Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II. **Nr. 11.** **15. September.**

Apparate.

Augustus H. Fiske, *Ein Apparat für die Extraktion von Flüssigkeiten mittels Äther* (Fig. 29) besteht aus einem Kochkolben *A*, der mit Ä. gefüllt ist. Wird der Ä. erhitzt, so verdampft er durch die kugelige Erweiterung *C* nach dem Kühler *B*, wird verdichtet, kommt nach *C* zurück und läuft von da nach der mit der zu extrahierenden Fl. gefüllten Vorlage *D* ab. Er wird bis auf den Grund von *D* geleitet und muß so durch die ganze Flüssigkeitsschicht wieder emporsteigen. Ist *D* mit Ä. angefüllt, so kann der Ä. in dem schiefen Rohr nach *A* ablaufen. Bei spezifisch schwereren Fil. muß das Rohr von *A* nach *C* länger werden, um dem Ä. im Verbindungsrohr *C D* mehr Druck zu geben. (Amer. Chem. Journ. **41**. 510—15. Juni. [19/3.] Cambridge. Mass.) LEIMBACH.

Francis G. Benedict, *Eine automatische Pipette für Ätznatronlösungen.* Die in Fig. 30 abgebildete automatische Pipette beruht auf dem Prinzip der Verdrängung durch den Kolben *E*. Senkt sich der Kolben, so wird automatisch der Zufluß aus dem Reservoir *D* geschlossen, so daß genau die gewünschte Menge Fl. verdrängt wird. Bei einem für das Abmessen von NaOH bestimmten App. müssen wegen der großen Viscosität der Lsg. weite Glasröhren benutzt, und als Ventil darf kein anderes Material verwendet werden, als Kautschuk. Auch die Verwendung von Kautschuk ist mit Unzuträglichkeiten verknüpft. Bei der aus der Abbildung ersichtlichen Art der Verwendung eines Quetschhahnes kann aber der Teil der Kautschukverbindung, der beim Verschließen zusammengepreßt wird und darum am meisten der Abnutzung ausgesetzt ist (*B*), ohne weitere Störung des App.

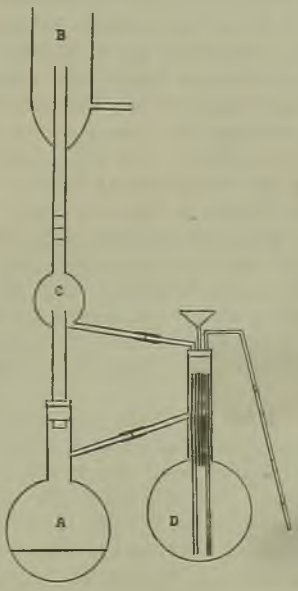


Fig. 29.

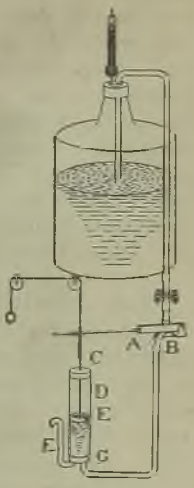


Fig. 30.

leicht ausgewechselt werden. Außerdem verringert ein V-förmiges Stück Kautschuk (*A*) die Beanspruchung von *B*. Die NaOH-Lsg. befindet sich in einer großen Korbflasche auf einem oberhalb des Ventils angebrachten Regal. Als Reservoir *D* verwendet Vf. einen einfachen Glühlichtzylinder. Dieser wird unten durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen *G* verschlossen. Durch die eine Bohrung des Stopfens wird das mit der Vorratsflasche verbindende Glasrohr eingeführt, durch die andere Bohrung ein doppelt gebogenes, als Ausfluß für die verdrängte Lauge dienendes Rohr *F*. Oben ist der Zylinder durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Bohrung sich ein kleines Stück Glas- oder Messingrohr befindet, das dem Eisendraht *C* als Führung dient. Der Eisendraht ist am oberen Ende einer kleinen Glasflasche befestigt, die den inneren Durchmesser des Glaszylinders lose ausfüllt. Diese Glasflasche ist zur Beschwerung mit Schrot gefüllt. An dem Regal befestigte Rollen erleichtern das Heben der beschwerten Flasche. Wird *E* gehoben, so wird gleichzeitig der Zufluß aus der Vorratsflasche geöffnet. Man hält dann in der Schwebe, bis das Reagens in *D* eine an *D* angebrachte Marke erreicht hat. Die automatische Pipette ist für genaues Abmessen von NaOH bei KJELDAHLschen Bestst. konstruiert worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 652—54. Juni. CARNEGIE Institution of Washington Nutrition Lab.) ALEXANDER.

Alfred Stock und **Hans Heynemann**, *Die Sonne als Wärmequelle bei chemischen Versuchen*. Vff. beschreiben an Hand einer Abbildung einen App., der es gestattet, die mittels Linse konz. Sonnenwärme im absoluten Vakuum auszunutzen. Einmal wird der durch Leitung verursachte Wärmeverlust im Vakuum auf ein Minimum beschränkt, so daß eine weit höhere Erhitzung erzielt werden kann als im gaserfüllten Raum; dann aber bleibt das h. Material auch vor der Einw. irgendwelcher Gase bewahrt. Andererseits lassen sich etwa von dem erhitzten Körper abgegebene Gase in völliger Reinheit zur weiteren Prüfung abpumpen. — Der App. besteht aus einer plankonvexen Linse von 40 cm Durchmesser und 50 cm Brennweite, die sich an einem Stativ nach allen Richtungen drehen läßt. Durch ein Gestänge mit der Linse fest verbunden ist ein 150 ccm fassender, dünnwandiger Rundkolben, der in einem Schliff ein Glasrohr trägt, an dessen oberem Ende ein für das Objekt bestimmtes Magnesiatiegelchen aufgesetzt ist. — Wird der Kolben evakuiert, so schm. — trotz der Geringwertigkeit der verwendeten Linse — krystallisiertes Si (F. 1450°) in wenigen Sekunden, desgl. Kupfer- u. Gußeisenstückchen; beim Erhitzen von Mn überzog sich der Kolben mit einem Metallspiegel. Im nicht evakuierten Kolben zeigte ein Thermoelement 675°, im evakuierten dagegen 1030°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2863—66. 24/7. [13/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Edmund Altenkirch, *Über den Nutzeffekt der Thermosäule*. Die früheren Definitionen des Nutzeffektes der Thermosäule (Lord RAYLEIGH, KOLLERT, H. HOFFMANN) sind nicht einwandfrei, weil der zweite thermodynamische Hauptsatz unberücksichtigt geblieben ist. Der Vf. leitet (für kleine Temperaturdifferenzen) eine angenähertere und eine exaktere Formel thermodynamisch ab; bei letzterer werden die „Abweichungen“ vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz in Betracht gezogen. Für geringere Thermokräfte wächst das Verhältnis der durch die Temperaturdifferenz erzeugten Energie zur verbrauchten Wärme mit dem Quadrat der Thermokraft; für größere Thermokräfte darf der PELTIER-Effekt nicht vernachlässigt werden. Für obiges Verhältnis kommt es nicht auf das elektrische Leitvermögen des Metalles an, sondern nur auf das Verhältnis von elektrischem u. Wärmeleitvermögen. Nutzeffekt der Thermosäule nennt der Vf. das Verhältnis der Nutzleistung zum Wärmeverbrauch; die Formel dafür wird abgeleitet. Der günstigste Widerstand

im äußeren Stromkreis wächst mit der Thermokraft und ist stets größer als der innere Widerstand. Die Thermosäule bleibt auch für relativ hohe Thermokräfte eine recht unvollkommene thermodynamische Maschine. Bei größeren Temperaturdifferenzen werden die Verhältnisse recht verwickelt, so daß man keine allgemeinen Bedingungen für den maximalen Nutzeffekt aufstellen kann. Die Änderung des Leitvermögens für Wärme und Elektrizität mit der Temp. ist von größtem Einfluß. Der THOMSONsche Effekt ist nicht mehr zu vernachlässigen. Der theoretisch erreichbare Nutzeffekt wird — namentlich bei höheren Temperaturen — praktisch bei weitem nicht erreicht, weil zuviel Wärme durch Strahlung, äußere und namentlich innere Leitung verloren geht. (Physikal. Ztschr. **10**. 560—68. 15/8. [9/7.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Moulin, *Über den wahrscheinlichsten Wert der Atomladung.* Die verschiedenen Methoden zur Best. von e werden besprochen und in bezug auf ihre Sicherheit miteinander verglichen. RUTHERFORD u. GEIGER fanden für e $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ (Best. von $2e$ der α-Partikel), PERRIN erhielt für e den Wert $4{,}1 \times 10^{-10}$ (Best. von N; BROWNsche Bewegung). Diese beiden Zahlen stimmen zwar der Größenordnung nach miteinander überein, unterscheiden sich aber um 13% voneinander. Kennt man N oder e und die Zahl der pro Sekunde von 1 g Ra emittierten α-Teilchen, so kann man mit ihrer Hilfe mehrere radioaktive Konstanten berechnen, zu denen man auch direkt gelangen kann; z. B. das Vol. des He, das 1 g Ra pro Tag im Gleichgewicht entwickelt, die Emanationsmenge, die im Gleichgewicht mit 1 g Ra steht, die Wärme, die 1 g Ra entwickelt, etc. Ein Vergleich der berechneten und der beobachteten Werte entscheidet bezüglich e zugunsten des PERRINschen Wertes. Die wahrscheinlichsten Werte für e und N sind also:

$$e = 4{,}1 \times 10^{-10} \text{ elektrost. E. und } N = 70{,}5 \cdot 10^{22}.$$

(Le Radium **6**. 164—65. Juni. [20/5.] Paris. Éc. de Ph. et de Ch. Lab. de Ph. gén.)

BUGGE.

Max Trautz, *Der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. III. Die physikalische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstante und ihre Zerlegung in thermische Größen und die Zeiteinheit bei verdünnten Lösungen.* Wie früher (S. 89) für Gase, so wird jetzt für verd. Lsgg., nur gestützt auf Thermodynamik, Massenwirkungsgesetz und Verteilungsgesetz, sowie zum Teil auf die NERNSTsche Deutung der Isochorenintegrationskonstante bei Gasen die Geschwindigkeitskonstante k' ermittelt als eine bekannte Funktion der Zeiteinheit, thermischer Daten der Komponenten (Bildungswärme der kondensierten Stoffe aus den Atomen beim absoluten Nullpunkt, Molarwärmen der kondensierten Stoffe, Volumen der gesättigten Lsg. der Stoffe im Lösungsmittel). Ebenso wurde die Gleichgewichtskonstante für Lsgg. bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit als eine teilweise Funktion des Lösungsmittels erkannt.

Unabhängig aber von dem Verteilungsgesetz und der NERNSTschen Deutung der Isochorenintegrationskonstanten wurde der Geschwindigkeitstemperaturkoeffizient als eine ähnliche nunmehr bekannte Funktion entwickelt. Als Ursachen für Umkehrpunkte in der Temperaturkurve des Geschwindigkeitskoeffizienten wurden mit steigender Temp. sinkende Molarwärmen von Lösungsmittel oder den Stoffen erkannt oder auch einander entgegenlaufende Löslichkeiten der Stoffe. Erstere Ursache liegt wahrscheinlich den Maxima bei der Esterverseifung zugrunde. Die Elimination des Lösungsmitteleinflusses konnte durchgeführt werden. Die Gültig-

keitsgrenze der Formeln (Gültigkeit der Gasgesetze und des Verteilungssatzes für alle Dämpfe, geringe gegenseitige Löslichkeit, Fehlen von Verdünnungswärmen) wurde streng festgelegt. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 93—104. 6/7. [6/4.] Freiburg i. Br. Physikal.-Chem. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

The Svedberg, *Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. Dritte Mitteilung.* (Vgl. S. 494.) Vf. teilt weitere Beobachtungen über die Beziehung zwischen *Absorption und Teilchengröße kolloider Goldlösungen* mit. Die *Farbstärke* steigt bei *Zusatz von Elektrolyten*, wie NaCl und $BaCl_2$, und bei Erwärmung, bleibt dagegen bei *Zusatz von Nichtelektrolyten*, wie Carbamid, unverändert. Es steht das jedenfalls im Zusammenhang mit der bekannten Wrkg. der Elektrolyte, die Goldteilchen zu größeren Aggregaten zusammenzuballen. Die Parallelität zwischen Vergrößerung der Teilchen u. Zunahme der Absorption zeigt sich ferner in der verschiedenen Wirksamkeit der Na- und Ba-Ionen auf die Farbstärke: Der großen koagulierenden Kraft des $Ba^{\cdot\cdot}$ entspricht eine sehr rasche und starke Erhöhung der Farbstärke.

