-chem. Großindustrie) und bestimmt alle übrigen Bestandteile durch einen Aufschluß nach NAHNSEN. Man benetzt dazu 12,5 g Kies mit 10 ccm W. u. 1 ccm konz. H_2SO_4, gibt allmählich konz. HNO_3 zu, bis Aufschäumen nicht mehr erfolgt, kocht zur breiartigen Konsistenz ein, bringt die M. mit kochendem W. in Lsg., gießt, wenn der Rückstand nicht weiß erscheinen sollte, die Lsg. in einen 250 ccm-Meßkolben über u. kocht den Nd. mit Königswasser auf. Nach Abrauchen des Säureüberschusses spült man die M. zur Hauptlsg. über, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Im unl. Rest bestimmt man das Blei durch Aufkochen mit konz. Ammoniumacetat und Fällung mit verd. H_2SO_4 aus dem Filtrat. — In 200 ccm des Filtrates (= 10 g Kies) leitet man jetzt so lange H_2S ein, bis der Nd. sich zusammengeballt hat, und die obenstehende Lsg. ganz klar erscheint, filtriert in einen 500 ccm-Kolben, wäscht den Nd. mit h. W. gut aus, digeriert die Sulfide von As (seltener Sb) u. Cu mit Ammoniumcarbonat, fällt das gel. As aus dem Filtrat mit H_2SO_4 und H_2S, filtriert As_2S_3 in einen Porzellan-Goochtiegel, wäscht mit A. und CS_2 nach, trocknet bei 100° und wägt. Das zurückgebliebene CuS kocht man einige Minuten mit konz. Na_2S, filtriert, wäscht mit kochendem W. nach, verbrennt das CuS naß, glüht und wägt als CuO. — Man füllt das Filtrat von Schwefelmetallen auf 500 ccm auf, pipettiert 50 ccm (= 1 g Kies) ab, fällt nach Wegkochen des H_2S und Oxydation mit HNO_3 das Fe mit NH_3 und NH_4Cl und wiederholt diese Operation wenigstens viermal. Bequemer ist es, beim zweiten Male das $Fe(OH)_3$ in wenig HCl zu lösen und es nach Neutralisation mit NH_3 mittels Ammoniumacetats oder Ammoniumnitrits wieder auszufällen. Die vereinigten Filtrate macht man jetzt stark ammoniakalisch, versetzt mit Ammoniumphosphat und wenig Ammoniumcarbonat, um Mg und Ca auszuscheiden, filtriert nach $^1/_2$-stdg. Rühren und kurzem Stehenlassen in eine Porzellanschale und verkocht das Filtrat nach VOIGT (S. 56) auf Zink, bis alles NH_3 verdunstet ist, filtriert das Zinkammoniumphosphat ab, wäscht mit kochendem W. nach, verbrennt naß mit dem Filter, glüht zum konstanten Gewicht und wägt das $Zn_2P_2O_7$. — Erscheint das Zinkammoniumphosphat nicht rein weiß, so deutet dies auf einen Gehalt an Ni oder Co hin. In diesem Falle säuert man das Filtrat vom $Fe(OH)_3$ mit Essigsäure an, leitet H_2S ein, filtriert nach 24 Stdn. die Schwefelmetalle ab u. schüttelt den Nd. gründlich mit kalter Normalsalzsäure, wobei die Sulfide von Ni und Co zurückbleiben. Die abfiltrierte Lsg. kocht man, bis aller H_2S entwichen ist, neutralisiert sorgfältig mit NH_3 und fällt das Zink mit Ammoniumphosphat.

Die gravimetrische Methode eignet sich weniger bei Massenanalysen, bei welchen man die Basen maßanalytisch bestimmt, als für einzelne Fälle. (Chem.-Ztg. **34**. 350—51. 5/4.) BLOCH.

P. Rona und **R. Ottenberg**, *Zur Methodik der Stickstoffbestimmung im Harn.* Die „Formolmethode" von RONCHÈSE u. MALFATTI läßt sich zur direkten Best. des Gesamt-N im Harn nach dem KJELDAHLschen Aufschluß verwenden. 5 ccm Harn werden mit 10 ccm konz. H_2SO_4 und 5—8 Tropfen einer 1%ig. Platinchloridlsg. aufgeschlossen, mit ca. 100 ccm destilliertem W. in einen Erlenmeyerkolben gespült, mit 6—7 Tropfen einer Lackmuslsg. versetzt, ca. 20 ccm 33%ig. NaOH hinzugefügt, an der Wasserleitung abgekühlt, dann mit 33%ig. NaOH langsam bis zur eben blauen Farbe versetzt. Dann macht man die Fl. mit $^1/_5$-n. S. schwach sauer oder neutral, fügt wieder bis zur deutlich blauen Farbe $^1/_5$-n. Lauge hinzu. Dann wird tropfenweise $^1/_5$-n. S. hinzugefügt, bis eben die erste deutliche Abweichung

nach dem Violett auftritt. (Man benutzt hierzu eine Vergleichslsg. von rein blauer Farbe: 150 ccm destilliertes W. werden mit 1 ccm $^1/_5$-n. NaOH und 10 Tropfen Lackmus versetzt.) Nun fügt man zu der so neutralisierten Lsg. 30 ccm Formaldehyd, das vorher unter Anwendung von Phenolphthalein gerade bis zur beginnenden Rosafärbung neutralisiert worden ist, titriert mit $^1/_5$-n. Lauge, fügt noch, sobald die Farbe beginnt blau zu werden, 1 ccm einer $^1/_2$%ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. hinzu und titriert weiter bis zum ersten Auftreten der violetten Farbe. Die Anzahl der verbrauchten ccm NaOH gibt direkt die entsprechende NH_3-, bezw. N-Menge an. Die ganze Prozedur des Titrierens nimmt ca. 10 Minuten in Anspruch. (Biochem. Ztschr. **24**. 354—56. 21/3. [9/2.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

M. Tschilikin, *Zur Untersuchung des Natriumsulfids.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 356—58. — C. **1909**. II. 750.) FRÖHLICH.

A. F. Joseph, *Bemerkung zur Bestimmung des Eisens in Ferrisalzlösung.* Nach dem Verf. von MOHR wird die Ferrisalzlsg. annähernd neutralisiert, in eine Stöpselflasche gebracht, die Luft durch CO_2 verdrängt und festes KJ zugefügt; nach 20 Minuten wird das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Ergebnisse sind (TREADWELL and HALL, Analytical Chemistry II. 532, und SUTTONS Volumetric Analysis) genau. Handelt es sich nicht um genaueste Werte, so genügt es, die salzsaure Lsg. nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat zu titrieren. Ist die zu untersuchende Substanz unl. in W., so kann sie durch Eindampfen mit konz. HCl und etwas $KClO_3$ in Lsg. gebracht werden. Die Thiosulfatlsg. kann mit Jodlsg. oder einem Ferrisalz wie Eisenalaun (DE KONINCK, Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 222; C. **1909**. II. 63) eingestellt werden. Ist neben Jod keine andere färbende Substanz in Lsg., so wird Stärkelsg. nicht verwendet, da der Umschlag der durch die letzten Spuren Jods veranlaßten Gelbfärbung in Weiß sehr scharf zu erkennen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 187. 28/2. [17/1.*].) RÜHLE.

George J. Hough, *Titration von Ferrosalzen in Gegenwart von Salzsäure und Phosphorsäure.* Bei *Beststt. von Eisen* in Tierkohle (die fast ganz aus $Ca_3(PO_4)_2$ besteht, hat Vf. folgende Methode erprobt: Man neutralisiert die salzsaure Lsg. nach dem Filtrieren der Kohle mit Na_2CO_3 bis zu schwacher Trübung, säuert mit 1 bis 2 ccm konz. HCl an, reduziert mit Na_2SO_3, verd. nach dem Verjagen des SO_2 mit k. W. u. titriert mit $KMnO_4$. Auch in Erzen läßt sich das Fe in Ggw. von H_3PO_4 titrieren, wenn man höchstens 5—10 ccm konz. HCl auf 300 ccm Fl. benutzt und nicht mit $SnCl_2$, sondern mit Na_2SO_3, Al, Zn oder Pb reduziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 539—40. April.) PINNER.

Ellwood B. Spear, Edward E. Wells und Brainerd Dyer, *Elektrolytische Bestimmung von Zink.* In einer großen Anzahl von Verss. prüfen die Vff. die Methoden zur elektrolytischen Best. von Zn (Natriumacetat-, Kaliumoxalat- u. KOH-Methode) nach, indem sie Natur und Konzentration des Elektrolyten, Form und Material der Kathode, Stromdichte u. Temp. variieren. In allen Fällen werden zu hohe Resultate erhalten, wenn die Fällung vollständig ist. Bei gutem Aussehen der Ndd. ist der Fehler am geringsten. — Frisch bereitetes $(NH_3)_2S$ ist bei Zimmertemp. kein gutes *Reagens auf geringe Mengen Zn.* Bei 50—60° erhöht sich die Empfindlichkeit etwas. H_2S ist in neutraler Zn-Lsg. ein gutes Reagens, die Empfindlichkeit nimmt ab auf Zusatz von NH_3. Bei Ggw. von Kaliumoxalat versagt auch H_2S. Die Probe mit $K_4Fe(CN)_6$ ist bei Tempp. von 50—70° sehr empfindlich, man säuert mit H_2SO_4 an und gibt $K_4Fe(CN)_6$ bis zur Konzentration von ca. 25 g pro l

zu. Dann geben schon 0,5 mg Zn eine Trübung, auch in Ggw. von großen Mengen organischer Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 530—33. April. Massachusetts Inst. of Technologie. Lab. of Inorg. Chem.) PINNER.