Die Herst. von *Goldhydrosolen, deren Teilchengröße anscheinend sehr nahe an den Dimensionen des molekulardispersen Goldes* liegt, gelang durch Zusatz eines Schutzkolloides, des allbekannten Mittels zur Verhinderung der Koagulation kolloider Lsgg. Es wurde Goldchlorid bei verschiedenen Verdünnungen mit Hydrazinchlorhydrat (5 ccm $2 \cdot 10^{-200}$%ig. Lsg. auf 100 ccm Reaktionsgemisch) in Ggw. von $5 \cdot 10^{-200}$% Gelatine reduziert u. durch Verdünnen auf $5 \cdot 10^{-200}$%ig. Gelatine *lim k* bestimmt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der ersten Mitteilung (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 624; C. **1909**. I. 1135) zeigte, daß bei gegebener Reduktionsverdünnung die Farbstärke der gebildeten kolloiden Goldlsg. mit Zusatz von Schutzkolloid viel kleiner ist als in reinem W. Dies hat seinen Grund in einer verzögernden Einw. des Schutzkolloids auf die Kondensationswrkg. der reduzierten Goldmoleküle und nicht etwa in einer Verzögerung der Reduktionsgeschwindigkeit, wie noch besonders nachgewiesen wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 249—56. 23/7. [April.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

W. Stempell, *Über die Auflösung feinster organischer Strukturen durch Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht.* Aus Messungen der Dicke des Polfadens der Spore der in der Seidenraupe als gefürchteter Schmarotzer lebenden Nosema bombycis Nägeli durch Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht und aus einigen daran angeschlossenen Berechnungen der Dimensionen von Polfäden kleinerer verwandter Organismen, die den hypothetischen *Dimensionen der Moleküle* nahe kommen, ja fast diejenigen erreichen, welche LOBRY DE BRUYN für die l. Stärke angegeben hat (5 $\mu\mu$), ist zu schließen, daß ein einzelnes der Proteinmoleküle, aus welchen sich die Polfäden jedenfalls zusammensetzen, einen Durchmesser von höchstens 2,6 $\mu\mu$ haben kann. Das entspräche einem Molekulargewicht des Eiweißes = ca. 500000. Es ist aber anzunehmen, daß beide Zahlen in Wirklichkeit erheblich niedriger angesetzt werden müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 203—11. 23/7. [24/3.] Münster i. W. Zoolog. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

O. Lehmann, *Demonstrationen und Modelle zur Lehre von den flüssigen Krystallen.* Es werden Verss. beschrieben, die der Vf. anläßlich von Vorträgen zusammengestellt hat, um die Eigenschaften und Definition der gewöhnlichen u. der fl. Krystalle darzulegen. Daß der Begriff *Krystall* nicht den Begriff Homogenität involviert, zeigen Verss. mit Salmiak + Kupferchlorid u. Salmiak + Eisenchlorid, wo Parallelverwachsung und gegenseitige Orientierung von Molekülen verschiedenartiger Stoffe stattfindet. Die *Umwandlungen von Ammoniumnitrat* zeigen, daß die

Moleküle selbst geändert werden, nicht nur die Raumgitter. Die Krystallisationserscheinungen am Ammoniumoleat (+ etwas wss. A.) zeigen die Existenz einer besonderen *Gestaltungskraft*, die sich namentlich in der „spontanen Homöotropie" kund gibt. *Polymorphie* ist nicht einfach durch molekulare Umlagerung zu erklären.

Die *amorphen Körper* sind ein Gemisch der Moleküle verschiedener Modifikationen in einem durch Temp. und Druck bedingten Mengenverhältnis. Mit Ammoniumoleat ist auch die erzwungene Homöotropie und die Pseudoisotropie leicht zu zeigen. Vermutlich sind pseudoisotrope Massen keine einachsigen Krystalle, wie VORLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2033; C. **1908**. II. 191) annimmt. Die Verss. mit fl. Krystallen sind fast durchgängig aus früheren Publikationen des Vf. schon bekannt.

Die Eigenschaften der fl. Krystalle lassen sich am kürzesten folgendermaßen beschreiben. Die Krystalle verhalten sich wie Aggregate sich bewegender Moleküle, die aufeinander anziehende und richtende Kräfte ausüben, wie Eisenteilchen am Magneten. Aus ⌒-förmig gebogenen Magneten stellt der Vf. astatische Magnetsysteme her, die als Modelle für fl. Krystalle dienen sollen. (Physikal. Ztschr. **10**. 553—60. 15/8. [30/6.] Karlsruhe.) A. W. ROTH-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Die Bestimmung einer Capillaritätskonstanten.* Nach WHITTAKER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 21; C. **1908**. II. 1969) ist die Oberflächenenergie E einer Fl. der inneren Verdampfungswärme L und der absol. Temp. T proportional, also $E = K \cdot T \cdot L$. K hat für jede Fl. einen anderen Wert. Dem Vf. gelingt es, mit Hilfe der RAMSAY-EÖTVÖSschen Beziehungen und einiger vereinfachender Annahmen K als Funktion der kritischen Konstanten jeder Fl. zu entwickeln, und zwar ergibt sich $K = 0{,}557 \cdot \frac{m^{1/6} \cdot C_c^{2/3}}{T_c}$; m ist das Mol.-Gew., C_c die kritische D. und T_c die kritische Temp. Die Gleichung bestätigt sich für eine Reihe nicht assoziierter Fll. recht gut. (Philos. Magazine [6] **18**. 39—44. Juli. [20/3.] Cambridge.) SACKUR.

A. Occhialini, *Der Lichtbogen in seinem Anfangsstadium.* Ehe der Lichtbogen zwischen den beiden Elektroden entsteht, existiert ein Vorbereitungsstadium, in dem Korpuskeln von der negativen zur positiven Elektrode übergehen, bis genügend Ionen an beiden Elektroden entstanden sind. Bei der Unters. dieses Stadiums bedient sich der Vf. eines magnetischen Feldes, das hier ganz anders wirken muß als beim regelmäßigen Bogen, da zunächst nur Ionen von einem Vorzeichen vorhanden sind. Die Bewegung eines Ions in einem Gas unter dem Einfluß eines Magnetfeldes wird betrachtet und geschlossen, daß der Bogen im Vorbereitungsstadium gegen mäßige Magnetfelder unempfindlich sein muß. Mit einem fortwährend rasch unterbrochenen Bogen, der in einem Magnetfeld brennt, dessen Kraftlinien senkrecht zur Bogenachse stehen, kann der Vf. den Schluß stroboskopisch-photographisch bestätigen. Ähnliches haben BATTELLI und MAGRI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. 155) für das Vorbereitungsstadium des elektrischen Funkens gefunden. Sowohl der Vorläufer des Funkens („scintilla pilota") wie das Vorstadium des Bogens kommen durch einen Prozeß zustande, bei dem positive Ionen im Spiel sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 589—95. 5/6.* Pisa. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Occhialini, *Bau des Lichtbogens.* In der Mitte besteht der Bogen aus gleichen Mengen positiver und negativer Ionen, bei der Anode überwiegen die negativen Zentren, bei der Kathode die positiven. Die Korpuskeln stammen größten-

teils von der Kathode, die positiven Ionen werden zum Teil durch Dissoziation längs des Lichtweges erzeugt, zum Teil stammen sie auch von der rotglühenden Anode; doch ist letzteres durch besondere Versuchsanordnungen zu verhindern. Ordnet man die Elektroden zueinander senkrecht an und bewegt die eine, plattenförmig gestaltete, so haftet der Bogen bei der Bewegung der Platte an einer Stelle, ganz gleich, welche Elektrode die positive ist. Dieses Haften des Bogens an den Elektroden zeigt, daß beide Kohlen Ladungen aussenden. Die Kontraktibilität und die Kohäsion des Bogens folgt aus seiner Konstitution: er ist ein System von geladenen Zentren, die sich in entgegengesetztem Sinne bewegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 672—77. 20/6.* Pisa. Phys. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

Jean Billiter, *Über das absolute Potential der Kalomelelektrode. Zur Abwehr.* Eine scharfe Entgegnung auf die Veröffentlichung Palmaers (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 129; C. **1907**. II. 121), wobei sich Vf. auf die Bestätigung seiner Versuchsergebnisse (vgl. l. c.) durch Freundlich und Mäkelt (Ztschr. f. Elektrochem. **15** 161; C. **1909**. I. 1220) stützt. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 201—2. 23/7. [8/5.].)
Leimbach.

Max Wien, *Über die Dämpfung von Kondensatorschwingungen.* III. *Leidener Flaschen, Öl- und Preßgaskondensatoren.* IV. *Schwingungen bei hohen Funkenpotentialen.* Aus der vorwiegend rein physikalischen Arbeit sei folgendes hervorgehoben: Bei höheren Spannungen sind Leidener Flaschen für präzise Messungen unbrauchbar. An ihrer Stelle hat man Kondensatoren mit scharf getrocknetem Paraffinöl und mit Preßluft benutzt. Nur die Preßgaskondensatoren sind einwandfrei. Um eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 40 000 Volt zu erzielen, muß der Druck bei einem Abstand der Belegungen von 3 mm 15—20 Atmosphären betragen. Es werden mehrere konzentrische Messingzylinder in einer Stahlröhre von ca. 1 m Länge, 62 mm lichter Weite und 15 mm Wandstärke untergebracht (Kapazität ca. $1{,}7 \times 10^{-3}$ Mikrofarad). Die Durchschlagsfestigkeit steigt bis zu ca. 10 Atmosphären etwa linear mit dem Druck an, später langsamer. Kohlensäure ist der Luft aus technischen Gründen vorzuziehen. Der Energieverlust ist äußerst gering; die dadurch bewirkte Zunahme des Dekrementes ist bis zum Durchschlagen von der Spannung unabhängig. Dasselbe gilt für Kondensatoren, die mit ganz trockenem und gut gereinigtem Paraffinöl beschickt sind. Das Öl muß an einer guten Wasserstrahlpumpe längere Zeit sieden (DEK. ca. 2,1). Die Durchschlagsfestigkeit beträgt nur ca. 30 000 Volt. Duchschlagen der Funken verdirbt das Öl gründlich.

Der zweite Teil der Arbeit hat nur physikalisches Interesse. (Ann. d. Physik [4] **29**. 679—714. 6/7. [9/5.] Danzig-Langfuhr. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)
W. A. Roth-Greifswald.

W. F. Zorn, *Über die Abhängigkeit der Dämpfung von Kondensatorkreisen von Gestalt und Material der Elektroden, sowie von dem Dielektrikum in der Funkenstrecke.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Der Vf. arbeitet mit Zinkkondensatoren (Platten oder Zylindern), die Petroleum enthalten. Dämpfungsmessungen ergeben, daß die Dämpfung zunimmt, wenn das Entladungspotential sinkt. Die Dämpfung ist vom Elektrodenmaterial abhängig. Zwischen Ag, Cu, Al und Fe sind die Unterschiede klein, zwischen Cd und Zn einerseits und den anderen Metallen andererseits bestehen deutliche Unterschiede. Die Erklärung dürfte die sein, daß der Spannungsabfall im Funken, der der Funkendämpfung proportional ist, vom Elektrodenmaterial abhängt. Variiert man die Gase und ihren Druck in der Funkenstrecke, so ist das höhere Entladungspotential von einer kleineren Dämpfung begleitet. Die Reihenfolge der Gase nach abnehmendem Entladungspotential ist SO_2, Cl_2, O_2,

Luft, N_2, H_2. Das Entladungspotential steigt mit dem Druck. In *Schwefeldioxyd* ist die Dämpfung sehr gering. Verwendet man das Gas in Preßgaskondensatoren, so dürfte man den Wert noch weiter erniedrigen können.

Die Gase mit einer kleinen mittleren Weglänge scheinen ein hohes Funkenpotential, eine hohe Durchschlagsfestigkeit und kleine Dämpfung aufzuweisen. Im höchsten Vakuum, wo das Entladungspotential hoch, und die Funkenlänge klein ist, ist die Dämpfung noch kleiner. — Die gefundenen Resultate gelten zunächst nur für kleine Wellen. (Physikal. Ztschr. **10**. 547—49. 15/8. [22/7.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

H. W. Foote und **N. A. Martin**, *Über den molekularen Zustand von Salzen, welche in einem geschmolzenen Salze gelöst sind. II. Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in geschmolzenem Mercurichlorid.* In einem früheren Artikel (Foote und Levy, Amer. Chem. Journ. **37**. 449; C. **1907**. II. 10) ist gezeigt worden, daß ein in einem geschmolzenen Salz gel. Salz stark dissoziiert sein kann, obwohl sein Mol.-Gew., wie es durch die Gefrierpunktsmethode bestimmt worden ist, normal ist, vorausgesetzt, daß das als Lösungsmittel in Betracht kommende Salz ebenfalls weitgehend dissoziiert ist. Anders liegt der Fall, wenn das lösende Salz ein Nichtleiter ist und darum undissoziiert. In diesem Falle können die Ionen eines Salzes, wie Natriumchlorid, das gel. und dissoziiert ist, die Dissoziation des Lösungsmittels nicht zurückdrängen und, wenn das gel. Salz völlig dissoziiert wäre, müßte die Gefrierpunktserniedrigung zweimal so groß sein, als wenn es nicht dissoziiert wäre. Der Fall wäre ähnlich dem, wo ein Salz in W. gel. wird.

Es hat Beckmann (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 175; C. **1907**. II. 1223) bei der Best. der Mol.-Geww. von *Alkalichloriden und Mercuro- und Cuprochlorid in geschmolzenem Mercurichlorid* mittels der Gefrierpunktserniedrigung gefunden, daß die gefundenen Mol.-Geww. mit den berechneten sehr gut übereinstimmen mit Ausnahme bei Cuprochlorid, wo die gefundenen Werte zwischen den Werten für CuCl u. Cu_3Cl_3 liegen. Vff. haben demgegenüber beobachtet, daß geschmolzenes Mercurichlorid ein sehr schlechter Leiter ist, daß aber seine Leitfähigkeit sehr erhöht wird durch Zusatz kleiner Mengen Alkalichlorid. Dieser scheinbare Widerspruch fand seine Erklärung durch die Annahme, daß sich zuerst aus 2 Mol. Alkalichlorid mit 1 Mol. $HgCl_2$ ein komplexes Salz bildet, das nun erst dissoziiert:

$$2MCl + HgCl_2 \longrightarrow M_2HgCl_4 \longrightarrow M^+ + MHgCl_4^-.$$

Die Richtigkeit dieser Annahme, vor allem der Zerfall des komplexen Salzes im angegebenen Sinne, ist um so wahrscheinlicher, als die Chloride zweiwertiger Elemente sich fast gar nicht in geschmolzenem Mercurichlorid lösten, mit Ausnahme des Cuprichlorids, das aber die Leitfähigkeit des Mercurichlorids nicht bemerkbar änderte. Wenn die Leitfähigkeiten des *Natrium-*, *Kalium-*, *Caesium-* und *Ammoniumchlorids* in geschmolzenem Mercurichlorid, wie sie in der Kurventafel (Fig. 31) dargestellt sind, ein leichtes Anwachsen mit der Konzentration zeigen, so erklärt

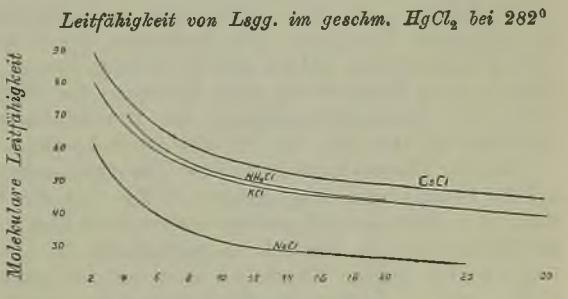


Fig. 31.

sich das mit der B. wachsender Mengen einiger anderer komplexer Salze in Lsg., wie eines Salzes M_3HgCl_5, das dissoziiert in $M^+ + M^+ + MHgCl_5^=$.