Ellwood B. Spear, *Über die Ursachen der zu hohen Resultate bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinks.* (Vgl. vorst. Ref.) Da das elektrolytisch aus alkal. Lsg. gefällte Zn beim Erhitzen auf 200° keinen Verlust erleidet, und da nach dem Lösen in HCl die Lsg. keine Rk. auf H_2SO_4 gibt, kann Einschluß von Fl. nicht als Ursache des hohen Wertes angesehen werden. — Verss., bei denen das Zn unter Hg bis zum Kochen des Hg erhitzt wurde, zeigten, daß kein H in dem Nd. enthalten war. Die Lsg. in HCl enthielt nach dem Ausfällen des Zn mit $(NH_4)_2CO_3$ u. Abrauchen der NH_4-Salze keinen wägbaren Rückstand, so daß der Fehler auch nicht auf Einschluß von Alkalimetall beruhen kann. Die wahre Fehlerquelle ist nach Ansicht des Vf. die Fällung von ZnO oder $Zn(OH)_2$, da der Nd. grau, manchmal fast weiß aussieht und auch ein in schwach schwefelsaurer Lsg. erhaltener, vollkommen metallisch aussehender, elektrolytischer Nd. von Zn bei der Elektrolyse in Zn-freier, neutraler Na-Acetatlsg. ein nichtmetallisches Aussehen erhielt. Daß die B. von ZnO nicht erst nachträglich erfolgt, bewies Vf., indem er allmählich den Elektrolyten durch W., A. u. trockenen Ä. ersetzte, ohne den Strom zu öffnen. Das Resultat blieb das gleiche. — Die Fällung von $Zn(OH)_2$ ist darauf zurückzuführen, daß die Lsg. von Na-Acetat bei der Elektrolyse durch B. von NaOH an der Kathode u. von CO_2 an der Anode alkal. wird. Macht man die Lsg. so stark alkal., daß kein $Zn(OH)_2$ ausfallen kann, so wird die H-Entw. an der Kathode zu stark, und das Zn selbst angegriffen. — Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die Fällung des Zn um so schwerer erfolgt, je größer die Konzentration der OH-Ionen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 533—38. April. Massachusetts Inst. of Technology. Lab. of Inorg. Chem.) PINNER.

Marco T. Lecco, *Über den Nachweis von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in toxikologischen Fällen.* Das Auftreten des Hg im Destillate gelegentlich der Unters. auf flüchtige Gifte kann als Beweis dafür dienen, daß sich im Untersuchungsobjekt Hg entweder in Form solcher Verbb. vorfand, die beim Kochen mit W. in Berührung mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen leicht zu metallischem Hg reduziert werden, oder daß metallisches Hg in feinst verteiltem Zustande vorhanden war. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 283—84. April. Vortrag v. d. Int. Kongr. f. ang. Chemie in London 1909.) HEIDUSCHKA.

Walter C. Hancock, *Die rationelle Analyse des Tons.* Vf. bespricht die Vorteile der rationellen Analyse des Tons, die allein ein Urteil über die Verwendungsfähigkeit eines Tons zu gewissen Zwecken gestattet, und gibt einen kurzen Abriß der Entw. des Verf. bis zu seiner jetzigen Gestalt. An Hand einiger Beispiele werden die hiernach erhaltenen Ergebnisse diskutiert und in Vergleich zu den aus der gewöhnlichen Analyse zu berechnenden Werten für Tonsubstanz, Gehalt an Quarz und an Feldspat gesetzt. Es wird verwiesen auf den in LUNGES „Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden" angegebenen Gang einer rationellen Analyse des Tons. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 309—12. 31/3. [7/3.].) RÜHLE.

A. Windaus, *Über die quantitative Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester in einigen normalen und pathologischen Nieren.* Cholesterin wird in alkoh. Lsg. durch eine alkoh. Lsg. von Digitonin fast quantitativ als Komplexverb. ausgefällt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 238; C. **1909**. II. 536). Das *Digitonincholesterid* ist sehr beständig, dissoziiert jedoch in der Hitze so merklich, daß man durch

Lösungsmittel (am besten h. Xylol), die nur Cholesterin, nicht aber Digitonin auflösen, die Zerlegung der Komplexverb. durchführen kann. Die Spaltung von 10 g Digitonincholesterid ist nach 10-stdg. Extraktion mit h. Xylol im STOCKschen App. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1976; C. **1906**. II. 404) vollendet. Das Digitoninverf. eignet sich zur Isolierung von Sterinen aus dem Unverseifbaren (KW-stoffe, Paraffinalkohol etc.) von Tier- und Pflanzenstoffen, zum qualitativen Nachweis der Cholesterinkörper (deutlich in 0,02%ig. Cholesterinlsg.), besonders aber als *Methode zur quantitativen Best. des Cholesterins.* Das zu untersuchende Material wird mit einer 1%ig. Lsg. von Digitonin in h., 90%ig. A. versetzt, solange noch ein Nd. entsteht. Nach mehreren Stdn. wird auf einen GOOCHschen Tiegel filtriert, mit A. und Ä. gewaschen und bei 100° getrocknet. Die gefundene Gewichtsmenge ergibt durch Multiplikation mit 0,2431 das Gewicht des vorhandenen Cholesterins.

Da die Cholesterinester durch Digitonin nicht gefällt werden, eignet sich die Digitoninmethode auch zur *Unterscheidung und Trennung von Cholesterin und Cholesterinestern.* In dieser Weise wurde in einigen normalen u. pathologisch verfetteten Nieren der Gehalt an Cholesterin und Cholesterinestern bestimmt. Die zerkleinerten Nieren wurden mit der 3-fachen Menge von W. befreiten Gips versetzt, nach dem Erhärten staubfrei pulverisiert und in einem SOXHLETschen App. 3—5 Tage mit Ä. extrahiert. In dem mit der 30-fachen Menge A. gel. Ätherrückstand wird das Cholesterin mit Digitonin ausgefällt. Das Filtrat des Digitonincholesterids wurde konz. und nach Zus. von W. mit Ä. oder PAe. ausgeschüttelt. Hierbei gehen die Cholesterinester, Fette und andere Lipoide in den PAe. Der PAe.-Extrakt wurde in 2 Teile geteilt, der eine diente zur Isolierung, der andere zur quantitativen Best. der Cholesterinester. Letztere erfolgte nach der Verseifung mit alkoh. Na-Äthylat nach der Digitoninmethode. Die quantitativen Esterbestst. wurden durch Isolierung der Ester aus der anderen Hälfte des PAe.-Extraktes kontrolliert. Aus Ä. + A. wurden zwei konstant schmelzende Fraktionen erhalten. Die eine, F. 76—79°, wurde mit *Cholesterylpalmitat*, die andere, F. 41 bis 45°, mit *Cholesterinoleat* identifiziert. — Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß die normalen und die pathologischen Nieren sich in ihrem Gehalt an freiem Cholesterin (0,22—0,33%) nur wenig unterscheiden. Dagegen ist der Gehalt an gebundenem Cholesterin sehr verschieden. Er beträgt bei den Nieren mit wenig doppeltbrechender Substanz 0,090%, bei den Nieren mit viel doppeltbrechender Substanz 0,55, bezw. 0,65%, bei den normalen Nieren 0,012 und 0,030%. Dieser große Unterschied in dem Gehalt an Cholesterinestern beweist, daß eine Ansammlung von Cholesterinestern in den verfetteten Nieren stattfindet. Die Ansicht, daß es sich um eine physikalische Entmischung, um das Sichtbarwerden einer Substanz handelt, die auch unter normalen Bedingungen im gel. Zustand vorhanden ist (Fettphanerose), ist demnach unrichtig. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 110—17. 21/3. [7/2.] Freiburg i/Br. Med. Abt. des chem. Univ.-Lab.)

GUGGENHEIM.

Otto v. Fürth, *Berichtigung betreffend die Mitteilung von Ernst Jerusalem: „Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure in Organen und tierischen Flüssigkeiten“* (Biochem. Ztschr. **12**. 361 u. 371; C. **1908**. II. 1208. 1209). Alle Milchsäurezahlen JERUSALEMS sind durch 2 zu dividieren, und die Aldehydausbeuten in seinen Kontrollbestst. betragen nur 46—49% des berechneten Wertes. (Biochem. Ztschr. **24**. 266—67. 21/3. [31/1.] Wien.) RONA.

F. W. Skirrow, *Die Analyse von Ferrocyaniden.* Bezugnehmend auf die Arbeiten von COLMAN (The Analyst **33**. 261; Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 806; C. **1908**. II. 638) und von FELD (Journ. f. Gasbeleuchtung **46**. 561; C. **1903**. II. 1398) weist Vf. nach, daß nach dem FELDschen Verf. (l. c.) der Best. von Ferro-

cyaniden unter den Bedingungen des Verf. ein Verlust an HCy beim Kochen der Ferrocyanidlsg. mit kaustischer Soda und Überschuß von $MgCl_2$ stattfindet. Bei dem Zinksulfatverf. zur Best. von Ferrocyaniden ist es vorteilhaft, konzentriertere Lsgg. von Ferrocyanid und Zinksulfat, als gewöhnlich verwendet werden, zu benutzen, da hierdurch der Endpunkt schärfer erkennbar wird. Die Trennung von Ferrocyanid von Carbonylferrocyanid durch A. wird schärfer in Ggw. kaustischer Soda; außerdem ist es vorteilhaft, den Nd. schließlich mit absol. A. zu waschen und direkt in Ggw. des Filters zu titrieren. Wegen aller Einzelheiten der Verss. und sämtlicher daraus gezogener Schlußfolgerungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 319—23. 31/3. [14/1.*].) RÜHLE.

A. E. Lange, *Das elektrische Leitvermögen unreiner Zuckerlösungen und die Verwendung desselben zur Aschebestimmung in Zuckerfabriksprodukten.* Das Verf. von MAIN (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**. 783; C. **1909**. II. 1277) hat sich zwar bei einer Nachprüfung als brauchbar erwiesen, doch haftet demselben in der zu treffenden Wahl der Konstanten eine gewisse Unsicherheit an. Vf. ging deshalb auf die Formel von ARRHENIUS über die Abhängigkeit des Leitvermögens einer Lsg. von der Menge eines anwesenden Nichtleiters zurück und berechnete hiernach aus den gemessenen Leitfähigkeiten von Zuckerlsgg. mit bekanntem Aschegehalt die Leitfähigkeit der Lsgg., die diese haben würden, wenn sie keinen Zucker enthielten. Einer aus diesen Werten zusammengestellten Tabelle entnimmt man, nach Best. von Zuckergehalt und Leitfähigkeit der Lsg., den Aschegehalt des Zuckerprod., wenn dasselbe mehr als 3% Asche enthält. Die Lsgg. dieser Prodd. müssen nämlich zur Erzielung einer praktisch vollkommenen Dissoziation so stark verd. werden, daß hierbei der Zuckergehalt bis in den Gültigkeitsbereich der ARRHENIUSschen Formel sinkt. Für ascheärmere Prodd. wurde eine empirische Tabelle aufgestellt. Die Aschenwerte beziehen sich auf die als Sulfate angenommenen l. Salze. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 359—81. April. Inst. f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

K. Andrlik und **V. Stanek**, *Über den Einfluß optisch-aktiver Nichtzuckerstoffe auf die Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* (Vgl. KOPECKÝ, S. 384.) Die bei der h. Wasserdigestion gewonnenen Säfte erleiden beim Eindampfen auf $^1/_5$ ihres Volumens eine Verminderung der ursprünglichen Polarisation. Bei diesen eingedampften Säften ist in der Regel die direkte Polarisation höher als die nach CLERGET bestimmte Saccharosemenge, was auf die Anwesenheit optisch-aktiver Nichtzucker in den mit Bleiessig geklärten Säften zurückzuführen ist. Gleiche Erscheinungen wurden auch bei Preß- und Diffusionssäften beobachtet. Die Polarisationsabnahme bei der Scheidung und Saturation läßt darauf schließen, daß diese Nichtzucker gefällt werden oder eine Veränderung, bezw. Vernichtung ihres Drehungsvermögens erleiden. Im allgemeinen ist die Menge dieser Substanzen gering. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 385—99. April. Prag. Vers.-Station f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

E. Votoček und **J. Němeček**, *Über die Diagnose der Aldosen und Ketosen mittels Bromwasser.* (Vgl. S. 733.) Um festzustellen, ob ein vorliegender *Zucker eine Aldose oder Ketose* ist, löst man 0,5 g in etwas W., fügt 40 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu, füllt mit W. zu 50 ccm auf, läßt das Gemisch 24 Stdn. bei 21° stehen und bestimmt in einem Teil der Lsg. nach ALLIHN den unverändert gebliebenen Zucker; findet man hierbei, daß 60—95% des Zuckers oxydiert werden, so ist der Zucker eine Aldose; bleibt aber fast der ganze Zucker unverändert, so handelt es sich um eine Ketose. Diese Beobachtung läßt sich auch zu präparativen

Zwecken nutzbar machen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 399—402. April. Prag. Vers.-Station f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Lucius L. Van Slyke und **Alfred W. Bosworth**, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Casein in Milch.* Die Methode gründet sich darauf, daß freies Casein unl. ist in Milchserum, W. und sehr verd. SS., ferner, daß es saure Eigenschaften besitzt und sich mit Alkalien zu bestimmten chem. Verbb. vereinigt, die gegen Phenolphthalein neutral sind. Das Verf. ist folgendes: In ein 200 ccm-Kölbchen gibt man 20 ccm der gut durchgemischten Milchprobe, verd. diese mit etwa 80 ccm W. u. läßt nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlsg. so lange $^1/_{10}$-n. NaOH zufließen, bis nach kräftigem Umschütteln schwache, aber deutliche Rosafärbung bestehen bleibt (erheblicher Überschuß an Alkali ist zu vermeiden). In die neutralisierte, verd. Milchprobe, die etwa 18—24° haben soll, läßt man nun $^1/_{10}$-n. Essigsäure, zweckmäßig in Mengen von etwa 5 ccm, einlaufen, indem man nach jedem Zusatz einige Sekunden lang kräftig schüttelt; gewöhnlich kann man 25 ccm S. zugeben, ehe man sich davon überzeugt, daß sich das Casein in weißen Flocken abscheidet. Hat man 25 ccm zugegeben, u. sind diese genügend zur Ausscheidung des Caseins, so erscheint die nach kurzer Ruhepause über dem Casein stehende Fl. klar, keineswegs milchig; reichte der Zusatz nicht aus, so gibt man ccm-weise mehr S. zu, bis sich das Casein schnell u. vollständig abscheidet (in den meisten Fällen erzielt man nach dem Vers. der Vff. mit 30 ccm S. befriedigende Resultate). Ist das Casein vollständig gefällt, so verdünnt man mit W. auf 200 ccm, schüttelt 10—15 Sek. lang kräftig durch und gießt dann durch ein trocknes Filter; 100 ccm des Filtrates, das völlig klar sein muß, neutralisiert man nun mit $^1/_{10}$-n. NaOH (Indicator Phenolphthalein) u. erfährt den Caseingehalt, wenn man die Anzahl der verbrauchten ccm S. durch 2 dividiert, vom Quotienten die Anzahl der zum Neutralisieren verwendeten ccm Lauge abzieht u. die Differenz mit 1,0964 multipliziert. Verwendet man statt 20 ccm Milch 22 ccm, so ergibt die Differenz direkt den Prozentgehalt an Casein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 768—71. Nov. 1909. Chem. Lab. of the New-York Agricultural Experiment Station.) HELLE.

M. E. Pennington und **A. D. Greenlee**, *Eine Anwendung der Folinschen Methode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Fleisch.* Die *Best. des lose gebundenen Stickstoffs* in eiweißreichen Geweben ist als Mittel zur Feststellung der Frische wichtig. Die Dest. mit MgO liefert schlechte Resultate, da allmählich fester, gebundener N abgespalten wird und N-freie Destillate nicht zu erzielen sind, wie Vf. durch Verss. mit Hühnerfleisch nachwies. Gute Erfolge erzielte Vf. mit Hilfe der FOLINschen Methode, die folgendermaßen modifiziert war: Statt einer Wasserstrahlpumpe benutzt man eine Luftpumpe mit einem Motor von $^1/_4$ P. K. und einem Anemometer, zur Absorption 4 Flaschen mit je 250 ccm u. 4 Flaschen mit je 100 ccm 0,1-n. H_2SO_4. Hinter jeder der Waschflaschen ist zur Vermeidung von Verlusten durch Überspritzen eine leere eingeschaltet (Abbildung vgl. Original). — 1 g NaF genügt bei 10—15°, um Fleischsuspensionen in W. einige Zeit frisch zu erhalten. — Na_2CO_3 konnte bei der Dest. das MgO ersetzen, ohne das Resultat zu ändern. — Frisches Kükenfleisch enthält 0,011—0,012% N als NH_3 im Gewebe, nach 4—5-tägigem Aufbewahren bei niedriger Temp. steigt die Menge auf 0,014 bis 0,019%, bei längerem Aufbewahren stets noch höher. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 561—68. April. Bureau of Chem. Unit. St. Department of Agriculture. Food Research Lab.) PINNER.

M. E. Pennington und **J. S. Hepburn**, *Die Bestimmung der Säurezahl in rohem Fett und ihre Anwendung zur Erkennung alter Nahrungsmittel.* Die gewöhn-

BIBLIOTEKA GŁ. A. W. w Krakowie

liche Methode zur Best. der Acidität nach vorhergehender Extraktion ist umständlich. Bequemer verfährt man in folgender Weise. Man bringt das von einschließenden Membranen sorgfältig befreite Fett in einen ERLENMEYERschen Kolben, fügt 50 ccm A. hinzu und titriert mit Phenolphthalein als Indicator, bis die Rötung $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. — Die Säurezahl ist, wie an Verss. mit Kükenfett gezeigt wird, ein vorzüglichen Mittel zur *Best. des Alters.* Die Vermehrung der S. tritt auf, ehe die gewöhnlichen Anzeichen des Verderbens sich zeigen. Besonders geeignet zu dieser Unters. ist das Bauchfett, bei dem die Säurezahl stärker anwächst als beim Hautfett. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 568—72. April. Bureau of Chem. Unit. St. Department of Agriculture. Food Research Lab.) PINNER.

P. N. Van Eck, *Die Reaktion von Sesamöl mit Furol.* (Forts. von Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1282; C. **1907**. II. 1869.) Ebenso wie Furol, β-Oxy-δ-methylfurol, Vanillin und Heliotropin geben auch Anisaldehyd und Zimtaldehyd mit HCl und *Sesamöl* eine dunkelrote Färbung. — Mit Anilinacetat, Resorcin-Salzsäure, Orcin-Salzsäure, α-Naphtholschwefelsäure u. Pyrogallol-Salzsäure geben Vanillin, Heliotropin, Anisaldehyd und Zimtaldehyd nach 12-stdg. Schütteln mit HCl ähnliche Farbrkk. wie mit β-Oxy-δ-methylfurol. Möglicherweise wird also durch HCl aus Vanillin, Heliotropin, Anisaldehyd und Zimtaldehyd β-Oxy-δ-methylfurol abgeschieden. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 394—99. 16/4. Utrecht.) HENLE.

Utz, *Untersuchung des Harns.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Pharm. Post **43**. 253—55. 1/4. 265—67. 5/4. 273—75. 8/4. 285—86. 12/4. Hygien.-chem. Unters.-Station München.) BLOCH.

E. Runne, *Titration von Alkaloidsalzen.* Vf. bemerkt zu seiner früher (Apoth.-Ztg. **24**. 662; C. **1909**. II. 1947) veröffentlichten Arbeit, daß J. MESSNER *Poirriersblau* zur Titration in alkoh. Lsg. für den genannten Zweck zuerst angewandt hat (Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 469; C. **1903**. I. 1444); derselbe hat auch nachgewiesen, daß das Wiederblauwerden der roten alkal. Lsg. von Poirriersblau nicht durch den O, sondern durch die CO_2 der Luft verursacht wird, und daß es in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff zerstört wird, wenn die Menge der vorhandenen CO_2 nicht ausreicht, das überschüssige Alkali zu neutralisieren. (Apoth.-Ztg. **25**. 137. 26/2. Braunschweig. Pharmaz. Inst. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