Daß *Mercurochlorid* nichtleitende und *Cuprochlorid* gutleitende Lsgg. liefern, erklärt sich in Übereinstimmung mit den Befunden BECKMANNs damit, daß Doppelmoleküle, wie sie das Mercurochlorid durchgängig und das Cuprochlorid teilweise bildet, keine komplexen Moleküle mit dem Lösungsmittel entstehen lassen, wohl aber die einfachen Moleküle, wie sie der andere Teil des Cuprochlorids bildet. (Amer. Chem. Journ. **41**. 451—57. Juni. [April.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) LEIMBACH.

R. Schmidt und **Harry C. Jones**, *Leitfähigkeit und Viscosität in gemischten Lösungsmitteln mit Glycerin.* Die Unters. wurde mit Lsgg. von *Lithiumbromid, Kobaltchlorid und Kaliumjodid in Glycerin, Wasser, Äthyl- und Methylalkohol* und in Gemischen dieser durchgeführt und gab folgende Resultate: Glycerin bildet mit W. oder mit Methyl- oder Äthylalkohol binäre Mischungen, deren Eigenschaften nicht additiv sind. Die Leitfähigkeitskurven der drei Elektrolyte in diesen Mischungen ebenso wie die Fluiditätskurven gehorchen in keinem Falle dem Gesetz des arithmetischen Mittels. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lsgg. in reinem Glycerin sind sehr groß und beinahe identisch mit den Temperaturkoeffizienten der Fluidität. Glycerin ähnelt als dissoziierendes Mittel dem W. mehr als die Alkohole. Die Leitfähigkeit wächst mit der Fluidität, aber nicht proportional. (Amer. Chem. Journ. **42**. 37—95. Juli. [Mai.] Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ. Physical Chem. Lab.) LEIMBACH.

Friedrich Körber, *Über den Einfluß des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen.* Es werden die Widerstände einer Reihe binärer Elektrolyte untersucht, die in einwertige Ionen zerfallen, u. von *Zinksulfat* in verschiedenen Konzentrationen unter Drucken von 1—3000 kg/qcm. Die *Chloride, Bromide und Jodide von Kalium und Natrium*, sowie *Natriumacetat* wurden in einer 0,01-n. Lsg. untersucht, bei HCl, NaCl, KCl, und $Zn(SO_4)$ wurden die Widerstandsänderungen außerdem bei verschiedenen Konzentrationen, von der 0,001-n. Lsg. an bis zur gesättigten Lsg. bestimmt. Bei einigen verd. Lsgg. wurden Isothermen für verschiedene Tempp. zwischen 0 und 100° aufgenommen. Die Ergebnisse der Unters. sind in 21 Tabellen u. Kurventafeln niedergelegt und werden in der Hauptsache wie folgt zusammengefaßt: der das Leitvermögen verbessernde Einfluß des Druckes nimmt mit steigender Temp. ab. Die Isothermen der Widerstandsänderungen für eine verd. Chlorkaliumlsg. nähern sich für höhere Tempp. der Druckachse u. schneiden dieselbe unter Beibehaltung eines Minimums des Widerstandes für jede Temp. bis 100°. Der Temperaturkoeffizient des Druckeinflusses hat für Chlorkalium ein Maximum bei etwa 30°, von 50—100° ist er konstant.

Die für Chlornatrium gefundene Übereinstimmung zwischen dem Druckeinfluß auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und die Viscosität des Lösungsmittels findet sich nicht bei den anderen untersuchten Elektrolyten. Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung ist demnach ein wechselnder für die verschieden Ionen. In verd. Lsgg. starker, binärer Elektrolyte setzt sich der Druckeinfluß auf die Ionenreibung additiv aus den Änderungen der Reibung der einzelnen Ionen zusammen. Ionen mit größerem Atomgewicht zeigen im allgemeinen eine kleinere Reibungsverminderung durch den Druck als Ionen mit kleinerem Atomgewicht; die Kalium- und Natriumionen machen von dieser Regel eine Ausnahme. Entsprechend dem Gesetz, das KOHLRAUSCH für die Temperaturkoeffizienten der Ionenreibung bei steigender Temp. gefunden hatte, ergab sich für höhere Tempp. eine Annäherung der Iso-

thermen des Druckeinflusses auf die Ionenreibung für die verschiedenen Elektrolyte; doch macht das Wasserstoffion hiervon eine Ausnahme.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen starker Elektrolyte ist bis zu mäßigen Konzentrationen nicht nur bei 500 Atm., wie schon RÖNTGEN gezeigt hatte, sondern auch bei höheren Drucken im wesentlichen unabhängig von der Konzentration; mit zunehmender Konzentration sinkt er zu kleineren Werten der Leitfähigkeitsänderung. Von den Verdünnungen $v = 100$ an nimmt der Druckeinfluß auf das Leitvermögen infolge des Hervortretens des Druckeinflusses auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers zu. Es bestätigt sich mit genügender Genauigkeit, daß der Ausdruck $\frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$, in dem λ' das Leitvermögen des Verdünnungswassers bedeutet, den Zuwachs des Druckeinflusses auf das Leitvermögen infolge des Druckeinflusses auf das Verdünnungswasser gibt. Die für Zinksulfat bestimmten Isobaren der Druckänderungen der Leitfähigkeit und Abhängigkeit von der Konzentration haben, wie schon RÖNTGEN für 500 Atmosphären gefunden hatte, ein ausgesprochenes Maximum, und zwar für alle Drucke bei der gleichen Konzentration. Die aus den Leitfähigkeitsisothermen für Natriumchlorid, Natriumacetat, Salzsäure u. Essigsäure für 20 u. 40° gefundenen Werte für die Wrkg. des Druckeinflusses auf die Dissoziation der Essigsäure stimmen für 20° befriedigend mit den nach der Formel PLANCKs für die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten vom Druck berechneten Werten überein. Mit steigender Temperatur zeigen sie aber im Gegensatz zu den berechneten Werten eine Zunahme des Druckeinflusses auf die Dissoziation. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 212—48. 23/7. [14/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) LEIMBACH.

J. H. Jeans, *Die Bewegung der Elektronen in festen Körpern.* Teil II. *Strahlung aller Wellenlängen in einer vollkommen reflektierenden Hülle. Natürliche Strahlung. Abhängigkeit der natürlichen Strahlung vom Kräftegesetz.* (Forts. von S. 496.) Der Vf. diskutiert die in der Überschrift genannten Probleme. Der Gedankengang und die Ergebnisse lassen sich im Referat nicht angeben. Hervorzuheben ist nur, daß die STEFANschen und die WIENschen Gesetze nur als Annäherungen gelten können. (Philos. Magazine [6] **18**. 209—26. Juli. [28/4.].) SACKUR.

Augusto Righi, *Über die Grenzwerte des Magnetfeldes, zwischen denen sich die magnetischen Strahlen bilden.* Die magnetischen Strahlen, die in einem Entladungsrohr, das sich im Magnetfeld befindet, von der Kathode ausgehen, scheinen von einer bestimmten Feldstärke an plötzlich aufzutreten; öfters aber ist das Eintreten nicht abrupt, und bei größeren Feldstärken verschwinden sie wieder. Die Werte der betreffenden Feldstärken hängen von vielen Variablen ab. Der Vf. experimentiert mit einem langen zylindrischen Rohr, dessen Anode sich in einem seitlichen Rohr befindet, dessen kleine, scheibenförmige Al-Kathode von einem etwas längeren Glasrohr umgeben ist, das sich achsial im Zylinder befindet. Mit steigender Feldstärke steigt die Potentialdifferenz an den Elektroden, beim Eintreten der magnetischen Strahlen steigt sie plötzlich viel stärker an, während dem Verschwinden der Strahlen eine Verkleinerung der Potentialdifferenz entspricht. Mit größerer Stromintensität steigen die beiden kritischen Werte der Feldstärke an; da der Anstieg des ersten Wertes größer ist als der des zweiten, wird das Intervall, in dem die magnetischen Strahlen auftreten, mit steigender Feldstärke immer kleiner. Bei noch größeren Stromstärken wird das Verschwinden der magnetischen Strahlen so allmählich, daß sich kein Grenzwert angeben läßt. Ein Erhöhen des Gasdruckes nähert die Grenzwerte der Feldstärken ähnlich wie ein Steigern der Stromstärke. Bei niederen Drucken ist das Auftreten der Strahlen ein mehr allmähliches. Man

arbeitet am besten mit kleinen Kathoden, da die Grenzwerte der Feldstärken auch beim Vergrößern der Kathode näher aneinanderrücken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 555—62. 5/6.*) W. A. Roth-Greifswald.

Augusto Righi, *Über die „virtuelle Anode" eines Entladungsrohrs im Magnetfeld.* Benutzt man eine Entladungsröhre, wie sie im vorstehenden Ref. beschrieben ist, und bringt seitlich einen Magnet an, so wird die rötliche Lichtsäule, die die Fortsetzung der von der Kathode ausgehenden Strahlen bildet, deformiert, als ob seitlich in dem langen Rohr eine Anode läge, von der das rote Licht ausginge. Diese virtuelle Anode wird nach der Theorie des Vfs. von positiven Ionen gebildet, die sich an jener Stelle ansammeln (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **27**. 333; C. **1909**. I. 1846). Diese periodische Ansammlung bestätigt der Vf. durch eine Anzahl in das Rohr eingeführter Sonden, die über mehrere 1000 Megohm zu einem geerdeten Galvanometer führte. Auch kann man eine einzige, magnetisch das Rohr entlang zu bewegende Sonde verwenden. Beim Einschalten des Magnetfeldes steigt der Strom in dem Sondenstromkreis, erreicht beim Verstärken des Feldes sehr rasch ein Maximum, um bei weiterem Steigern rasch wieder abzunehmen. Das Maximum wird erst bei einem um so stärkeren Magnetfeld erreicht, je weiter die Sonde von der Kathode entfernt ist. Alle Verss. stützen die Theorie des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 653—56. 20/6.*) W. A. Roth-Greifswald.

L. Tieri, *Wirkung des ultravioletten Lichts auf die Entladungsentfernung in Luft.* Je nach der Entfernung der Elektroden kann die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Entladung erleichtern oder hemmen. Die hemmende Wrkg. ist bisher noch unerklärt. Der Vf. benutzt gut polierte Zinkkugeln als Elektroden. Beleuchtet man die Kathode bei größerem Elektrodenabstand mit ultraviolettem Licht, so verschwindet das von der Anode ausgehende Lichtwölkchen (fiocco), das den Funken begleitet. Als Stromquelle wird bald ein Induktorium, bald eine Holtzsche Elektrisiermaschine benutzt. Die anodische Ausströmung befördert die Funkenbildung; da sie durch das ultraviolette Licht verhindert wird, ist die hemmende Wrkg., die also eine sekundäre Erscheinung ist, erklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 683—87. 20/6.*) W. A. Roth-Greifswald.

Robert Luther und **George Shannon Forbes**, *Eine quantitative Untersuchung der photochemischen Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure.* Die Rk. zwischen Chinin und Chromsäure wird in monochromatischem Licht untersucht. Die Beschreibung des hierfür besonders konstruierten App. und die besonderen Vorsichtsmaßregeln müssen im Original nachgelesen werden. Die photochemische Rk. ist die Differenz zwischen der Gesamtrk. und der Rk. im Dunkeln. Die Gesamtwrkg. zweier Strahlen ist additiv. Es werden die Anteile jedes Strahles, welche durch das Lichtfilter gehen, und welche vom Chinin u. der Chromsäure absorbiert werden, bei jedem Experiment berechnet. Die Geschwindigkeit der Lichtrk. ist proportional der Menge Licht von gegebener Wellenlänge, welche vom Chinin allein absorbiert wird, außer wenn die Konzentration der Chromsäure sehr gering ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Lichtrk. in zwei Stufen verläuft. Für die Geschwindigkeit der Rk., wie sie erzeugt wird, wenn eine bekannte Menge einfallenden Lichtes von verschiedener Wellenlänge auf eine Mischung von Chinin und Chromsäure fällt, werden Formeln abgeleitet. Die photochemische Wirksamkeit einer gegebenen Menge absoluter Lichtenergie nimmt ab, in dem Maße als man sich der Wellenlänge maximaler Absorption nähert. Die relative Wrkg. zweier Strahlen von verschiedener Wellenlänge hängt vollständig von der Dicke der Schicht

ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 770—83. Juli 1909. [9/4. 1909. Experim. Teil Frühjahr 1907.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

L. R. Ingersoll, *Magnetische Drehung in kathodisch zerstäubten Eisenfilms.* Die vorliegende Unters. befaßt sich mit der Drehung, die das vom Eisen durchgelassene wie das reflektierte Licht im Magnetfelde erfährt, und ihre Abhängigkeit von der Dicke der Eisenschicht und den optischen Konstanten des umgebenden Mediums. Zur Messung der Strahlungsintensität diente das Bolometer, das in dem Spektralbezirk von der D-Linie bis 2,2 μ eine Genauigkeit von 1% ermöglichte. Die Dispersion der magnetischen Drehung ist für verschieden dicke Films von reinem Eisen, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt wurden, die gleiche; bei 1,5 μ wird ein Maximum der Drehung erreicht, das über $1^3/_8$ mal so groß ist wie die Drehung für Na-Licht. Mit steigender Dicke nimmt die Drehung zu; bei einer gewissen Dicke jedoch hört im reflektierten Licht diese Drehungszunahme auf. Bei teilweise oxydierten Films besteht diese Gleichartigkeit der Dispersionskurven für durchgelassenes und reflektiertes Licht nicht; bei ihnen ist das Maximum der Drehung schon bei kürzeren Wellen erreicht und fällt mit wachsender Wellenlänge rasch ab. Die Drehung im reflektierten Licht (Kerreffekt) ist dem Brechungsindex des umgebenden Mediums nahezu proportional, was in Übereinstimmung mit der Theorie von VOIGT steht. (Philos. Magazine [6] **18**. 74—102. Juli 1909. [31/10. 1908.] Physical Lab. Univ. of Wisconsin.) SACKUR.