J. Gordon Parker und **M. Paul**, *Die vollständige Ledcranalyse. Ein Irrtum in der Bestimmung der Durchgerbungszahl.* Nach dem von V. SCHROEDER angegebenen Verf. zur Analyse von mit vegetabilischen Gerbstoffen gegerbtem Leder (BARTEL, DINGLERS Polytechn. Journ. **305**. 65; Journ. Soc. Chem. Ind. **17**. 164; C. **97**. II. 819) berechnet man aus der Differenz von 100 minus der Summe von Feuchtigkeit + Asche + Fett + l. Substanz die reine Ledersubstanz; die Differenz von dieser und der aus dem N-Gehalte zu berechnenden Hautsubstanz gibt die Menge des mit der Hautsubstanz verbundenen Gerbstoffs. Das Verhältnis gebundener Gerbstoff : Hautsubstanz wird als „Durchgerbungszahl" („degree of tannage") bezeichnet. Beträgt ersterer z. B. 26,35%, letztere 36,6%, so ist die Durchgerbungszahl 71,9%. Vff. weisen nun auf einen Irrtum in der Berechnung hin, der darin liegt, daß bei Best. der l. Substanz auch die l. Aschenbestandteile mitgewogen werden, die bereits auch bei Best. der Asche mitbestimmt wurden. Ihre Menge wird demnach bei Berechnung der reinen Ledersubstanz zweimal in Abzug gebracht, womit diese und dadurch auch die Durchgerbungszahl zu klein ausfällt. Während dieser Fehler früher bei dem geringen Aschengehalt der Leder nur unbedeutend war u. praktisch nicht ins Gewicht fiel, ist er bei der heutigen Art zu

gerben, wodurch die Leder bis 4, selbst 6% Asche enthalten, nicht mehr zu vernachlässigen. Vff. berechnen daher die reine Ledersubstanz als Differenz aus dem Gewicht des Leders, nach dem Auslaugen mit W. zur Entfernung der darin l. Stoffe u. Trocknen, u. dem Gewicht der durch Veraschen darin zu bestimmenden, in W. unl. Aschenbestandteile + Fett. An einer Reihe von Vergleichsanalysen zeigen Vff. den Einfluß dieses Irrtums auf den für die „Durchgerbungszahl" berechneten Wert. Bei ohne Verwendung von Extrakten gegerbten Ledern (mit geringem Aschengehalt) ist die nach den Vff. berechnete „Durchgerbungszahl" gegenüber der nach v. SCHROEDER berechneten größer im Durchschnitt um 1,4%, bei unter Zuhilfenahme von Extrakten gegerbten Ledern (mit höherem Aschengehalt) um 2,9% und bei verfälschten Ledern (mit hohem Aschengehalt) um 8,2%. Der von v. SCHROEDER zur Best. der l. Substanzen benutzte App. ist veraltet. Vff. beschreiben die von ihnen hierfür benutzte Vorrichtung; als geeignete Temp., bei der das Auslaugen stattfinden soll, geben sie 50—55°, höchstens 60—65° an. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 315—19. 31/3. London S. E. Leathersellers Company Technical College.) RÜHLE.

M. Vèzes, *Über die Analyse des Terpentinöles durch die Mischbarkeitskurven.* Vf. hat unabhängig von LOUISE ebenfalls die gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl u. Anilin studiert u. bestätigt im allgemeinen die Beobachtungen von LOUISE (S. 1557), macht aber zugleich auf einige Fehlerquellen aufmerksam, welche die Verwendung von Anilin in sich schließt. Die Kurve eines mit White spirit verfälschten Terpentinöls ist bis zu einem gewissen Grade auch von der Handelssorte des White spirit abhängig. Weiter wird die Mischbarkeitskurve des Terpentinöl-Anilingemisches stark durch einen Zusatz von Harzöl beeinflußt; ein Zusatz von 5% eines neutralen Harzöles erniedrigt die Kurve bereits um einen Grad, ein solcher von 5% eines schwach sauren Harzöles um etwa 2°. Die mehr oder weniger große Acidität eines Terpentinöls wird die gegenseitige Löslichkeit stark beeinflussen. So erniedrigt ein Zusatz von 5% Kolophonium, SZ. 163, die Kurve um 10°, eine Verschiebung, die, im umgekehrten Sinne freilich, nach LOUISE einem Zusatz von 40% White spirit entspräche. Will man also die gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Anilin zum Nachweis von Verfälschungen des Öles benutzen, so darf man nicht von dem Öl selbst ausgehen, sondern muß dasselbe vorher fraktionieren und sich von der neutralen Rk. der Fraktion überzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 698—700. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

S. W. Parr, Brainerd Mears und **D. L. Weatherhead**, *Die chemische Untersuchung von asphaltischem Material.* 0,5 g des zu untersuchenden, gepulverten Materials werden im Scheidetrichter von etwa 250 ccm Fassungsvermögen mit 5 ccm CS_2 übergossen und wenn völlige Lsg. erfolgt ist, wird diese mit 100 ccm Hexan (D. 0,6516) versetzt. Der hierdurch entstehende, als Nr. 1 bezeichnete Nd. wird nach 2-stdg. Stehen durch einen besonders zu diesen Zweck hergestellten Goochtiegel abfiltriert u. dieser im Luftbade bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Filtrat von diesem ersten Nd. wird im Scheidetrichter auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit 10 ccm Hexan aufgenommen; diese Lsg. gießt man unter fortwährendem Rühren langsam in 300 ccm Methylalkohol ein u. erhält dadurch einen zweiten Nd., Nr. 2, mit dem man ebenso verfährt wie mit dem ersten. Bleibt von dem Nd. etwas im Becherglase haften, so löst man dies in 5—10 ccm Hexan oder Toluol, bringt die Lsg. in ein kleines Glasschälchen, trocknet bei 105°, wägt u. rechnet das Gewicht dem des Nd. im Goochtiegel zu. Durch Eintrocknen des methylalkoh. Filtrates vom Nd. Nr. 2 in einer Schale, Wägen usw. erhält man dann Nd. Nr. 3.

Bei der Unters. einer Reihe von Asphaltmaterialien ergab sich, daß Nd. Nr. 1 in allen Fällen — ausgenommen bei Steinkohlenteerpech — bei 105° fest war und sich in trocknem Zustande leicht pulvern ließ. Der Nd. aus Steinkohlenteer war bei Zimmertemp. mehr oder weniger gummiartig und schmolz rasch bei 105°. Nd. Nr. 2 war bei Gilsonit klebrig und weich bei 105°, während er bei den übrigen Materialien schon bei Zimmertemp. klebte u. bei 105° flüssig wurde; Steinkohlenteer gab keinen Nd. Nr. 2. Nd. Nr. 3 hatte das Aussehen von Maschinenöl, war aber noch etwas zäher. Aus dem Mengenverhältnis der drei Ndd. lassen sich, wie die von den Vff. ausgeführten Analysen zeigen, Schlüsse auf die Zus. der Asphaltmaterialien ziehen; namentlich ist ein Zusatz von Steinkohlenteerpech zu echtem Asphaltmaterial leicht durch diese fraktionierte Fällung nachzuweisen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 751—54. Nov. [2/8.] 1909. Urbana, Illinois. University of Illinois.) HELLE.

R. Wightwick Roberts und **Alfred Fraser**, *Leichtes Verfahren zur Bestimmung von Wasser im Petroleum.* Kalifornische Petroleumrückstände, die in Chile als Heizmaterial benutzt werden, enthalten bis zu 20% W., dessen Best. durch Dest. schwierig und nicht genügend genau ist. Dagegen gelang die Best. durch Zusatz von Calciumcarbid u Messen des entstandenen C_2H_2 bzgl. der dadurch verdrängten Absperrfl. Es wurde festgestellt, daß im Durchschnitt 1 g W. 580 ccm (bei 0° und 760 mm Druck) C_2H_2 entsprechen, ein Wert, der mit dem von DUPRÉ (Journ. Soc. Chem. Ind. **15.** 780; The Analyst **31.** 213; C. **1906.** II. 913) gefundenen übereinstimmt. Der verwendete einfache App. wird beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 197—98. 28/2. [18/1.*].) RÜHLE.

Marco T. Lecco, *Nachweis von Alkohol in toxikologischen Fällen.* Bei der Oxydation des Destillates, das bei einer Unters. auf flüchtige Gifte von alkoholhaltigen Leichenteilen erhalten wurde, mit HNO_3 fand sich im Abdampfrückstand Oxalsäure. Auch mit W. verd. alkoh. Lsgg., auf die gleiche Weise mit HNO_3 oxydiert, ergaben im Rückstand Oxalsäure. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß in allen den Fällen im Destillat A. vorhanden war, wenn man bei der Unters. auf P oder H_3PO_3 als Prod. der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure erhält. (Ztschr. f. anal. Ch. **49.** 285. April. Vortrag v. d. Int. Kongr. f. ang. Chemie in London 1909.) HEIDUSCHKA.

David Wilbur Horn, *Findet bei der Rivasschen Probe Caramelisation statt?* Beim Anstellen der *Rivasschen Probe auf Bact. coli* färbt sich die zuckerhaltige Bouillon beim Erhitzen mit NaOH gelb bis braun. Da diese Färbung von verschiedenen Autoren auf B. von *Caramel* zurückgeführt wird, diese Verb. sonst aber nur bei hohen Tempp. aus Zucker entsteht, hat Vf. untersucht, ob wirklich Caramel vorliegt. — Wss. Glucoselsgg. geben beim Erhitzen mit NaOH wie die Zuckerbouillon Braunfärbung, während Bouillon ohne Zucker sich nicht färbt, so daß die Ggw. von Pepton ohne Einfluß ist. Die braune Färbung verschwindet beim Ansäuern, obwohl der Zucker, wie polarimetrische Verss. zeigten, zerstört ist. Der Farbstoff ist also nur Nebenprod. — Vergleiche mit echten Caramellsgg. zeigten, daß die Einw. von S. auf die durch Caramel erzeugte Färbung lange nicht so stark ist wie die durch Alkali erzeugte. — Die *Marshsche Probe auf Caramel* (Schütteln mit einer Emulsion von 3 ccm W., 3 ccm H_3PO_4 und 100 ccm Amylalkohol bei Ggw. von Caramel färbt sich die untere, wss. Schicht braun) ergab ein negatives Resultat. — O entfärbte die durch NaOH gebräunte Lsg., dagegen nicht Caramel. — Beim Destillieren einer angesäuerten Caramellsg. zeigte das Destillat den „Caramelgeruch", während die Braunfärbung im Rückstand blieb. Man kann daher den Geruch nach verbranntem Zucker nicht als Kennzeichen der B. von Caramel

ansehen. Nach Ansicht des Vf. beruht die zuerst auftretende Gelbfärbung auf B. von Alkoholat, die spätere Bräunung auf Verharzung der Aldose. — FeJ_2-Sirup wird beim Altern braun, die Farbe verschwindet beim Erhitzen. Diese Bräunung hat ihren Grund wahrscheinlich in der B. von Humusverbb., da FeJ_2 sich leicht hydrolytisch spaltet, und die entstehende HJ als starke S. huminbildend wirkt. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 151—61. April. [Febr.] Bryn Mawr. Pa. Private Lab.) PINNER.