Charles A. Sadler, *Umwandlungen von X-Strahlen.* Wenn ein primäres Röntgenstrahlenbündel auf irgend einen Stoff auffällt, so entstehen *Sekundär*strahlen. Ist das At.-Gew. des Sekundärstrahles kleiner als 40, so ähnelt die Sekundärstrahlung in jeder Beziehung der Primärstrahlung. Elemente von höherem At.-Gew. senden eine für jedes Element charakteristische Strahlung aus, die vollständig homogen und vom Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen unabhängig ist (vgl. BARKLA und SADLER, Philos. Magazine [6] **16**. 550; C. **1908**. II. 1561). Zur näheren Erforschung dieser Erscheinung wurde die tertiäre Strahlung untersucht, die von diesen homogenen Strahlen in verschiedenen Substanzen erzeugt wurde. Es ergab sich, daß nur solche Sekundärstrahlen eine Tertiärstrahlung erzeugen, welche ein größeres Durchdringungsvermögen besitzen als die (tertiäre) Strahlung des getroffenen Körpers. Je größer der Unterschied im Durchdringungsvermögen ist, um so größer ist zunächst die Intensität der Tertiärstrahlung; doch erreicht sie bald ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Diese Erscheinungen der Tertiärstrahlung erklären auch die Absorptionsverhältnisse der Sekundärstrahlen, die von BARKLA und SADLER beobachtet wurden. (Philos. Magazine [6] **18**. 107—32. Juli. [24/3.] GEORGE HOLT Physics Lab. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

E. Lagrange, *Elektrisches Meßverfahren für radioaktive Strahlungen.* Die Methoden, die Radioaktivität zu messen, werden kurz durchgesprochen. Der Vf. hat eine neue Meßmethode mit beschränktem Anwendungsbereich ausgearbeitet. Ein konstanter, geerdeter Kondensator, dessen eine Belegung die radioaktive Substanz trägt, ist mit einem WULFschen Elektrometer u. einem variablen, geeichten Kondensator verbunden. Beim WULFschen *Elektrometer* verschließt der Vf. die obere Öffnung, durch welche die Aufladestange hindurchgeht, mit einem Bernsteindeckel u. macht dadurch den Verlust durch die Ionisation der Luft minimal; ähnlich geht er beim GERDIENschen *Zylinderkondensator* vor, den er außerdem mit einer Feineinstellung versieht. Die gesamte Apparatur befindet sich in einem geerdeten Metallkasten, aus dem nur das Mikroskopokular u. die Mikrometertrommel des variablen Kondensators herausragen. Durch Verringerung der Kapazität wird

der Ausschlag des Elektrometers konstant gehalten. Bei dem Messen des Isolationsverlustes und nach dem Einbringen der radioaktiven Substanz wird in derselben Weise vorgegangen, indem das System (etwa durch eine KRÜGERsche Mikrobatterie) zum gleichen Potential aufgeladen und die gleiche Zeit beobachtet wird. Die Differenz der beiden Kondensatorverschiebungen ergibt mit dem Potential und der Beobachtungszeit direkt den Strom in absolutem Maß. (Physikal. Ztschr. **10**. 543 bis 547. 15/8. [28/6.] Brüssel. Lab. SOLVAY.) W. A. ROTH-Greifswald.

Mario Tenani, *Über die magnetische Zerlegung der Spektrallinien.* Die von W. VOIGT vorausgesagte Asymmetrie der seitlichen Komponenten eines Tripletts gegenüber der mittleren wird besprochen. Damit hängt die Erscheinung zusammen, daß die Seitenlinien eines normalen Tripletts und die Komponenten der longitudinalen Verdopplung bei gleichem magnetischen Feld verschieden stark verschoben sind. Die Erscheinung folgt aus den Formeln von VOIGT, aber nicht aus der LORENTZschen Theorie. Folgt eine ausführliche, mathematische Diskussion. Der Vf. experimentiert (s. nachsteh. Ref.) mit den Tripletts der zweiten Nebenserie der Erdalkalimetallspektren, die, wie näher dargelegt wird, besonders günstige Objekte sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 595—601. 5/6.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Mario Tenani, *Über das magneto-optische Verhalten der Linie b_4 des Magnesiums.* Vgl. das vorsteh. Ref. Die Linie, deren Verdopplungen gemessen werden, hat die Wellenlänge 5167,41 Angström. Zur Analyse des von den Magnesiumelektroden ausgehenden Funkenlichtes dient ein ROWLANDsches Gitter. Der Elektromagnet, in dem sich die Funkenstrecke befindet, hat im einen Teil eine Längsbohrung. Das Licht, das senkrecht u. das parallel zu den Kraftlinien ausgesendet wird, wird durch Prismen und Linsen direkt untereinander auf dieselbe Vertikalebene gerichtet; beide Lichtstärken werden gleich gemacht; das Magnetfeld wird bei einer Messung auf konstanter Stärke gehalten. Die Differenz zwischen den beiden Verdopplungen längs des Feldes und senkrecht dazu ist unabhängig von den Feldstärken, die zwischen 15200 und 18600 Gauß liegen, $0{,}122 \times 10^{-8}$ cm. Die Feldstärken liegen einander zu nahe, als daß mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die gesetzmäßige Abhängigkeit von der Feldstärke gefunden werden könnte. Die Asymmetrie des Tripletts wird weit kleiner gefunden, als die Theorie fordert. Der Wert von $\frac{e}{m}$ ist für diese Strahlen anomal, oder $\frac{e}{m}$ hat für diese Strahlen eine andere Bedeutung, als die gewöhnliche Theorie ihnen zuschreibt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 677—83. 20/6.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. A. Douglas Rudge, *Der Versuch mit dem porösen Pfropfen.* Wenn ein Gas durch eine so enge Öffnung strömt, daß seine kinetische Energie nahezu Null ist, so kann entweder eine Temperatursteigerung oder -verminderung eintreten. Für diesen JOULE-THOMSONschen Effekt liegen nur relativ wenig Bestst. vor. Der Vf. hat daher Verss. mit *Kohlendioxyd* nach folgender Methode angestellt: Das verflüssigte Gas war in einer kleinen Kugel eingeschlossen, wie sie zur Herst. von künstlichem Selterswasser in den Handel gebracht wird. Diese Kugel befand sich in einem geeigneten elektrisch heizbaren Calorimeter. Wurde in die Kugel eine feine Öffnung gebohrt, so entwich das Gas unter konstantem Druck, und im Calorimeter trat eine Abkühlung auf, die sich aus der Verdampfungswärme und dem JOULE-THOMSONschen Effekt zusammensetzte. Aus einer ersten bei ca. 20° angestellten Versuchsreihe ließ sich berechnen, daß sich das Kohlendioxyd während des Ausströmens um 1,894° pro Atm.-Druckverminderung abkühlt; die Gesamtdruckdifferenz

betrug 57 Atm. Eine zweite Versuchsreihe wurde oberhalb der kritischen Temp. zwischen 36 und 40° angestellt. Hierbei ergab sich eine Abkühlung von etwa 1°. Zu ungefähr demselben Werte führte eine Versuchsreihe, bei der die Temp. des Calorimeters durch Zuführung elektrischer Energie während des Ausströmens konstant auf 34° gehalten wurde. Obwohl die Versuchsanordnung möglicherweise keine sehr große Genauigkeit gewährleistet, ist die Veröffentlichung wohl nicht ohne Interesse. (Philos. Magazine [6] **18**. 159—68. Juli. University College. Bloemfontein.) SACKUR.

S. F. Acree, *Katalytische Studien. Über die Bildung von Estern aus Amiden und Alkoholen. (10. Mitteilung: Über Katalyse.)* (Vgl. Amer. Chem. Journ. **28**. 370; **37**. 71. 410; **38**. 258. 489. 746; **39**. 145. 226. 300; Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1755; C. **1908**. I. 628; **1909**. I. 255.) Unter Benutzung der vorhandenen Literatur sucht Vf. seine Ansicht zu begründen, daß die Katalyse durch Salze oder andere neutrale Substanzen nicht so sehr herrührt von einem Wechsel in der Dissoziationskonstante des W. als vielmehr von einer Anzahl anderer noch wichtigerer Faktoren. Die Gesichtspunkte, die EULER u. STIEGLITZ aufgestellt haben, sind nicht in Übereinstimmung mit den Tatsachen, und die Salzkatalyse ist ein sehr verwickeltes Phänomen, verursacht durch eine Kombination von Wrkgg., von denen die durch EULER angenommenen Änderungen nur den geringeren Teil darstellen. (Amer. Chem. Journ. **41**. 457—83. Juni. [8/5.] Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Mario Tenani, *Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit der Dämpfe von Stickstoffdioxyd.* Ein Glasrohr ist unten durch eine Quarzplatte verschlossen und enthält isoliert eine mit einem Elektroskop verbundene Platinplatte, die mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Die Entladung der Plattenscheibe, wenn sich Luft und wenn sich Stickstoffdioxyd im Rohr befindet, und das Pt positiv oder negativ aufgeladen ist, wird gemessen. Die Anwesenheit des Stickstoffdioxyds erleichtert die Entladung bei positiver und erschwert sie bei negativer Aufladung. Das Gas scheint das Licht zu absorbieren und läßt es nicht bis zum Pt gelangen; nur die durch die Absorption erzeugten Ionen bewirken die Entladung. Die größere Geschwindigkeit der negativen Ionen erklärt die entgegengesetzte Wrkg. bei verschiedenen Zeichen der Ladung. Ersetzt man die Quarzplatte am Boden des Rohres durch Glas, so bleibt bei Ggw. oder Abwesenheit des Stickstoffdioxyds jede Wirkung aus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 16—18. 4/7.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Abbott und **W. C. Bray**, *Die Ionisationsbeziehungen von Ortho- und Pyrophosphorsäure und ihren Natriumsalzen.* Es werden Methoden zur Herst. und Analyse reiner Lsgg. von *Ortho- und Pyrophosphorsäure* und ihren *Natrium- und Ammoniumsalzen* beschrieben und die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen der Natriumsalze und der SS. mitgeteilt. Unter Zugrundelegung der Tatsache, daß sich beim Schütteln einer wss. Lsg. von Ammoniak mit Chlf. das Ammoniak zwischen den beiden Lösungsmitteln verteilt, wird der Grad der Hydrolyse der Ammoniumsalze bestimmt. Aus den Hydrolysedaten werden unter der Annahme völliger Dissoziation vorläufige Werte der Ionisationskonstanten der aufeinander folgenden Wasserstoffatome der Ortho- und Pyrophosphorsäure berechnet und dann korrigiert, entsprechend einfach ionisierten Substanzen in Lsgg., unter Voraussetzung der empirischen Regeln, welche die Ionisation von Salzen allein und in Mischungen

beherrschen. Die so erhaltenen Schlußwerte sind in folgender Tabelle mit denen einiger anderer SS. zum Vergleich zusammengestellt:

Ionisationskonstanten bei 18°.

Orthophosphorsäureion	H_2PO_4'	+ H·	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
„	HPO_4''	+ H·	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$
„	PO_4'''	+ H·	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
Pyrophosphorsäureion	$H_3P_2O_7'$	+ H·	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
„	$H_2P_2O_7''$	+ H·	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
„	HP_2O_7'''	+ H·	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$
„	P_2O_7''''	+ H·	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$
Chlorwasserstoffsäureion	Cl'	+ H·	$6 \cdot 10^{-1}$
Schwefelsäureion	SO_4''	+ H·	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$
Essigsäureion	$C_2H_3O_2'$	+ H·	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäureion	HCO_3'	+ H·	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
Hydrocarbonation	CO_3''	+ H·	$6{,}0 \cdot 10^{-11}$
Hydrosulfition	HS'	+ H·	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$
Hydrosulfidion	S''	+ H·	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
Borsäureion	H_2BO_3'	+ H·	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$

Orthophosphorsäure verhält sich mit seinem ersten H-Äquivalent wie eine ziemlich starke S., mit seinem zweiten H-Atom wie eine schwache S. zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure und mit seinem dritten H-Atom wie eine bemerkenswert schwache S. zwischen den Säureradikalen HCO_3' und HS'. Diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit den Neutralisationswärmen u. mit dem wohlbekannten Verhalten der SS. gegen Indicatoren: Für ein Äquivalent H muß mit Methylorange titriert werden, für zwei mit Phenolphthalein, für das dritte H-Äquivalent benutzt man nach Salm Trinitrobenzol. Pyrophosphorsäure verhält sich ähnlich. Mit seinem ersten H-Atom ist es eine starke S, obwohl nicht so stark wie HCl oder HNO_3. Das Trihydropyrophosphation $H_3P_2O_7'$ ist eine etwas schwächere S. und seine Ionisationskonstante beinahe identisch mit der der Orthophosphorsäure von derselben Ionenkonzentration. Das Dihydropyrophosphation $H_2P_2O_7''$ ist eine schwache S. von beinahe derselben Stärke wie das Dihydrophosphation H_2PO_4', während das Monohydropyrophosphation HP_2O_7''' noch schwächer ist, aber keineswegs so schwach wie das Monohydrophosphation HPO_4''. Auch diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Pyrophosphorsäure gegen Indicatoren: zwei Wasserstoffäquivalente können mit Methylorange titriert werden, dagegen wird der Endpunkt der Titration des dritten H-Äquivalents bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator unscharf durch die Dissoziation des vierten H-Atoms. Der Beziehung dieser Verhältnisse zu der Struktur der Pyrophosphorsäure suchen Vf. durch Aufstellen nachfolgender Formel Ausdruck zu geben: $\begin{matrix}(1)\,HO \\ (4)\,HO\end{matrix}PO-O-PO\begin{matrix}OH\,(2) \\ OH\,(3)\end{matrix}$.

Die Ionisationskonstanten wurden dann benutzt zur Korrektur der Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Salze mit Berücksichtigung der Hydrolyse u. H-Ionendissoziation, als Beziehung aber zwischen der Leitfähigkeit der verschiedenen Ionen und ihrer Wertigkeit ergibt sich ihre Proportionalität. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 729—63. Juli. [April.] Boston. Res. Lab. of Physical Chem. of the Mass. Inst. of Technology.)

Leimbach.

G. A. Abbott, *Der Grad der Hydratation von Pyrophosphorsäure in wässeriger Lösung.* Es wird der Grad der Hydratation von Pyrophosphorsäure in wss. Lsg. bestimmt durch Messungen der Änderung in der Leitfähigkeit einer 0,05- u. einer

0,0125-n. Lsg. bei 75 und 100°. Der jeweilige Stand der Rk. wurde berechnet: 1. unter der Annahme, daß der Grad der Hydratation proportional ist der H-Ionenkonzentration und der Konzentration der Phosphorsäure, welche hydriert wird, und 2. unter der Annahme, daß der Hydratationsgrad von der H-Ionenkonzentration unabhängig ist und nur durch die Phosphorsäurekonzentration bestimmt wird. Es zeigt sich nun, daß die Rk. nahezu proportional der Konzentration der gesamten gegenwärtigen Pyrophosphorsäure (oder der $H_3P_3O_7$-Ionenkonzentration, welche dieser wieder ziemlich proportional ist) verläuft, und daß sie fortschreitet mit der Konzentration der H-Ionen, aber keineswegs soweit, wie es die Proportionalität erforderte. Der Grad, bis zu dem die Rk. immer gerade gekommen ist, läßt sich am besten an den Zeiten messen, welche für eine gewisse Säuremenge nötig ist, um unter den verschiedenen Bedingungen hydriert zu werden. Die folgende Tabelle enthält die angenäherten Werte hierfür:

Konzentration	0,0125-n. 75°			0,05-n. 75°			0,05-n. 100°		
% hydriert	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Zeit in in Minuten	88	220	470	52	135	290	5	12,5	27.

Da der jeweilige Stand der Rk. diesen Zeiten gleicher Hydrierung umgekehrt proportional ist, so folgt, daß die Rk. bei 100° zehnmal so rasch verläuft als bei 75°. Nach der Grundregel, die angenähert für fast alle Rkk. gilt, wonach gleiche Temperaturinkremente gleiche Vielfache des Reaktionsbetrages verursachen, kann dann geschlossen werden, daß bei 25° und 0° die Rk. $10{,}6^{-2}$ und $10{,}6^{-5}$ mal so rasch verliefe als bei 75°, und daß demnach die Zeit, die notwendig ist, um 25% zu hydrieren in einer 0,05-n. Lsg. bei 25° ungefähr 100 Stdn., bei 0° 1030 Stdn. beträgt und noch größer in verdünnteren Lsgg. wäre. Aus demselben Grund entspräche eine Temperaturerhöhung um je 10° einer Reaktionssteigerung um das 2,57-fache. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 763—70. Juli. [April.] Boston. Res. Lab. of Physical Chem. of the Mass. Inst. of Technology.) LEIMBACH.

Alfred Stock, **Willy Böttcher** und **Walter Lenger**, *Über Darstellung und Eigenschaften des festen Phosphorwasserstoffs $P_{12}H_6$*. Die in der Literatur empfohlenen Methoden zur Gewinnung von festem, gelbem Phosphorwasserstoff ergeben bei geringen Ausbeuten meist unreines Produkt. Vff. modifizierten das älteste (THÉNARD), auch von SCHENCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 990; C. **1903**. I. 1070) benutzte Verf., welches darin besteht, daß man selbstentzündlichen, *gasförmigen Phosphorwasserstoff* in konz. HCl leitet. Das Phosphorwasserstoffgas bereitet man besten dadurch, daß man Phosphorcalcium (von KÖNIGSWARTER & EBELL) in Stücken in erwärmtes W. fallen läßt; reines Calciumphosphid (aus Ca und P) ist für diesen Zweck nicht tauglich. Beim Einleiten in HCl ergibt sich ein rötlichgelbes bis rotes Prod., das nach der Analyse zu wenig Wasserstoff enthält. Benutzt man jedoch die Beobachtung THÉNARDS, daß poröse Substanzen den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff unter Abscheidung von $P_{12}H_6$ zers., und verwendet als poröses Material entwässertes, granuliertes $CaCl_2$, das man durch Auflösen in verd. HCl vom entstandenen $P_{12}H_6$ trennen kann, so gelangt man zu reineren Prodd. in besserer Ausbeute.

Der zur Darst. dienende App. ist im Original abgebildet; das entwickelte Gas passiert der Reihe nach einen kurzen Rückflußkühler, drei hintereinander geschaltete, mit $CaCl_2$ beschickte Glasrohre von je 45 cm Länge und 25 mm Weite und schließlich eine Waschflasche mit konz. HCl. — Zu Beginn füllt man den App. mit CO_2. Für die Verarbeitung von 1 kg Phosphorcalcium sind etwa 6 Stdn. erforderlich. Bei der Berührung mit dem $CaCl_2$ scheidet der selbstentzündliche Phosphor-

wasserstoff sofort rein gelbes $P_{12}H_6$ ab; erst wenn in der Waschflasche größere Mengen der gelben Substanz sich zeigen, unterbricht man den Vers. Der Inhalt der Rohre wird (unter Abschluß von direktem Sonnenlicht) in kleinen Portionen in k., verd. HCl geschüttet; das ungelöst bleibende, gelbe Prod. wird wiederholt mit k. W., dann mit A. u. schließlich mit Ä. ausgewaschen u. zentrifugiert.

Man erhält auf diese Weise ein lockeres, rein gelbes Pulver, das im Vakuumexsiccator getrocknet und in einem Gefäß aus braunem Glas im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt wird. Frisch dargestellt, ist der gelbe Phosphorwasserstoff ein kanariengelbes, geruchloses, auf Lackmuspapier neutral reagierendes, amorphes Pulver; er reagiert nach kurzem Aufbewahren an der Luft sauer und riecht nach Phosphin; zers. sich im Licht schnell; ist aber im Dunkeln über H_2SO_4 oder P_2O_5 fast unverändert haltbar; entzündet sich, auf eine 200° h. Unterlage gebracht; erhitzt man schnell im absoluten Vakuum, so verflüchtigen sich kleine Mengen unverändert. Im zugeschmolzenen Rohr den Sonnenstrahlen ausgesetzt, färbt sich die Substanz in einigen Tagen rot und entwickelt große Mengen Gas, die sich beim Öffnen des Rohrs entzünden. Außer fl. Phosphorwasserstoff und geschm. P ließen sich keine Lösungsmittel auffinden. Nach der Schwebemethode (Chlf. + Bromoform) ermittelte man $D.^{19}$ 1,83. — Physiologische Wrkgg. (ABDERHALDEN) übt $P_{12}H_6$ nur dadurch aus, daß er allmählich Phosphin abspaltet. — Aus 1 kg Phosphorcalcium gewinnt man etwa 8 g $P_{12}H_6$ (frühere Ausbeute ca. 3 g). Das Trocknen der Substanz wird am besten im Eisschrank vorgenommen, da bei Zimmertemp. leicht plötzliche teilweise Zers. eintritt, indem sich einzelne Partien unter Entw. von PH_3 rot färben und zusammensintern (Umwandlung in den orange gefärbten Phosphorwasserstoff? Vgl. das folgende Ref.). — An Hand einer Figur beschreiben Vff. die Ausführung der Analyse, die im evakuierten Rohr mit Hilfe erhitzter Cu-Spiralen ausgeführt wird; man ermittelt dabei die Menge des entwickelten Wasserstoffs. Die Methode kann als sehr genau gelten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2839—47. 24/7. [13/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Alfred Stock, Willy Böttcher und **Walter Lenger**, *Ein neuer, fester Phosphorwasserstoff, P_9H_2.* (Vgl. AMAT, Ann. Chim. et Phys. [6] **24**. 361; C. **91**. I. 51.) Erhitzt man den *gelben Phosphorwasserstoff* $P_{12}H_6$ langsam im Vakuum der Quecksilberluftpumpe, so beginnt bei 60° schwache Gasentw., die bei 90° stärker wird. Gleichzeitig geht die gelbe Farbe des $P_{12}H_6$ erst in Orange und bei höherer Temp. in Zinnoberrot und Dunkelrot über. Bei 300° entweicht kaum noch Gas; von ca. 360° an destilliert Phosphor, und es hinterbleibt ein geringer, auch bei 500° nicht flüchtiger Rückstand. Das entwichene Gas besteht größtenteils aus PH_3, der Rest ist H_2. — Ausgehend von der Beobachtung, daß bei 200° die Gasentw. fast ganz aufhört, um erst bei ca. 260° wieder einzusetzen, erhitzte man bei einer besonderen Versuchsreihe auf 200, bezw. 175° bis zum Aufhören der Gasentw. und bestimmte das entwichene PH_3 als solches oder als H_2. Das PH_3 erwies sich als ganz rein, so daß diese Methode ein Mittel bietet, um schnell kleine Mengen vollständig reines, nicht selbstentzündliches *Phosphin* darzustellen; die Mengen entwickelten Gases deuteten auf einen Rückstand konstanter Zus. hin; besondere Analysen führten für diesen zu der Formel P_9H_{12}.

Offenbar bildet der Rückstand einen neuen, einheitlichen, festen Phosphorwasserstoff; denn die Zus. des Körpers ist die gleiche, auch wenn man die Temp. bei der Darst. innerhalb weiter Grenzen variiert. Ferner ist das Verhältnis von P zu H ein einfaches stöchiometrisches, und schließlich bildet sich das Prod. auch aus dem gelben Phosphorwasserstoff und fl. NH_3 (vgl. das folgende Referat). — Der neue Phosphorwasserstoff P_9H_2 (Bruttoformel; eine Molekulargewichtsbest. ließ

sich nicht ausführen) ist intensiv orange gefärbt; $D.^{16}$ 1,95 (Schwebemethode in Bromoform-Xylol); unl. — Die einfachste Gleichung für die Entstehung ist:

$$5P_{12}H_6 = 6P_9H_2 + 6PH_3.$$

Der Vorgang ist nicht ohne weiteres umkehrbar, denn fl. Phosphin wirkt nicht auf P_9H_2 ein. — Zur raschen Gewinnung von P_9H_2 erhitzt man $P_{12}H_6$ in einem zunächst vollständig evakuierten Gefäß allmählich auf 175° und hält diese Temp. 1—2 Stdn. konstant; allenfalls läßt sich die Darst., statt im Vakuum, auch im CO_2-Strom ausführen. Bei langsam gesteigerter Temp. bildet das P_9H_2 ein lockeres Pulver. Erhitzt man dagegen schnell, so schm. der $P_{12}H_6$ unter Zers. und Aufblähen, wird aber schnell wieder fest, und der P_9H_2 behält die blasige Struktur. — Frisch dargestelltes $P_{12}H_6$ erleidet gelegentlich spontan dieselbe Zers. (vgl. das vorst. Referat).

Bei Ausschluß von Wasserdampf hält sich P_9H_2 unverändert; an der Luft findet langsam Gewichtszunahme statt, indem unter B. von Phosphin und Phosphorsäuren saure Rk. auftritt. Kaltes W. oder verd. SS. greifen den Körper bei kürzerer Einw. nicht merklich an; starke HNO_3 oxydiert unter Feuererscheinung. Wss. Alkalien färben in der Kälte dunkel und lösen in der Siedehitze unter PH_3-Entw.; die Substanz bildet auch mit alkoh. Alkalien in der Wärme Lsgg. Wss. NH_3 bräunt nur schwach; wasserfreies, fl. NH_3 löst dagegen ohne PH_3-Entw. mit größter Leichtigkeit (vgl. das folgende Referat). — Wird der rote Phosphorwasserstoff im Vakuum allmählich über seine Entstehungstemp. erhitzt, so gibt er wachsende Gasmengen ab, besonders lebhaft zwischen 260 und 300°. Das Gas besteht aus viel Phosphin und wenig H_2. Durch etwa 24-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 340—360° gelangt man schließlich zu fast reinem Phosphor, der neben sehr wenig H_2 nur noch die glühbeständigen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthält. Die Analyse lieferte 1,3% Rückstand, 0,04% H_2, 98,3% P. Dieser *rote Phosphor* gleicht in Aussehen und Verhalten dem Handelsprod., auch in der D. ($D.^{17}$ 2,14 gegenüber ca. 2,16); er wird, wie dieser, weder durch wss. oder alkoh. Laugen, noch durch wss. oder fl. NH_3 verändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2847—53. 24/7. [13/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Alfred Stock, Willy Böttcher und Walter Lenger, *Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf die beiden festen Phosphorwasserstoffe.* Vgl. die Unters. der Rk. zwischen fl. NH_3 und farblosem Phosphor (STOCK, JOHANNSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1602; C. **1908**. II. 12). Bringt man den *festen, gelben Phosphorwasserstoff*, $P_{12}H_6$, im Filtrierrohr bei Zimmertemp. mit wasserfreiem, fl. NH_3 zusammen, so löst er sich ohne Rückstand mit roter Farbe auf; die Lsg. ist durchsichtig, anfangs etwa wie $^1/_{20}$-n. Jodlsg, nach einigen Tagen hellgelbrot. Beim Öffnen des Rohres entweicht mit dem NH_3 *Phosphin*, und es hinterbleibt eine schwarze Substanz, die außer 95% Phosphor N u. H enthält; sie spaltet beim Erhitzen im Vakuum oder beim Kochen mit verd. SS. NH_3 ab und geht dabei in einen orangeroten Körper über. — Der zur quantitativen Unters. dieser Rk. dienende App. ist im Original abgebildet. Das Reaktionsgefäß wird durch technisches, fl. NH_3 gekühlt. Schon bei $-40°$ löst sich das $P_{12}H_6$ im fl. NH_3; das dabei entweichende Gas wird in einem Meßrohr aufgefangen, das Quecksilber und darüber 2 ccm 50%ig. H_2SO_4 enthält. Letztere absorbiert das NH_3, und im Rohr sammelt sich reines Phosphin. 1 Vol. 50%ig. H_2SO_4 löst 0,05 Vol. PH_3; 1 Vol. W. von 17° 0,26 Vol. PH_3.