A. H. Elliott, *Analyse von Leuchtgas.* Der an Hand einer Abbildung beschriebene *Apparat* besteht im wesentlichen aus zwei nebeneinander geschalteten „Meßröhren" und einer „Arbeitsröhre", in der das Mischen des Gases mit dem Absorptionsmittel geschieht. Das Übertreiben des Gases aus einer Röhre in die andere geschieht in üblicher Weise. Zunächst wird die CO_2 mittels NaOH-Lsg. (1 : 5) absorbiert; dann werden einige Tropfen fl. Broms eingeführt, es bilden sich die Br-Verbb. gewisser, vom Vf. „illuminants" genannter KW-stoffe, die sich an den Seiten der Arbeitsröhre niederschlagen. Der Überschuß des Broms wird durch NaOH entfernt. Durch alkal. Pyrogallollsg. wird dann O u. durch Kupferchlorürlsg. CO weggenommen. Der verbleibende Rückstand (H, N, CH_4 und vielleicht noch einige, noch nicht genügend bekannte C-H-Verbb.) wird in der ersten der beiden Meßröhren, die mit Wassermantel versehen ist, der sog. „Explosionsröhre", mittels elektrischer Zündung verbrannt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 192—93. 28/2. 1910. [19/11.* 1909].) RÜHLE.

E. C. Uhlig, *Der Gasuntersuchungsapparat von Elliott.* Vergleichende Verss. zwischen diesem (s. vorsteh. Ref.) und dem HEMPELschen App. zeigten gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Absorption des CO_2 und des CO geschah in beiden App. mit NaOH, bezw. Kupferchlorür, O wurde im ELLIOTTschen App. mit Pyrogallol, im HEMPELschen App. mit P absorbiert, die „illuminants" in ersterem mit Br, im zweiten App. mit rauchender H_2SO_4. Die Verbrennung des nicht absorbierbaren Rückstandes geschah im ELLIOTTschen App. über W., im HEMPELschen App. über Hg; Unterschiede, die sich hier bei Verwendung verschiedener App. ergaben, sind in der Hauptsache wohl auf nicht absorbiertes CO zurückzuführen. Mit dem ELLIOTTschen App. läßt sich eine Unters. in 30—40 Minuten, bei großer Eile auch in 25 Minuten ausführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 194 bis 195. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

E. C. Uhlig, *Apparat zur Untersuchung von Ölgas.* Der App. dient zur Unters. von Gas, das bei Zers. von Öl in Retorten entsteht u. neben wenig N, CO, O und CO_2 nach 2 Analysen 54,2, bezw. 45,4% „illuminants" (vgl. vorsteh. Reff.), 9,8, bezw. 5,0% H und 32,8, bezw. 43,6% CH_4 enthält. Die Best. beruht auf der Beobachtung von JAEGER (Journ. Soc. Chem. Ind. **17**. 1190 [1898]; C. **99**. I. 59. 636), daß, wenn ein Gemisch von CH_4 u. H über auf 250° erhitztes CuO geführt wird, der H zu H_2O verbrennt, an der Volumenverminderung ist der vorhanden gewesene H zu messen; CH_4 verbrennt erst, wenn das CuO auf Rotglut erhitzt ist, seine Menge kann aus der Menge des entstandenen CO_2 durch Absorption in NaOH berechnet werden. Der App. selbst besteht aus 2 Meßröhren, von denen die eine zugleich als Arbeitsröhre dient, in der die Absorptionen wie beim ELLIOTTschen App. ausgeführt werden. Beide Röhren, die unten, wie üblich, je mit einer mit dem Absperrwasser gefüllten Flasche verbunden sind, sind oben in geeigneter Weise miteinander verbunden; in dies Verbindungsstück ist eine Quarzröhre, die das CuO enthält, eingefügt; es wird vor Beginn jeder Unters. mit N gefüllt. Die Handhabung des App. ergibt sich ohne weiteres. Bei Vergleichsverss. zwischen dem ELLIOTTschen App. und dem vorstehend beschriebenen App.

wurde ein Teil des im ELLIOTTschen App. erhaltenen nicht absorbierbaren Rückstandes in vorstehend beschriebenen App. übergeführt und verbrannt. Es wurden erhalten:

	ELLIOTTscher App.	CuO-App.
H	32,5 %	32,7 %
CH_4	17,9 „	18,8 „
N	4,6 „	5,3 „

(Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 196—97. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

E. C. Uhlig, *Apparat zum Kalibrieren von Gasmeßapparaten.* Der App. gestattet die genaue Abmessung 1 Kubikfuß eines Gases. Er wird mit dem zu prüfenden App. in geeigneter Weise verbunden und dessen Rauminhalt durch wiederholte Abmessung je 1 Kubikfußes ermittelt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 197. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

E. C. Uhlig, *Die Standardphotometerlampe nach Elliott.* Sie soll zur Best. der Lichtstärke durch Handwerker dienen; sie vermag ihre Kerzenstärke 12 Stdn. und selbst länger zu halten. Ihre Einrichtung und Handhabung wird beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 197. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

A. H. Elliott, *Rauchgasprüfer.* Eine einfache HEMPELsche Gaspipette ist mit einer oben kugelförmig aufgebauchten Meßbürette verbunden; die Kugel ist mit einem Dreiweghahn versehen, der einerseits die Verbindung mit der Gaspipette, andererseits mit der Gasentnahmestelle ermöglicht. Das untere offene Ende der Bürette ist wie üblich mit der das Absperrwasser enthaltenden Flasche verbunden. Der Rauminhalt der Bürette vom Nullpunkt unten bis Dreiweghahn oben beträgt 100 ccm. Die Handhabung des App. ist ohne weiteres klar. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 193. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.].) RÜHLE.

A. H. Elliott, *Apparat zur Bestimmung von Schwefel in verbrauchtem Oxyd.* Der App. ist eine Modifikation des von E. GRAEFE zur Best. des flüchtigen S in Kohlen verwendeten App. Eine 8 l-Flasche trägt einen durch ein flaches Messingfederband festgehaltenen Kautschukstopfen. Der Stopfen enthält eine Bohrung, durch welche ein 100 ccm Tropftrichter geht, dann zwei Durchbohrungen für Kupferdrähte. Der eine von diesen reicht etwa in $^1/_3$ der Flasche hinein, der andere trägt einen kleinen Messingbecher. Wo der kurze Draht dem langen nahe kommt, sind die beiden Drähte mit Platinfolien bedeckt, welche durch einen feinen Eisendraht verbunden sind. Dieser Eisendraht wird durch den Strom von 6 Trockenelementen geschm. — In den Verbrennungsbecher gibt man wenig trockene Baumwolle, verbindet diese durch Baumwollfäden mit den Eisenendigungen, mischt 1 g trockenes verbrauchtes Oxyd mit 1 g eines Gemisches von Kaliumchlorat u. -nitrat (3 : 1), bringt das Gemisch auf die Baumwolle, bedeckt den Boden der Flasche mit wenig dest. W., füllt die Flasche mit O, bringt den Löffel und die Drähte in die Flasche u. entzündet. Die Rk. beginnt sofort, u. die Flasche muß zur Kondensation der Dämpfe gekühlt werden. Man läßt dann aus dem Tropftrichter 50 ccm einer 10%ig. Lsg. von Na_2O_2 unter Kühlung einlaufen, wäscht aus, verd. auf 300 ccm, fügt zu 10 ccm dieser Lsg. Methylorange und 5 ccm verd. HCl, bringt auf 100 ccm, fügt 1 g krystallisiertes $BaCl_2$ zu, läßt 15—30 Min. stehen und bestimmt den Trübungsgrad nach einer Tabelle. Oder man filtriert, wäscht, trocknet und wägt wie üblich als $BaSO_4$. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 194. 28/2. 1910. [19/11.* 1909.] New-York.) BLOCH.

Technische Chemie.

Otto Mühlhaeuser, *Hegelerscher Blenderöstofen.* Der Vf. schildert die Entwicklungsgeschichte u. das Verbreitungsgebiet dieses Ofens an Hand eines Stammbaumes. Daraus geht hervor, daß sich der HEGELERsche Ofen als der vollkommenste und geeignetste für die Zwecke der Blendeabröstung erfundenen Öfen erwiesen hat, welche die Herst. eines für die Schwefelsäurefabrikation geeigneten Gases gestatten. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 347—51. 25/2.) BLOCH.

H. von Keler, *Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie 1909.* Es werden behandelt Schwefel, Schwefelsäure, Ätzalkalien, Chlor, Salpetersäure, Ammoniak, Cyanverbb., Carbide, Silicide, Wasserstoffperoxyd, Persalze, Hydrosulfite u. Alkalisalze. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 625—42. 8/4. [7/1.].) BLOCH.

Arthur W. Crossley, *Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs.* Beschreibung der *Kalkstickstoff*-(Nitrolim)*Gewinnung* u. der Verwendung desselben zur Herst. von stickstoffhaltigen Verbb., wie $(NH_4)SO_4$, HNO_3, Cyanide, Dicyandiamide. Ferner wird näheres über die *Verff. zur direkten* Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff mitgeteilt. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 329—41. 12/3.) HEIDUSCHKA.

Konrad W. Jurisch, *Über Luftsalpeter.* An der Hand von Abbildungen wird der jetzige Stand der Industrie der Gewinnung des Salpeters aus der Luft durch die wichtigsten Systeme geschildert. Vf. bringt zum Schluß eine Zusammenstellung der Literatur über dieses Thema. (Arbeiten auf dem Gebiet der Großgasindustrie Nr. 2. 20 Seiten.) BUSCH.

Albert Colson, *Ammoniaksoda, in Gegenwart und Zukunft.* Es werden die wissenschaftlichen Grundlagen des gegenwärtig bei der Herst. von Ammoniaksoda befolgten Verf. dargestellt und Möglichkeiten, es abzuändern, gezeigt. Als solche sieht Vf. den Ersatz des NaCl durch $NaNO_3$ an; als Rückstände von der Fabrikation verblieben dann $CaNO_3$ und $NaNO_3$, die als Düngemittel von Wert sein würden, neben anderen Vorteilen, die dieser Ersatz für die vorteilhafteste Ausnutzung dieses Vorganges haben würde. Ebenso würde der Ersatz des NaCl durch Na_2SO_4 gewisse Vorteile bieten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 187—92. 28/2. [17/1.*] Paris.) RÜHLE.

J. S. Staudt, *Das Cartersche Verfahren der Bleiweißfabrikation.* Zwei Anlagen in den Vereinigten Staaten arbeiten nach diesem Verf.: die eine in Chicago, Ill., u. die andere in Omaha, Nebr.; die erste erzeugt jährlich etwa 20000 Tonnen, die andere etwa 10000. Die Abhandlung enthält eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung der Anlage in Omaha. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 758—61. November. [17/7. 1909.].) HELLE.

W. Daude, *Krystallisationsvorrichtungen für Zuckerlösungen.* Bericht über neuere App. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 326—59. April.) FRANZ.

H. Claassen, *Der Gehalt der Rüben und Diffusionssäfte an Trockensubstanz und Nichtzucker.* Bericht über Trockensubstanzbestst. während der drei letzten Kampagnen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 323—26. April.) FRANZ.

H. Schjerning, *Über die Proteinsubstanzen der Gerste im Korne selbst und während des Brauprozesses.* Zweiter Teil. *Verwandlung der Proteinkörper während*

des Mälzens und Lagerns. (Vgl. C. r. d. Trav. Lab. Carlsberg **6.** 229; C. **1906.** II. 1209.) Der vorliegende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der *Umwandlung der unlöslichen Eiweißsubstanzen in lösliche Verbindungen*, und zwar wird der Einfluß jedes einzelnen der in Betracht kommenden Faktoren, wie Zeit, Temperatur etc., auf die Umsetzungen beim *Mälzen* untersucht. Neben der peptischen und tryptischen Proteolyse treten Rkk., die keine proteolytischen Zers.-Prodd. liefern, sowie Oxydationsvorgänge auf. — Der App., den Vf. zu den Keimverss. benutzt, besteht aus Glas und erlaubt, die Temp., die Helligkeit u. die zugeführte Luftmenge zu regeln. Das Darren des Grünmalzes wurde in einem kupfernen Ofen mittels eines erwärmten Luftstromes bewerkstelligt. (Beschreibung der Einzelheiten, sowie Abb. der App. siehe Original.) — Bei den Weichverss. wurde hauptsächlich die Dauer der Weiche berücksichtigt. Diejenige Zeit, nach welcher eine Gerstensorte (bei Verwendung von dest. W. von 18—20°) die größte vegetative Energie erlangt, nennt Vf. die „normale" Weichzeit. In dieser Zeit nimmt die Gerste gerade diejenige Menge W. auf, welche sie zum normalen Keimen braucht. Es wurden stets 600 g Gerste in 2 l W. geweicht. — Aus dem Oxydationsverlust beim Keimen berechnet sich die „normale" Luftmenge zu 10 l pro Stunde. — Getrocknet wurde bei 30—39°; bei dieser Temp. wird das Keimvermögen rasch vernichtet, während die Enzyme ihre Wirksamkeit voll behalten.

Um das Material zur Analyse zu extrahieren, benutzte Vf. für das Grünmalz die schon früher (l. c.) angewandte Toluolwasserextraktion, daneben bei den Keimverss. und ausschließlich bei den Darr- und Lagerverss. die technisch übliche Maische (diese ist im frühen Stadium der Keimung bis zum 3.—4. Tage nicht anwendbar, da die Enzyme noch nicht in genügender Menge vorhanden sind). Besondere Verss. zeigten, daß beide Extraktionsmethoden identische Resultate liefern. In den Extrakten wurden durch Best. des Gesamt-N und des N in den mittels $SnCl_2$, $HgCl_2$, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, $Ur(C_2H_3O_2)_2$ u. $MgSO_4$ erhaltenen Fällungen die Mengen von *Albumin* I u. II, *Denuklein*, *Proteose*, *Pepton*, *NH_3* und *Amin-Amidverbindungen* bestimmt.

Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Während des *Keimens* wird das unl. Eiweiß teilweise in eine l. Verb. (Albumin II) verwandelt. Diese geht in Albumin I über, das zuletzt ganz oder teilweise in peptische (Denuklein, Proteosen, Peptone) und tryptische Abbauprodd. (NH_3, Amin-Amidverbb.) zerfällt. *Hordein* und *Edesin* gehen in Albumin II über, die Edestinsalze in *Leucosin*, das gegen proteolytische Enzyme sehr widerstandsfähig ist. Bei normalem und vollständigem Verlauf der Eiweißumsetzung erreicht die Verwandlung von unl. und l. Eiweiß den gleichen Betrag wie die Proteolyse, das Malz enthält kein Albumin II mehr.

Weiche. Es ist nötig, für jede Gerste die „normale Weichzeit" zu bestimmen. Gersten, bei denen sie weniger als 6 Stdn. beträgt, sind für Mälzungszwecke ungeeignet. Gersten mit einer normalen Weichzeit von 24—48 Stdn. sind brauchbar. — Die normale Weiche ist für gute Umsetzung erforderlich. Zu kurzes wie zu langes Weichen schädigen die Eiweißumsetzung. — Die Acidität und die Wachstumsgeschwindigkeit wachsen mit der Dauer der Weiche.

Keimung. Die optimale Temp. liegt bei 13—17°. Bei Tempp. von 17—20° ändert sich die Proteinumsetzung quantitativ, bei Tempp. über 20° auch qualitativ. Der Prozeß der Albuminlsg. ist am empfindlichsten gegen Änderungen der Temp. Das Optimum der B. von S. liegt bei 16°. Die Geschwindigkeit der Keimbildung wächst mit der Temperatur. — Die Hauptumsetzung geht bei Kohlenhydraten wie Proteinen in den ersten 4 Tagen vor sich. Überkeimung macht die Entw. teilweise rückläufig (Kohlenhydrate u. Albumine), während der tryptische Abbau und die B. von S. bei der Überkeimung in normaler Richtung weitergehen. — Überschuß von Feuchtigkeit bei der Keimung schädigt die Oxydation u. die Wurzel-

bildung gleichmäßig, zu große Trockenheit mehr den ersten Prozeß, sowie die Proteolyse (nur den peptischen, nicht den tryptischen Abbau). Die B. von Säure wird durch abnorme Feuchtigkeitsverhältnisse verringert, zu hohe Feuchtigkeit befördert die Entw. des Keimes. — Ungenügende Luftzufuhr hält alle Umwandlungen zurück. Zwischen Oxydationsprozeß und Wurzelbildung besteht ein festes Verhältnis. — Durch Einw. von Licht wird die Kohlenhydratumwandlung, die Oxydation und das Wurzelwachstum gehemmt, die Albuminumwandlung hört auf oder wird rückläufig, die Entw. des Keimes wird befördert (Überkeimung); die B. von S. wird durch Licht nicht beeinflußt. — Die Aschenbestandteile erleiden während des normalen Keimens keine Änderung. — Die Menge der in der Gerste enthaltenen *Peroxydasen* wächst während des Keimens, dagegen nicht die Menge der *Katalasen*, beide nehmen während des Darrens ab. Peroxydasen sind an der Oberfläche des Gerstenkornes, im Keime und in den Wurzeln des Malzes, dagegen nicht im Endosperm und in den Blättchen enthalten. — Verschiedene Gerstensorten lassen sich mit verschiedener Leichtigkeit mälzen. Gersten, die während der ersten Tage des Keimens zu starker Erwärmung neigen, müssen besonders vorsichtig behandelt werden.

Während der Darre geht Albumin II in Albumin I (Leucosin) über. Die Umwandlung beginnt bei 51—60°, ihre Geschwindigkeit wächst mit dem Grade von Trockenheit des Malzes und mit der Luftmenge, die während des Trocknens darüber geleitet wird. Die Koagulierung des Albumin I beginnt erst bei einer Darrtemp. von 90° und wird durch feuchtes Darren beschleunigt. Die Rk. der *Peptase* wird bei ca. 100° geschädigt, die der *Tryptase* wenige Grade darunter. Der Extraktgehalt bleibt fast konstant, bis die Temp. über 100° steigt, die Acidität wächst bis zu dieser Temp. und nimmt darüber wieder ab. Unterhalb 105° findet kein Oxydationsverlust an Trockensubstanz statt.

Während des Lagerns des Malzes nimmt der Trockensubstanzgehalt nicht merklich ab. Acidität und Gehalt an l. Aschenbestandteilen wachsen (Vermehrung der l. Phosphate). Die Extraktausbeute steigt etwas, die Peptase vermehrt sich etwas. Bei feuchter Lagerung neigt Albumin I zur Umwandlung in Albumin II; bei trockenem Lagern tritt der umgekehrte Vorgang ein.

Eine gewöhnliche *Malzanalyse* genügt nicht zur Beurteilung des Malzes. Man muß wissen, ob die Proteinumwandlung vollständig ist. Dies ist der Fall, wenn 1. mindestens 33% des N in l. N-Verbb. übergeführt, 2. mindestens 27% in Form von proteolytischen Zers.-Prodd. vorhanden sind, und 3. die Würze kein Eiweiß in Form von Albumin II enthält. Diese Prüfung erfordert 7 N-Beststs. — Bequemer ist die folgende (4 N-Beststs.): Bei vollständiger Proteinumwandlung müssen 1. mindestens 33% des N in die Würze übergehen, davon 2. mindestens 19—20% tryptische Zers.-Prodd. sein, und 3. mindestens 5—6% in Form von Albumin I vorliegen. — Gut gekeimtes Malz soll mindestens 3 g Wurzeln auf 100 g Malz ergeben. (C. r. Trav. Lab. Carlsberg **8**. 169—395. 1910. [März 1909.].)
PINNER.

W. Spring, *Einige Beobachtungen über die Waschwirkung der Seifen.* (Zweite u. dritte Mitteilung.) (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 11—17. 109 bis 111. — C. **1910**. I. 391. 695.) LÖB.

A. Schumann, *Neuerungen auf dem Gebiete des Färbens mit Schwefelfarbstoffen.* Besprechung einschlägiger Patente. (Ztschr. f. Farbenindustrie **9**. 97—101. 1/4.)
HENLE.

L. Lehmann, *Künstliche organische Farbstoffe.* Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Chem. Ind. **33**. 170—76. 15/3. 216—23. 1/4.) BLOCH.