Als Mittel aus mehreren Verss. ergaben sich 0,98% abgespaltenes PH_3. Offenbar liegen hier dieselben Verhältnisse vor, wie bei der im vorstehenden Referat beschriebenen Darst. des P_9H_2 durch Erhitzen von $P_{12}H_6$ im Vakuum; die ent-

wickelte PH_3-Menge ist die gleiche. Es lag somit nahe, anzunehmen, daß die Rk. über P_9H_2 als Zwischenprod. verläuft; in der Tat löst sich P_9H_2 in fl. NH_3 unter ganz geringer Gasabgabe, und die klare, rote Lsg. hinterläßt beim Eindunsten die schwarze Substanz. Letztere leitet sich also nicht unmittelbar vom gelben Phosphorwasserstoff, $P_{12}H_6$, sondern vom orangeroten P_9H_2 ab. Sie bildet amorphe, glänzende Krusten, die dem bloßen Auge rein schwarz erscheinen, an dünnen Stellen aber (u. M.), je nach der Dicke, braunes, rotes und gelbes Licht durchlassen; beim Zerreiben erhält man ein sammetschwarzes Pulver. Die Rk. ist schwach alkalisch; in fl. NH_3 erfolgt sofort Lsg. zu einer roten Fl. Vermutlich handelt es sich hier um eine kolloidale Lsg., und der schwarze Körper ist ein reversibles Kolloid. — Gleich nach der Darst. beträgt sein N-Gehalt bis gegen 8%; nach 24-stünd. Aufbewahren im Exsiccator über H_2SO_4 (Gewichtskonstanz) schwankt der N-Gehalt zwischen 2 und $5^1/_2$%.

Der *feste, orangerote Phosphorwasserstoff*, P_9H_2, ist eine schwache S., die mit NH_3 schwarze Salze bildet; nach ihrem NH_3-Gehalt entsprechen die gewichtskonstant gemachten Salze etwa den Formeln:

$$P_9H_2 \cdot NH_3 \ (4{,}70\%\ N), \text{ bezw. } (P_9H_2)_2NH_3 \ (2{,}42\%\ N).$$

Erhitzt man diese Präparate im Vakuum, so beginnen sie bei ca. 90° Gas zu entwickeln; bis 200° entweicht fast ausschließlich NH_3; der Rückstand ist nach dem Abkühlen orangerot gefärbt und besteht im wesentlichen aus P_9H_2. — Eine ganz ähnliche Spaltung erfährt die schwarze Verb., wenn man sie mit verd. HCl erwärmt; es resultiert wieder P_9H_2, während NH_4Cl in Lsg. geht. Bestimmt man das NH_3 des letzteren quantitativ, so findet man allen N, der in dem dunklen Salz enthalten war, während beim Erhitzen ein Teil im Rückstand als Phosphorstickstoff, P_3N_5, bleibt. — Vff. machen ausführliche Angaben über den Gang der auf diesen Beobachtungen sich aufbauenden Analyse. — Der bei 12-stünd. Erhitzen des schwarzen Salzes mit verd. HCl auf dem Wasserbade erhaltene Phosphorwasserstoff, P_9H_2, gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem auf anderem Wege gewonnenen Prod., ist aber, wie die Analyse zeigt, nicht ganz so rein. — Es ist möglich, daß die bei der Rk. zwischen farblosem P und fl. NH_3 auftretenden schwarzen Körper ihre Färbung den NH_4-Salzen des P_9H_2 verdanken. Analog dem Verhalten der Lsg. von P in fl. NH_3, entfärbt sich auch die rote Lsg. von P_9H_2 in NH_3 in der Wärme unter Abscheidung eines schwarzen Körpers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2853—63. 24/7. [13/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Émile Henriot und **G. Vavon**, *Über die Radioaktivität der Kaliumsalze.* (Vgl. C. **1909**. I. 1742.) Um einen etwaigen radioaktiven Stoff aus *Kaliumsalzen* abscheiden, wurden folgende Methoden angewendet: 1. fraktionierte Krystallisation des Chlorids; 2. wiederholte Fällung des Chlorids in konz. Lsg. mittels gasförmigen HCl; 3. wiederholte Fällungen von $BaSO_4$ in einer Lsg. von K_2SO_4. Die Anfangs- und Endprodd. der fraktionierten Behandlung zeigten, miteinander verglichen, nur minimale Differenzen. Es folgt daraus, daß die *Aktivität* der *Kaliumsalze* auf das Element Kalium selbst zurückzuführen ist, nicht auf eine unbekannte Verunreinigung.

Ferner wurde untersucht, ob die vom K. ausgehenden *Strahlen* sich in bezug auf Ablenkbarkeit ebenso wie die β-Strahlen verhalten. Die Versuchsanordnung ist im Original einzusehen. Das Ergebnis bestätigt vollständig die Auffassung der K-Strahlen als *β-Strahlen.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 30—32. [5/8.*].)

Bugge.

Hans Hof, *Beitrag zur Kenntnis der Magnesiumoxychloride.* Das vom Vf. durch Elektrolyse von konz. Magnesiumchloridlösung erhaltene Oxychlorid $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot$

$14H_2O$ (vgl. Chem.-Ztg. **32**. 993; C. **1908**. II. 1702), gibt an k. W. sein Cl nicht völlig ab, ohne daß jedoch ein Oxychlorid vom Typus $MgCl_2 \cdot 9MgO$ eine Grenze bilden würde (vgl. Bender, Liebigs Ann. **159**. 341); erst durch längeres Kochen mit W. wird der Verb. das gesamte $MgCl_2$ entzogen. Über H_2SO_4 verliert die lufttrockene Verb. 3 Mol. H_2O, bei 180° 8 Mol. unter B. des *Oxychlorids* $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 6H_2O$. — Durch Anteigen frisch gebrannter Magnesia mit konz. $MgCl_2$-Lsg. und Entfernen des überschüssigen $MgCl_2$ mittels absol. A., mit dem die Substanz zur Vermeidung einer Zers. nicht zu lange in Berührung bleiben darf, entsteht ein *Oxychlorid* $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 13H_2O$, das bei 180° in die *Verb.* $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 5H_2O$ übergeht.

Teigt man konz. $MgCl_2$-Lauge mit überschüssiger, frisch gebrannter Magnesia an u. schickt durch die fest gewordene, fein gepulverte M. tagelang einen Kohlensäurestrom, so ergibt sich nach Abzug der der festgestellten Menge CO_2 äquivalenten Menge MgO nicht, wie von Bender angegeben, ein Oxychlorid $MgCl_2 \cdot 5MgO$, sondern ein Verhältnis $MgCl_2 : MgO = 1 : 4{,}4$; durch die lange fortgesetzte Einw. der feuchten CO_2 ist also die Magnesia des Oxychlorids nicht unberührt geblieben. Auf dieser, wenn auch äußerst langsam, zersetzenden Einw. der Luftkohlensäure beruht auch die beschränkte Haltbarbeit der Oxychloridsteine. — Durch Einleiten von CO_2 in die Kathodenlauge wird die B. des Oxychlorids bei der Elektrolyse von $MgCl_2$-Lsg. nicht verhindert.

Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die von Krause (Liebigs Ann. **165**. 38) aufgestellte Formel $MgCl_2 \cdot 10MgO \cdot 18H_2O$ für das den Oxychloridsteinen zugrunde liegende Oxychlorid keine Gültigkeit haben kann, daß vielmehr in dem Erhärtungsprod. aus frisch gebrannter Magnesia u. konz. $MgCl_2$-Lauge das auch beim Stehenlassen einer ammoniakal. $MgCl_2$-Lsg. beobachtete Oxychlorid $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 13H_2O$ vorliegt. (Chem.-Ztg. **33**. 693—94. 26/6. Wansleben am See, Lab. d. Kaliwerks Vereinigte Ernsthall.) Höhn.

R. W. Forsyth, *Der Einfluß der Temperatur auf die Entstehungsgeschwindigkeit von Uranium X.* Bekanntlich müßte die Temp. der Erde höher sein, als sie wirklich ist, falls die Verteilung des *Radiums* im Erdinnern die gleiche wäre wie auf der Erdkruste. Andererseits könnte man vielleicht annehmen, daß die Entstehungsgeschwindigkeit des *Uranium X* u. daher auch des Radiums bei der hohen Temp. des Erdinnern geringer ist als bei gewöhnlicher Temp. Der Vf. hat zur Entscheidung dieser Frage folgenden Vers. angestellt: Uraniumnitrat wurde nach der Methode von Crookes (Proc. Royal Soc. London **66**. 409; C. **1900**. II. 364) von Uran X befreit. Das Präparat wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine dauernd auf 1000° erhitzt wurde. Beide Präparate wurden an verschiedenen aufeinander folgenden Tagen auf ihre β-Strahlen untersucht. Die Aktivitätszunahme war bei beiden die gleiche; mithin wird die Entstehungsgeschwindigkeit des Uranium X durch Temp.-Erhöhung auf 1000° nicht merklich beeinflußt. (Philos. Magazine [6] **18**. 207—9. Juli. Lab. von Prof. Strutt.) Sackur.

Georg Baborovský und **Gottlieb Kužma**, *Studien über das sogenannte elektrolytische Superoxyd des Silbers.* Auf Grund ihrer Verss. kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß sich in Lsgg. von $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 an der Pt-Anode als höheres Oxyd des Silbers eine *Verb.* Ag_3O_4 bildet. Für diese Ansicht sprechen auch die Zugehörigkeit des Ag zur 8. Gruppe des periodischen Systems und die Analogie mit dem Typus der Oxyde R_3O_4, sowie auch krystallographische Gründe. Existiert aber tatsächlich eine Verb. Ag_7NO_{11}, wie man nach den Verss. von Mulder (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 91; C. **99**. I. 16) u. Sulc (Ztschr. f. anorg. Ch. **24**. 305;

C. **1900**. II. 422) angenommen hat, so ist Ag_3O_4 die Grundform. In der Verb. Ag_7NO_{11} sind 5 Atome aktiver Sauerstoff und 1 Mol. gebundenes NO_3.

Ihre *vorläufige Mitteilung: „Über das sogenannte Silbersuperoxyd"* (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 196; C. **1908**. I. 1763) nehmen Vff. als infolge eines Irrtums entstellt zurück. (Ztschr. f physik. Ch. **67**. 48—63. 6/7. [20/3.].) LEIMBACH.

Johanna Maas und **J. Sand**, *Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns* (vergl. ROSENHEIM, S. 504). Die Vff. haben zuerst auf das Ausbleiben der Isomorphie bei dem K- u. NH_4-Salz hingewiesen, gerade, weil diese Nichtisomorphie für die Angabe der Vff. spricht, wonach beiden Salzen eine verschiedene Zus. zukommt. Bezüglich der Krystallform und Winkel kamen C. BLASS u. STEINMETZ zu fast genau denselben Resultaten (Angaben von STEINMETZ vgl. im Original). Wäre die von beiden festgestellte krystallographische Verschiedenheit durch die Verschiedenheit der Kationen K u. NH_4 bedingt, so könnte man mit hoher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß sie sich auch bei den vollkommen analog zusammengesetzten Essigsäureverbb. des K- u. des NH_4-Salzes wiederfinde. Dies ist aber nicht der Fall, die beiden Salze $Mo(SCN)_6K_3 \cdot H_2O \cdot CH_3CO_2H$ u. $Mo(SCN)_6(NH_4)_3 \cdot H_2O \cdot CH_3CO_2H$ sind nach STEINMETZ vollkommen isomorph (rhombisch pyramidal). Ein sehr großer Unterschied ist noch vorhanden in den Gewichtsverlusten beim Trocknen beider Salze. Das K-Salz verliert nach etwa 10-stündigem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 4 Mol. H_2O und wird gewichtskonstant, das NH_4-Salz dagegen nach 10—15 Stunden nur 3 Mol. und bleibt auch nach weiteren 24 Stunden konstant. Danach unterscheiden sich das Hydrat des K-Salzes u. das des NH_4-Salzes in der Zahl der leicht abspaltbaren Krystallwassermoleküle. So finden die krystallographischen Unterschiede ihre einfache Erklärung. Die Auffassung der verschiedenen Zus. beider Salze erscheint daher nach wie vor vollkommen berechtigt. Das entsprechende Chromhexarhodanatokaliumsalzhydrat kann nur zur Entscheidung der Fragen herangezogen werden, wenn die Gewichtsverluste im Vakuum bei ihm und dem NH_4-Salz angegeben werden. — Die Methode der Best. von Rhodan mußte von ROSENHEIM nicht bei Chromirhodaniden kontrolliert werden, wo sie versagt, sondern bei Molybdänrhodaniden. Die auffällige Verschiedenheit im Verhalten der beiden ist darauf zurückzuführen, daß sich dreiwertiges Cr im Gegensatz zu Mo in salpetersaurer Lsg. nicht oxydiert. Das Filtrat von Rhodansilber aus dem Molybdänsalz zeigte bei Prüfung auf Schwefelsäure niemals Spuren davon, während der Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat des Rhodansilbers aus dem Chromisalz nicht verwunderlich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2642—46. 24/7. [30/6.] Bonn und Berlin.) BLOCH.