William H. Walker und **Warren K. Lewis**, *Anstriche und Lacküberzüge als Beschleuniger der Korrosion von Metallen.* Das Angegriffenwerden verzinnter Konservenbüchsen durch Früchte mit saurem Safte hat man dadurch zu verhindern gesucht, daß man die Büchsen innen mit einem Überzuge von bestem Kopal-Leinölfirnis versah. Die Früchte blieben bei diesem Verf. wohl erhalten, aber es stellte sich heraus, daß die Korrosion des Metalls nicht vermieden wurde, sondern daß sie trotz des schützenden Überzuges eher noch schneller vor sich ging als vorher; sie zeigte sich hauptsächlich an den Stellen, wo die von der Stanze umgelegten Ränder verlötet worden waren und ebenso längs der seitlichen Nähte der Büchsen. Vff. sehen den Grund für die Beschleunigung der Korrosion in der Wrkg. des Lacküberzuges als Depolarisator, da Depolarisation meist das wirksamste Mittel ist, um Korrosion von Metallen zu befördern; sie meinen, daß der Lacküberzug, der ungesättigte Verbb. enthält, dadurch die Korrosion der Büchsen beschleunigt, daß er den nascierenden Wasserstoff absorbiert, der beim Kontakt eines Elektrolyten mit Metallen, wie Eisen oder Zinn, abgeschieden wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 754—58. Nov. [1/7. 1909.] Mass. Inst. of Technology. Research Lab. of Applied Chemistry.) HELLE.

John Traquair, *Die Funktion der Stärke in der Papierfabrikation.* Vf. bespricht eingehend unter Berücksichtigung anderer hierher gehörender Fragen die Verwendung der Stärke zum Leinen von Papier. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 323 bis 329. 31/3. [18/1.*].) RÜHLE.

Ferdinand Schulz, *Untersuchungen über den Raffinationsvorgang.* Der Vf. beobachtete, daß die Fluorescenz der Mineralöle als eine rein physikalische Erscheinung aufzufassen sei und durch einen Zusatz von lichtbrechenden Substanzen, wie Nitrobenzol, Anilin, besonders aber Schwefelkohlenstoff, aufgehoben wird. Bei der Raffination der Destillate mit konz. H_2SO_4 werden diese kolloid gelösten Stoffe teilweise abgeschieden. Dadurch wird die Farbe und Durchsichtigkeit des Öles gebessert. Die Ausflockung der kolloid gelösten Harze, Peche und Asphaltstoffe durch die konz. H_2SO_4 ist der wesentlichste Vorgang der sauren Raffination der Mineralöle. Dieser spielt sich mit sehr großer Geschwindigkeit ab; seine Ursache ist in der Oberflächenwrkg. zu suchen; sein Verlauf richtet sich nach den für die Adsorptionserscheinungen gültigen Gesetzen, der Gleichgewichtszustand wird durch eine Erhöhung der Konzentration der H_2SO_4 und durch eine Erniedrigung der Temp. in der technisch günstigen Richtung hin (Besserung der Farbe und Durchsichtigkeit des Öles) verschoben. — In chemischer Beziehung beeinflußt die Raffination durch H_2SO_4 den Geruch, wahrscheinlich auch die Resistenz gegen die chemischen Einflüsse; der Vorgang verläuft stetig mit sehr geringer Geschwindigkeit und besteht im wesentlichen in einer Auflösung der N-haltigen Verbb., sowie in einer Oxydation und Sulfonation; seine Wrkg. wird durch die Erhöhung der Temp. begünstigt. Die Sedimentation der mit H_2SO_4 abgesonderten Kolloide ist nie vollständig; es verbleibt stets eine feine solartige Suspension, welche nach wochenlangem Stehen sich nicht klärt, das Öl trübe event. undurchsichtig macht u. durch Behandlung mit W. oder Adsorbenzien beseitigt werden kann. Nebst dem enthält das Öl noch organische SS. Die beiden Beimischungen werden durch den zweiten Raffinationsprozeß — das Laugen — entfernt. (Petroleum **5.** 205—7. 17/11. 1909. 446—49. 19/1. 1910. Kolin.) BLOCH.

W. R. Whitney, *Einiges Chemisches vom Licht.* Eine zusammenfassende Besprechung der künstlichen Lichtquellen seit dem Altertum. (Journ. Americ. Chem. Chem. **32.** 147—59. Febr. 1910. [Dez.* 1909.] Schenectady. N.-Y. General Electric Company.) LEIMBACH.

C. Richard Böhm, *Die Magnesiaringe und ihre Industrie.* Übersicht über die Industrie der zur Befestigung der Invertglühkörper dienenden Magnesiaringe. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 205—9. 26/2. 226—29. 5/3. Berlin.) BUSCH.

Hans Fleißner, *Katalytische Wirkungen und Schlagwetterexplosionen.* Vf. führt aus, daß in manchen Fällen auch durch die katalytische Wrkg. emporgewirbelten Kohlenstaubes Schlagwetterexplosionen veranlaßt werden könnten. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 197—99. 9/4. Přibram.) GROSCHUFF.

H. R. Procter, *Probleme der Lederindustrie.* Zusammenfassende Besprechung der hierfür in Betracht kommenden wichtigeren Fragen, von der Behandlung der frischen Haut an bis zum fertigen Leder. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 329—34. 31/3. [21/2.*].) RÜHLE.

J. Gordon Parker, *Der Wert der Nichtgerbstoffe in Gerbmaterialien.* Seitdem geschlossene Autoklaven in der Gerbextraktindustrie Eingang gefunden haben, in denen die Extraktion der Gerbmaterialien unter Druck von 1 oder 2 Atmosphären vor sich geht, ist die Frage nach dem Werte der Nichtgerbstoffe in einem Extrakte oder Gerbmaterial wieder brennend geworden. Da hierbei die Extraktion auch bei höherer Temp. erfolgt, so wird zwar ein höherer Betrag an gelöster Substanz erhalten, andererseits ist aber wohl bekannt, daß sich Gerbsäure bei höheren Tempp. zum Teil zers. Der Zweck vorliegender Arbeit war nun, zu untersuchen, welcher Extrakt für den Gerber wertvoller ist, ein solcher in offenen Gefäßen gewonnener mit niedrigem Gehalte an Nichtgerbstoffen oder ein solcher aus demselben Gerbmaterial im geschlossenen Autoklaven gewonnener Extrakt mit höherem Gehalte an Nichtgerbstoffen u. geringerem Gehalte an Gerbstoffen. Die beiden zu den Gerbverss., deren Einzelheiten hier nicht angeführt werden können, benutzten Extrakte zeigten folgende Zus.:

	Extrakt A		Extrakt B	
	Internat. Verf.	Filterglocken-verf.	Internat. Verf.	Filterglocken-verf.
Tannin	30,1%	31,3%	27,0%	29,4%
Nichtgerbstoffe	8,9 „	7,7 „	13,6 „	11,2 „
Unlösliches	0,6 „	0,6 „	0,8 „	0,8 „
Wasser	60,4 „	60,4 „	58,6 „	58,6 „

Beides sind Kastanienextrakte, A ist in offenen Gefäßen hergestellt und nach dem Entfärben mittels Blut konzentriert worden, B ist im geschlossenen Autoklaven hergestellt und mittels Blut entfärbt worden. Es wird darauf hingewiesen, daß ein Hauptgrund für das Aufgeben des alten Filterglockenverf. zugunsten des neuen internationalen Verf. der war, daß bei jenem ein Teil der Nichtgerbstoffe durch Oberflächenanziehung zurückgehalten wurde und deshalb der Unterschied zwischen beiden Verff. um so geringer sein mußte, je reiner der Extrakt war; dies tritt auch hier deutlich hervor. Vf. findet hierin die Ursache für die ablehnende Haltung der Hersteller von unter Druck gewonnenen Extrakten gegenüber dem neuen internationalen Verf. der Gerbstoffbest.

Die zahlreichen, von dem Vf. angestellten Gerbverss. ergeben, daß der Wert, der den Nichtgerbstoffen von mancher Seite beigemessen wird, höchst fragwürdig ist. Die Verss. scheinen darzutun, daß bessere Ergebnisse im Hinblick auf Gewicht und Festigkeit des erhaltenen Leders erzielt werden mit einem Extrakte mit geringem Gehalte an Nichtgerbstoffen; auf alle Fälle geht das daraus hervor, daß der höhere Gehalt an Nichtgerbstoffen nicht in irgend einer Weise vorteilhaft Ge-

wicht oder Festigkeit des erzielten Leders beeinflußt hat. Außerdem ergeben die Verss., daß hoher Gehalt an Nichtgerbstoffen eines Gerbmaterials förderlich für die Wasseraufnahmefähigkeit des erhaltenen Leders ist und somit nicht zur Erzeugung eines hochwasserbeständigen Leders führen kann. Wenn auch die Ergebnisse der Verss. die Annahme, daß die Nichtgerbstoffe wertlos für die Lederbildung seien, nicht direkt beweisen, so zeigen sie doch, daß ein hoher Gehalt eines Extraktes daran ohne Vorteil ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 313—15. 31/3.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 221298 vom 3/2. 1909. [23/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten Färbungen auf der Faser.* Die durch Einw. von 1 Mol. der diazotierten Monoacidylverbb. der Phenylendiamine u. Toluylendiamine auf 1 Mol. des Harnstoffs aus *2-Naphthylamin-5-oxy-7-sulfosäure*, $CO<^{NH\cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3H)}_{NH\cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3H)}$, entstehenden Azofarbstoffe (vgl. Pat. 122904; **C. 1901**. II. 520) eignen sich zur Herst. schöner roter Nuancen durch Kombination mit p-Nitranilin auf der Faser. Die so erhaltenen Färbungen besitzen dadurch besonderen Wert, daß sie sich in vorzüglicher Weise weiß ätzen lassen und gute Waschechtheit besitzen.

Kl. 8m. Nr. 221481 vom 23/1. 1909. [25/4. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Bordeauxfärbungen.* Das Verf. besteht darin, daß man die auf der Faser hergestellte Diazoverb. des *Primulins* mit Arylamiden der *2,3-Oxynaphthoesäure* behandelt.

Kl. 12m. Nr. 221376 vom 14/8. 1908. [25/4. 1910].

D. Péniakoff, Selzaete, Belgien, *Verfahren zum Abscheiden der Kieselsäure aus Alkalialuminaten.* Die *Alkalialuminate* werden zur Abscheidung der Kieselsäure mit *Erdalkalialuminaten* mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Alkalicarbonaten behandelt. Man bereitet das *Calciumaluminat* durch Calcinieren des Bauxits oder von Tonerde mit einer äquivalenten Menge von Kalk oder, was vorzuziehen ist, von gefälltem Calciumcarbonat. Natürlich kann die Abscheidung der Kieselsäure ebensowohl auf das rohe Natriumaluminat bei seiner Lsg. als auf die vorher filtrierte Lsg. angewendet werden. Im letzteren Fall müssen die mit Soda versetzten Lsgg. des Natriumaluminats nach der Behandlung mit einem Erdalkalialuminat von neuem dekantiert oder filtriert werden, um alle unl. Substanzen abzuscheiden.

Kl. 12m. Nr. 221429 vom 25/4. 1909. [25/4. 1910].

Ludwig Weiss und **Max Landecker**, München, *Verfahren zur Trennung der Tantal-, Niob- und Titansäure voneinander und von anderen Elementen.* Das Verf. besteht darin, daß diese SS. durch Kochen mit schwefliger S. aus saurer Lsg. gefällt und dann mit Alkalicarbonat (insbesondere Soda) und Oxydationsmitteln geschmolzen werden, worauf durch Kochen mit W. das *Titan* abgeschieden wird, während aus der *Niob-* und *Tantal*lsg. das Tantal durch Kohlensäure oder durch Bicarbonate gefällt wird.

Kl. 12o. Nr. 221301 vom 9/1. 1909. [23/4. 1910].

Hugo Weil und **Karl Weisse**, München, *Verfahren zur Darstellung von Acidylaminophenylsulfaminsäuren und deren Homologen.* Das Verf. ist dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Acidylnitroaniline oder deren Homologe mit Bisulfiten behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylaminophenyl-p-sulfaminsäure* aus *p-Nitracetanilid*, ferner von *Benzoylaminophenyl-p-sulfaminsäure* aus *Benzoyl-p-nitranilin* sowie von *Benzoylaminotolylsulfaminsäure* aus *1-Benzoylamino-4-nitro-6-toluol* (*p-Nitrobenzoyl-o-toluidin*). Die Acetylaminophenyl-p-sulfaminsäure ist einer Reihe von Umwandlungen fähig, die zu technisch wertvollen Prodd. führen. Durch Einw. von Halogenen in wss., schwach alkal. Fl. wird sie in glatter Weise in Halogensubstitutiosprodd. übergeführt, die beim kurzen Erwärmen mit S. und folgendem Kochen mit Alkali durch Abspaltung der Sulfo- und Acetylgruppe halogensubstituierte Diamine liefern. Beim Kochen mit Alkalien wird nur die Acetylgruppe verseift, während die Sulfogruppe auch gegen Alkali in konzentriertester Form völlig beständig bleibt. Bei vorsichtigem Ansäuern scheidet sich dann z. B. die Anilinsulfaminsäure in schönen Krystallen aus. Diese Substanz läßt sich in verd. saurer Lsg. durch Nitrit in Diazobenzolsulfaminsäure überführen, die in normaler Weise mit geeigneten Komponenten sich kuppeln läßt. Durch kurzes Erwärmen mit verd. Mineralsäuren verlieren die so hergestellten Azofarbstoffe die am Aminorest sitzende Sulfogruppe u. gehen in schwerer l. Verbb. über. Läßt man die Diazobenzolsulfaminsäure mit verd. SS. stehen, oder erwärmt man sie kurz mit diesen, so erhält man p-Aminodiazobenzol. Gegenüber dem Verf. der Patentschrift 205037 (C. **1909**. I. 476) hat diese Herstellungsweise den Vorzug, daß die Abspaltung der Sulfogruppe schon bei viel niedrigeren Tempp. als 70° vor sich geht.

Kl. 12o. Nr. 221465 vom 13/10. 1907. [23/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205324 vom 3/10. 1907; C. **1909**. I. 605.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten.* Gemäß dem Hauptpatent gelangt man zu Farbstoffen der Thioindigoreihe, wenn man die *Acetylen-bis-thiosalicylsäuren* vom Typus $R<^{S\cdot CH:CH\cdot S}_{COOR_1\ R_1OOC}>R$, worin R einen einfachen oder substituierten Benzol- oder Naphthalinrest und R_1 Wasserstoff, Metall oder ein Alkyl oder ein Aryl bedeutet, der Kondensation unterwirft, wobei direkt Farbstoffe erhalten werden. Es wurde gefunden, daß die genannten Verbb. auch die Ausgangsstoffe dieser schwefelhaltigen Farbstoffe, d. h. *3-Oxy-(1-)thionaphthen* und seine Derivate zu liefern vermögen, und zwar, wenn man als Kondensationsmittel Alkalien oder Alkoholate verwendet. Man kann ferner die Kondensation mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub, Eisenpulver, Hydrosulfit etc., sowie mit oder ohne Anwendung von Druck ausführen. Durch die Anwendung von Reduktionsmitteln wird die zur Entstehung der 3-Oxy-(1-)thionaphene erforderliche Wasserstoffzufuhr erleichtert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *3-Oxy-(1-)thiosalicylsäure* aus *Acetylen-bis-thiosalicylsäure* durch Erhitzen mit Kalium- und Natriumhydrat bei 220—330° sowie des entsprechenden Naphthalinderivats (schwach bräunlicher Nd.) aus *Acetylen-bis-1-thiol-2-naphthoesäure.*

Kl. 12o. Nr. 221483 vom 25/2. 1909. [27/4. 1910].

Walter Schoeller, Charlottenburg, und **Walther Schrauth**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Präparaten aus den Anhydriden von Oxyquecksilbercarbonsäuren.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Anhydride von Oxyquecksilbercarbonsäuren der allgemeinen Formel $\underbrace{Hg\cdot A\cdot CO\cdot O}$, in der A einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, in der wss. Lsg. einer äquimolekularen Menge solcher Alkalisalze löst, die wenigstens ein Natriumatom an Schwefel gebunden enthalten, u. aus den so erhaltenen Lsgg. die Reaktionsprodd. nach einer der üblichen Methoden zur Trockne bringt. Während

man es bei der Lsg. der Anhydride in z. B. Halogenalkalien, phosphorsauren Salzen u. a., die nur bei Anwendung von mehr als einem Molekül dieser Salze möglich ist, wahrscheinlich mit einer mechanischen Lsg. zu tun hat, die vielfach zur B. von Doppelsalzen führt, tritt bei Anwendung der erwähnten schwefelhaltigen Salze eine chemische Rk. ein, die sich meist unter lebhafter Wärmeentw. vollzieht. Solche Salze sind das Alkalisulfit, -thiosulfat, -hydrosulfit, die Alkalisalze der geschwefelten Alkohole und Phenole und die thiosulfosauren Salze. — Aus *Oxyquecksilberessigsäureanhydrid* und *Natriumthiosulfat* entsteht die Verb. $NaO \cdot SO_2 \cdot S \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$. — Die Verb. aus *Oxyquecksilberbenzoesäureanhydrid* u. *Natriumsulfit* hat die Zus. $NaO \cdot SO_2 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Na$.

Kl. 12q. **Nr. 221383** vom 27/4. 1909. [23/4. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Aminonaphthalin-4,7-disulfosäure und 1-Aminonaphthalin-2,4,7-trisulfosäure aus 1,8-Dinitronaphthalin.* Die Abänderung des durch Pat. 215338 geschützten Verf. zur Darst. von *1-Aminonaphthalin-4,7-disulfosäure* neben *1-Aminonaphthalin-2,4,7-trisulfosäure* besteht darin, daß man an Stelle des reinen 1,8-Dinitronaphthalins hier das durch Nitrieren von Naphthalin erhältliche technische Gemisch aus *1,5-* u. *1,8-Dinitronaphthalin* in der im Hauptpatent angegebenen Weise mit schwefligsauren Salzen behandelt und das nicht in Rk. getretene *1,5-Dinitronaphthalin* aus der Lsg. der gebildeten Aminonaphthalinsulfosäuren durch Filtration abtrennt.

Kl. 22a. **Nr. 221433** vom 2/3. 1909. [27/4. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der französ. Anmeldung vom 11/3. 1908 anerkannt.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Disazofarbstoffe.* Das Verf. besteht darin, daß man tetrazotierte *Aminobenzoylphenylendiamine* oder deren Homologe der allgemeinen Formel $R\begin{cases} NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ mit 2 Mol. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure*, *2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure*, *Aminoarylacidylaminonaphtholsulfosäuren*, *Aminophenyl-1,2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure*, bezw. *Aminophenylnaphththiazol-5-oxy-7-sulfosäure* oder mit 1 Mol. der genannten SS. und 1 Mol. einer beliebigen anderen Azokomponente kombiniert. Die Darst. der Aminobenzoylphenylendiamine, $NH_2 \cdot R \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man entweder m- oder p-Nitranilin, bezw. deren Homologen mit Nitrobenzoylchlorid kondensiert und die entstandenen Nitrobenzoylverbb. in bekannter Weise reduziert oder aber Monoacidyl-m- oder p-Phenylendiamin, bezw. deren Homologen mit Nitrobenzoylchlorid kondensiert, hierauf verseift und reduziert. — *m-Nitrobenzoyl-p-nitranilin*, gelblich gefärbtes Pulver (aus Nitrobenzol), F. 249°. — *m-Aminobenzoyl-p-phenylendiamin*, bräunliche Nädelchen (aus A.), F. 150°. — *p-Nitrobenzoyl-p-nitranilin*, blaßgelbes, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 266°. — *p-Aminobenzoyl-p-phenylendiamin*, bräunliche Nadeln (aus W.), F. 205°. — *m-Nitrobenzoyl-m-nitranilin*, bräunliche, feine Nädelchen (aus A.), F. 185°. — *m-Aminobenzoyl-m-phenylendiamin*, bräunliche, aus Lamellen bestehende Krystalldrusen (aus A.), F. 130°. — *p-Nitrobenzoyl-m-nitranilin*, gelbliche Nädelchen, F. 227°. — *p-Aminobenzoyl-m-phenylendiamin*, graues Pulver, F. 173°. — *m-Nitrobenzoyl-p-nitro-o-toluidin*, glänzende, nahezu weiße Blättchen (aus A.), F. 193°. — *m-Aminobenzoyl-m-toluylendiamin*, bräunliches, krystallinisches Pulver (aus Methylalkohol), F. 177°. — *p-Nitrobenzoyl-p-nitro-o-toluidin*, bräunlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 214°.

Schluß der Redaktion: den 25. April 1910.