E. Pannain, *Über die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Metalllegierungen, die mechanischen und thermischen Wirkungen ausgesetzt werden. I. Das spezifische Gewicht.* Der Vf. untersucht Münzlegierungen (Bronze mit ca. 4% Sn und Münzsilber mit 83,5% Ag, 16,5% Cu), deren Konstitutionsänderungen bei der Behandlung in der Münze früher (S. 239) beschrieben sind. Während die geschmolzene Bronzelegierung eine $D.^{16}$ von 8,76965 hat, steigt die D. bei allen Manipulationen an, bis sie schließlich nach der Prägung 8,94623 erreicht. Den weitaus größten Einfluß hat das erste Walzen nach dem ersten Erhitzen (+0,16818), während die Prägung die D. nur um 0,00006 erhöht. Beim Münzsilber steigt die D^{18}. von 9,99932 auf 10,21636; das erste Walzen erhöht die D. um 0,20038. Die Messungen werden mit der hydrostatischen Wage ausgeführt, wobei Stücke von 100 g verwendet werden. Das Erhitzen gibt den Legierungen die ursprüngliche Streckbarkeit wieder, ohne die durch das Walzen hervorgebrachte Kompaktheit

herabzudrücken. Derartige Untersuchungen über ganze Serien von Legierungen wären sehr erwünscht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 700—1. 20/6.*).
W. A. Roth-Greifswald.

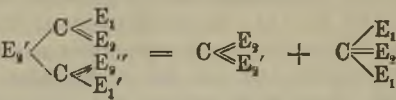
Organische Chemie.

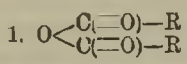
M. Kutscherow, *Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe durch Cadmium-, Zink- und Magnesiumsalze.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1540; **17**. 13.) Vf. erweitert ältere Verss. über die Möglichkeit der Hydratation von KW-stoffen der Acetylenreihe mit Hilfe von Quecksilbersalzen als Katalysator u. wendet jetzt Cd-, Zn- u. Mg-Salze an (Acetate, Chloride, Bromide). — 10%ig. Lsgg. dieser Salze wurden mit Acetylen in Druckflaschen einige Stdn. lang auf 100° erwärmt. Im Reaktionsprod. konnte *Acetaldehyd* (auch Crotonaldehyd?) nachgewiesen werden, mit Ausnahme bei Anwendung von Magnesiumsalzen, die überhaupt nicht einzuwirken schienen. — Isopropylacetylen konnte bei 150° quantitativ bei Ggw. von $CdCl_2$ oder $ZnCl_2$ im Laufe einiger Stdn. in *Propylmethylketon*, Kp. 94°, übergeführt werden. — Vf. hält diese Rkk. für rein katalytische ohne Annahme von metallorganischen Zwischenprodd. Eher könnte die Hydrolyse der Salze eine Rolle spielen. Die Wrkg. der Metalle scheint mit dem Atomgewicht zu steigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2759—62. 24/7. [Juni.] Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Forstinstituts.) Fröhlich.

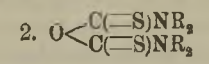
Robert Robertson, *Die Zersetzung von Nitroglycerin.* Vf. hat die Zers. des Nitroglycerins unter Ausschaltung der durch die flüchtigen Zersetzungsprodd. ausgeübten katalytischen Beschleunigung studiert. Die sich aus der Flüchtigkeit des Nitroglycerins und der Explosionsgefahr ergebenden Schwierigkeiten wurden durch Konstruktion eines besonderen, im Original abgebildeten App. behoben. Die Zers. wurde im Kohlensäurestrom durchgeführt; das entstehende NO_2 wurde nach der spektroskopischen Methode von Robertson u. Napper (Journ. Chem. Soc. London **89**. 761; C. **1907**. II. 94) bestimmt, ferner wurden nach Überleiten der Zersetzungsgase über h. Kupfer- und Kupferoxydasbest der N volumetrisch bestimmt. Das Nitroglycerin wurde in Aceton gel., mit der Lsg. Glaswolle getränkt u. das Aceton verdampft. — Die bei 90—135° durchgeführten Zersetzungsverss. ergaben folgende Resultate: In dem angewandten App. verläuft die Zers. des Nitroglycerins ebenso gleichmäßig wie die einer stabilen Schießbaumwolle bei kontinuierlicher Entfernung der flüchtigen Zersetzungsprodd. Bei der Zers. von 0,5° Nitroglycerin (125°) enthält die abgeleitete CO_2 (1000 ccm pro Stunde) während 16 aufeinander folgender Viertelstunden Stickstoffperoxyd in folgenden Konzentrationen: 0,04; 0,07; 0,09; 0,11; 0,11; 0,12; 0,12; 0,12; 0,13; 0,13; 0,12; 0,12; 0,12; 0,12; 0,12; 0,12. Der Stickstoff entweicht aus dem Nitroglycerin, im Gegensatz zur Schießbaumwolle, ausschließlich in Form von *Stickstoffperoxyd*. Der Zersetzungsgrad ist eine Funktion der Temp. und verdoppelt sich von 95—125° für je 5°. Nitroglycerin zers. sich stärker als Schießbaumwolle unter gleichen Bedingungen. (Chem. News **99**. 289 bis 290. 18/6. Vortrag, gehalten auf dem 7. Internat. Kongreß für angew. Chemie, London 1909.) Höhn.

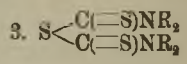
Daniel Schenk, *Grignards Reaktion.* Kurze leichtverständliche Angabe des Wesens dieser Rk. und der mit ihrer Hilfe vollführten Synthesen. (Pharmaz. Ztg. **54**. 529—30. 7/7. Essen a. Ruhr.) Bloch.

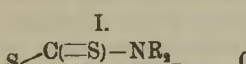
J. v. Braun, *Über die Beständigkeitsverhältnisse bei den Anhydriden und Thioanhydriden organischer Säuren.* Von den Verbb. vom Typus: $E_1—\overset{E_2}{\overset{\|}{C}}—E_2'—\overset{E_2''}{\overset{\|}{C}}—E_1'$, worin E_2, E_2' und E_2'' die zweiwertigen Atome $>O$ und $>S$, E_1 und E_1' dagegen beliebige einwertige Reste —R, —OR u. —NR_2 (resp. —NH_2 u. —NHR) bedeuten, kann man zwei ziemlich scharf gesonderte Gruppen unterscheiden: Verbb. mit recht festem inneren Gefüge stehen locker gebaute Verbb. gegenüber, die bei einer Temperaturerhöhung die Tendenz zeigen, nach der Gleichung zu zerfallen:

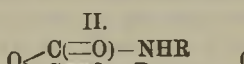


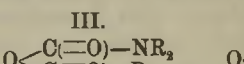


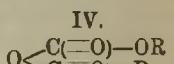


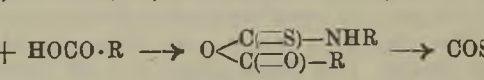










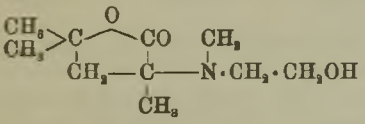


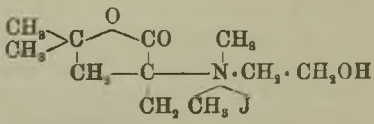
Zu Verbb. der ersten Klasse gehören z. B. die Säureanhydride (1.), die Thiocarbaminoxyde (2.), die Thiuramsulfide (3.), zu Verbb. der zweiten Klasse die Kondensationsprodd. von dithiocarbaminsauren Salzen mit Säurechloriden (und Chlorkohlensäureestern) (I.), die Additionsprodd. von SS. an Isocyansäureester (II.). Auch die B. von Säureamiden durch Erwärmung von SS. mit Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N \cdot COCl$, und von Säureestern durch Erwärmen von SS. mit Chlorkohlensäureestern dürfte die intermediäre B. wenig beständiger, leicht CO_2 abspaltender Anhydride zur Voraussetzung haben (III. und IV.) und eine ähnliche Rk. dürfte der B. von COS und Säureamiden aus Senföl, resp. Rhodanwasserstoff, u. Carbonsäuren bei höherer Temp. zugrunde liegen (V.). — Der Unterschied zwischen den Verbb. 1—3. auf der einen, I—V. auf der anderen Seite besteht darin, daß die ersteren symmetrisch, die letzteren unsymmetrisch gebaut sind. So dürfte ihr verschiedenes Verhalten zu deuten sein, so zwar, daß der unsymmetrische Bau auch eine größere Labilität bedingt. Noch zu beantworten wäre in dieser Beziehung die Frage, ob gemischte Säureanhydride $R \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R_1$ leichter CO_2 abspalten als die nicht gemischten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2743—45. 24/7. [13/7.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) BLOCH.

Moritz Kohn, *Zur Kenntnis des Lactons der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure und des Lactons der 2-Methylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure.* Bei der Darst. des Lactons der 2-Dimethylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure aus Diacetonalkohol, KCN u. salzsaurem Dimethylanilin war das Aminolacton mit dem *Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure* verunreinigt (Monatshefte f. Chemie **29**. 516; C. **1908**. II. 1037). Wahrscheinlich wurde der Diacetonalkohol zum Teil in sein Cyanhydrin übergeführt, welches bei der Verseifung das Oxylacton liefern mußte. Zur Darst. des letzteren führt man den Diacetonalkohol wegen seiner Säureempfindlichkeit zunächst in die Bisulfitverb. über. Man versetzt Diacetonalkohol mit 1 Mol. Sulfitlauge, schüttelt bis zur Lsg., kühlt u. läßt langsam Cyankaliumlsg. einfließen, wobei sich das Diacetonalkoholcyanhydrin als Öl abscheidet; man hebt dieses ab, erhitzt es mit dem gleichen Vol. konz. HCl in verschlossener Flasche im Wasserbad, kühlt

ab, verd. mit W., übersättigt mit K_2CO_3 und äthert aus. Das Oxylacton, $C_7H_{12}O_3$, bildet flache, durchsichtige, rhomboedrische, leicht spaltbare Tafeln (aus Bzl.), F. 66 bis 68°; sll. in Bzl., swl. in Lg.; Kp_{10} 110—112°, Kp_{745} 230—232°. — Das von HEINTZ (LIEBIGs Ann. **189**. 231) aus der durch Verseifung des Diacetonamincyanhydrins entstandenen Verb. $C_7H_{13}O_2N$ mit HNO_2 erhaltene Anhydrid, das er als *Oxytrimethylbutyllactid* auffaßte, ist wahrscheinlich mit obigem Oxylacton identisch.

Die aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolactone können die Darst. von Dioxyaminosäureanhydriden ermöglichen, wenn es gelingt, sie mit Äthylenoxyd zu vereinigen. Das *Lacton der 2-Methylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* gibt, in der vierfachen Menge W. gel., hierauf mit 1 Mol. Äthylenoxyd unter Kühlung versetzt u. 3 Stdn. in Eiswasser, dann ca. 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, das *Äthanolderivat* I. als zähen Sirup; mit CH_3J liefert dieses das krystallisierbare

I. 

II. 

Additionsprodukt II, aus dem sich durch Entjoden mit AgCl u. Zusatz von $AuCl_3$-Lsg. die Verb. $C_{11}H_{22}O_3NCl + AuCl_3$ als dichte, krystallinische Fällung gewinnen läßt. (Monatshefte f. Chemie **30**. 401—6. 12/7. [13/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)
HÖHN.

C. Napier Hake und **Marcus Bell**, *Die Wirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure bei der Nitrierung von Cellulose.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 374; C. **1905**. I. 1702.) Die durch Nitrierung von Cellulose mit Salpeter-Schwefelsäuregemischen erhaltenen Prodd. enthalten durchweg auch gebundene Schwefelsäure. Die Vff. machten eine größere Anzahl von Verss. zur Feststellung der Faktoren, die die *B. von Schwefelsäureestern* bei der Nitrierung bedingen; es wurden dabei variiert: 1. Temperatur des Säuregemisches; 2. Verhältnis der angewandten Nitriersäure zur Cellulosemenge; 3. Wassergehalt der Nitriersäure; 4. Verhältnis $H_2SO_4 : HNO_3$ in der Nitriersäure; 5. Physikalischer Zustand der Cellulose; 6. Einwirkungsdauer der Säure. — Die Cellulose wurde vor der Nitrierung bei Wasserbadtemperatur getrocknet und im Exsiccator abkühlen gelassen. Die Nitrierungsprodd. wurden so lange mit fließendem W. gewaschen, bis eine Probe bei 2-stdg. Stehen mit wenig dest. W. keine saure Rk. mehr zeigte.

Variierung der Temp. innerhalb der praktischen Grenzen (0—25°), sowie des Säureüberschusses (25—200 Tle. Mischsäure auf 1 Tl. Cellulose) haben wenig oder gar keinen Einfluß auf die B. von Schwefelsäureestern; ebenso ist der Wassergehalt der Mischsäure innerhalb der Grenzen von 4—8% ohne praktische Einw. auf das Prod. Dagegen ist die Menge der gel. Schwefelsäureester hauptsächlich bestimmt durch das Verhältnis $H_2SO_4 : HNO_3$ in der Nitriersäure. Konz. H_2SO_4 l. Cellulose zunächst unter B. von Sulfaten; beim Stehen erfolgt mehr oder weniger rasch Schwärzung und Zusammenbruch des Cellulosemoleküls. Reine HNO_3 liefert je nach Konz. unl. Prodd. von verschieden hohem Nitrierungsgrad. In einem Gemisch sucht nun jede der 2 SS. ihre charakteristische Wrkg. auf Cellulose auszuüben; abgesehen von der wasserentziehenden Wrkg. der H_2SO_4, verzögert oder hindert jede die Einw. der anderen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Salpetersäureester ist indes bedeutend größer als die der Schwefelsäureester, u. die einmal entstandenen Nitrate sind gegen H_2SO_4 resistent. Wenn der Gehalt der Nitriersäure an HNO_3 zur raschen Nitrierung genügt, so wird also die Cellulose sofort vor der lösenden Wrkg. der H_2SO_4 geschützt. Im folgenden seien einige typische Versuchsresultate aus einer ausführlichen Tabelle des Originals wiedergegeben.

Verhältnis $H_2SO_4 : HNO_3$	Einwirkungsdauer	N-Gehalt %	Gebundene H_2SO_4 (%)
1 : 3	1 Stde.	13,70	0,37
3 : 1	5 Min.	10,69	0,91
	1 Stde.	13,35	1,01
5 : 1	6 Stdn.	13,48	1,96
	41 Tage	13,60	1,56
6 : 1	6 Stdn.	12,87	2,42
	3 Tage	13,41	1,77
	10 Tage	13,53	1,63
	41 Tage	13,65	1,85
10 : 1	3 Stdn.	7,41	6,46
	6 Tage	11,63	4,23

Bei noch höherem H_2SO_4-Gehalt des Nitriergemisches (von 12 : 1 ab) wurde die Cellulose völlig gel., bezw. zerstört. Bei allen Verss. wurde ein beträchtlicher Überschuß an Nitriergemisch angewandt. Die Verss. zeigen auch, daß, entgegen der Theorie von der vorbereitenden Wirksamkeit der Schwefelsäure (B. von H_2SO_4-Ester, darauffolgende Verdrängung der Schwefelsäure- durch Salpetersäurereste), die B. der Schwefelsäureester neben der Nitrierung erfolgt. Bei Ggw. eines großen Überschusses an H_2SO_4 entsteht zunächst viel gemischter Ester; durch allmähliche Einw. von HNO_3 verringert sich dann der Gehalt an Schwefelsäureestern nieder bis zu einem Gleichgewichtszustand. Die Ausbeute an Nitrierprod. fällt mit steigendem Schwefelsäuregehalt der Mischsäure. — Löst man Cellulose in konz. H_2SO_4 und fügt konz. HNO_3 zu oder gießt in überschüssige konz. HNO_3, so fällt ein Prod. aus, das getrocknet ein amorphes Pulver mit 14,15% N u. 0,5% H_2SO_4 darstellt. Ein Zustand teilweiser Lsg. oder Gelatinierung der Cllulose durch H_2SO_4 ist für die B. gemischter Ester am günstigsten.

Verschiedene physikalische Formen der Cellulose liefern bei der Nitrierung unter denselben Bedingungen Nitrierungsprodd. von verschiedener Zus. Zu den Verss. wurden verwendet lose Baumwolle, gewaschene Cops und Filtrierpapier von verschiedener Dicke u. Dichte. Mit der Dichte des Materials wächst der Gehalt des Nitrierungsprod. an Schwefelsäureestern, was dadurch bedingt wird, daß bei hoher Dichte Konzentration der H_2SO_4 im absorbierenden Material erfolgt; die zugleich absorbierte HNO_3 wird rascher verbraucht, sodaß sich das Verhältnis zugunsten der H_2SO_4 verschiebt. Je größere Quantitäten Mischsäure mit einem gegebenen Gewicht Cellulose in Berührung kommen, also je größer die Oberfläche, desto rascher erfolgt die Nitrierung u. desto geringer ist die lösende u. veresternde Wrkg. der H_2SO_4. Proben von verschieden dichtem u. starkem Filtrierpapier, die bei direkter Nitrierung Prodd. von verschieden hohem Schwefelsäuregehalt lieferten, ergaben nach völliger Verpülpung u. Trocknung in gleichen Formen Nitrierungsprodd. von gleichem Schwefelsäuregehalt. — Daß die absorbierte S. reicher an H_2SO_4 ist als die Mischsäure der Umgebung, läßt sich direkt nachweisen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 457—64. 15/5. [5/4.*].) HÖHN.

G. Inghilleri, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Ammoniumrhodanat und von Thioharnstoff.* Durch Einw. von CS_2 auf Ammoniumcarbonat in Einschmelzröhren bei 160° erhält man mit fast quantitativer Ausbeute *Thioharnstoff*, während unter gewöhnlichem Druck in der Wärme aus CS_2 u. Ammoniumcarbonat, ebenfalls quantitativ, *Ammoniumrhodanat* gewonnen wird. Beim Erhitzen von CS_2, Ammoniumcarbonat und A. auf 160° in Einschmelzröhren erhält man *Thioharnstoffdiäthylester*. — Zu den Verss. wurde in einem etwa 70 cm langen Einschmelzrohr,

Durchmesser etwa 2 cm, 6 g reiner CS_2 und 8 g Ammoniumcarbonat zunächst 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt, wobei unter CO_2-Entw. sich zunächst *Ammoniumdithiocarbamat* nach der Gleichung:

$$CS_2 + (NH_4)_2CO_3 = H_2O + CO_2 + CS(NH_2)(SNH_4)$$

bildete. Bei weiterem 6-stdg. Erhitzen auf 120—130° trat bereits H_2S auf und es wurde infolge Zers. des Ammoniumdithiocarbamats *Rhodanammonium* erhalten:

$$CS(NH_2)(SNH_4) = H_2S + CS(NNH_4).$$

Bei weiterem 2-stdg. Erhitzen auf 160°, wobei ein zu langes Erwärmen wegen Zers. des Thiorharnstoffs zu Cyanamid etc. zu vermeiden ist, wurde *Thioharnstoff*, $CS(NH_2)_2$, F. 169°, in fast quantitativer Ausbeute (1,1 g aus 6 g CS_2) gewonnen. — Bei etwa 4-stdg. Erhitzen von 16,2 g CS_2, 21 g $(NH_4)_2CO_3$ und etwa 40 g A. im Wasserbade am Rückflußkühler wurde quantitativ *Ammoniumrhodanat*, F. 147°, dargestellt. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 634—39. 13/7. [31/1.] Siena. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Moritz Kohn, *Eine eigenartige Bildungsweise des Nitrobenzols aus dem m-Dinitrobenzol.* Einw. von Hydroxylamin in wss.-alkal. Lsg. auf m-Dinitrobenzol führt zu *Nitrobenzol*. Man erhitzt 25 g m-Dinitrobenzol mit 30 g Hydroxylaminchlorhydrat, 300 ccm 2-n KOH und 150 ccm W. allmählich am Rückflußkühler, bis die Rk. eintritt; dann entfernt man die Flamme, bis das Reaktionsgemisch sich beruhigt hat, erhält noch kurze Zeit im Kochen, kühlt ab, verd. mit dem gleichen Vol. W. und bläst das gelöste Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Aus 20 g m-Dinitrobenzol erhält man ca. 3 g rohes Nitrobenzol. Einw. von reinem Alkali auf m-Dinitrobenzol liefert kein Nitrobenzol. (Monatshefte f. Chemie **30**. 397—99. 12/7. [13/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) Höhn.

G. Ponzio und **G. Charrier**, *Über das Verhalten einiger Diazoniumsalze gegen Äther.* (Vgl. S. 594.) Aus ihren bisherigen Unterss. folgern Vff., daß die *o-substituierten Diazoniumsalze* des *Phenyldinitromethans*, $RC(N_2O_4)(N_2Ar)$, mit feuchtem Ä. eine einfache intramolekulare Umwandlung in die *Azodinitroverbb.*, $RC(N_2O_4)N:NAr$, erfahren, während die *p-substituierten* Derivate 2N + 3O als Nitrosoverbb. abspalten unter B. der *Acylazoaryle*, RCON:NAr, die aus den entsprechenden Acylarylhydrazinen, RCONHNHAr, leicht gewonnen werden können. Wahrscheinlich geht der B. der Acylazoaryle aus Diazoniumsalzen die B. der isomeren *Benzoylarylnitronitrosohydrazine*, $RCON(NO_2)N(NO)Ar$, voraus. o-Derivate. *o-Tolyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4CH_3$. B. Aus o-Tolyldiazoniumacetat und Phenyldinitromethankalium in wss. Lsg. Gelbes Pulver, $C_{14}H_{12}O_2N_4$, F. 58° unter Zers., sll. in k. Ä., Bzl., Chlf., CS_2, wl. in A. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Grünfärbung. Isomerisiert sich beim Erhitzen mit A. zum Teil zu der entsprechenden Azodinitroverb. Gibt in äth. Lsg. auf Zusatz einiger Tropfen W. das *o-Tolylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4CH_3$, rote Nadeln, F. 137° unter Zers., l. in Chlf. u. Bzl., swl. in A., Ä, PAe. — *o-Chlorphenyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Cl$, gelbes Pulver, F. 56° unter Zers., l. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in CS_2, fast unl. in A. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Grünfärbung, beim Erhitzen mit A. sich ebenfalls zum Teil isomerisierend; gibt in feuchtem Ä. das *o-Chlorphenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4Cl$, rote Blättchen, F. 140° unter Zers., wl. in k. A., Bzl. u. Ä., fast unl. in PAe. — *o-Bromphenyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Br$, gelbes Pulver, F. 65° unter Zers., ll. in k. Ä., Bzl., Chlf., wl. in CS_2, fast unl. in A. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Grünfärbung; liefert in äth. Lsg. das *o-Bromphenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4Br$, Blättchen, F. 140° unter Zers., swl. in k. A.,

Ä, PAe., Chlf., Bzl. — p-Derivate. *p-Tolyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4CH_3$. B. Wie die übrigen Diazoniumsalze aus dem p-Tolyldiazoniumacetat u. Phenyldinitromethankalium. Gelbes Pulver, F. 74° unter Zers., l. in k. Ä., Chlf., Bzl., wl. in A., swl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung; verwandelt sich beim Erhitzen mit A. zum Teil in das isomere *p-Tolylazophenyldinitromethan* (s. u.). Liefert in äth. Lsg. unter Entw. nitroser Verbb. das *Benzoylazo-p-tolyl*, $C_6H_5CON:NC_6H_4CH_3$, das in alkoh. Lsg. mit Zn + Essigsäure zum *Benzoyl-p-tolylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_4CH_3$, weiße Blättchen (aus Bzl.), F. 145 bis 146°, l. in k. A., Ä., Chlf., wl. in k. Bzl., sd. W., unl. in PAe., reduziert wurde, das auch direkt durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 2 Mol. p-Tolylhydrazin in wasserfreier äth. Lsg. dargestellt wurde. Das auf die oben angedeutete Weise beim Erhitzen mit A. oder in etwas besserer Ausbeute beim Stehen des Diazoniumsalzes mit k. A. gewonnene *p-Tolylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4CH_3$, bildet rote Blättchen (aus Chlf.), F. 153—154° unter Zers., swl. in A. und Ä., wl. in k. Chlf., unl. in PAe. — *p-Chlorphenyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Cl$, gelbes Pulver, F. 61° unter Zers., l. in k. Ä., Bzl., Chlf., CS_2, wl. in A., swl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Gelbbraunfärbung; verwandelt sich beim Erhitzen mit A. zum Teil in das isomere *p-Chlorphenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4Cl$, gelbe Nädelchen (aus Chlf), F. 161° unter Zers., fast unl. in A., Ä., PAe., l. in Chlf. und Bzl., das zweckmäßiger aus dem Diazoniumsalz durch Behandlung mit k., absol. A. gewonnen wird. Es entsteht auch in ganz geringer Menge aus dem Diazoniumsalz in äth. Lsg.; in größeren Mengen wird aber in äth. u. besonders in Chlf.-Lsg. das *Benzoylazo-p-chlorphenyl*, $C_6H_5CON:NC_6H_4Cl$, gelbe Blättchen (aus PAe.), F. 73° ohne Zers., erhalten, wl. in k. A. und PAe., l. in anderen organischen Solvenzien, das in alkoh. Lsg. mit Zn + Essigsäure oder in äth. Lsg. mit Phenylhydrazin zum *Benzoyl-p-chlorphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_4Cl$, weiße Blättchen (aus Bzl.), F. 153°, l. in k. A. und Ä., wl. in k. Bzl. u. Chlf., unl. in PAe., reduziert wird. Dieses Hydrazin wurde noch zum Vergleich aus p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Ä. durch Benzoylchlorid synthetisiert und liefert in wasserfreiem Ä. suspendiert mit N_2O_3 aus As_2O_3 + HNO_3 das oben beschriebene *Benzoylazo-p-chlorphenyl*. — *p-Bromphenyldiazoniumsalz* des *Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Br$ (vgl. S. 594) gibt mit feuchtem Ä. *Benzoylazo-p-bromphenyl* (S. 594) F. 71° u. mit k. A. *p-Bromphenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_4Br$, F. 161—162°. (Gaz. chim. ital. 39. I. 625—34. 13/7. [Jan.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

G. **Ponzio**, *Neue Darstellungsmethode der Acylazoaryle.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Darst. der Acylazoaryle, RCON : NAr, auch der komplizierteren, gelingt ganz allgemein in der Weise, daß man auf das K-Salz eines primären Dinitrokohlenwasserstoffs, $RCKN_2O_4$, das Acetat eines Diazoniumsalzes einwirken läßt, u. wenn es sich um ein p-substituiertes Diazoniumderivat handelt, die so gewonnene Verb. $RC(N_2O_4)N_2Ar$ in feuchtem Ä. löst und nach dem Aufhören der Entw. nitroser Dämpfe das Lösungsmittel verdampft. Dabei ist zunächst Isomerisierung zu den entsprechenden *Acylarylnitronitrosohydrazinen* anzunehmen:

$$RC(N_2O_4)N_2Ar \longrightarrow RCON(NO_2)N(NO)Ar \longrightarrow RCON:NAr.$$

In anderen Fällen, wenn feuchter Ä. die Diazoniumsalze in die stabilen, isomeren *Azodinitrokohlenwasserstoffe*, $RC(NO_2)_2N:NAr$, umwandelt, muß man mittels wasserfreien Benzols zunächst das Nitronitrosohydrazin bereiten und dann mit Ä. behandeln.

Experimenteller Teil. *Benzoylazophenyl*, $C_6H_5CON:NC_6H_5$. B. a) Man löst das Diazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_5$, in wasser-

freiem Bzl. und suspendiert das hierbei erhaltene *Benzoylphenylnitronitrosohydrazin*, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, in feuchtem Ä. oder: b) schneller aus der Lsg. des Diazoniumsalzes in Chlf. Rote Prismen, $C_{13}H_{10}ON_2$, F. 30°, das, wie bereits früher beschrieben, sich leicht zu *Benzoylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 168°, reduzieren läßt. — *Benzoylazo-o,p-dichlorphenyl*, $C_6H_5CON : NC_6H_3Cl_2$. B. in fast theoretischer Ausbeute aus der Lsg. des o,p-Dichlorphenyldiazoniumsalzes des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_3Cl_2$, gelbes Pulver, in Ä. oder Chlf. Braune Nadeln, $C_{13}H_9ON_2Cl_2$, F. 101° ohne Zers., l. in k. Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. Lg. und A. Phenylhydrazin reduziert in äth. Lsg. leicht zum *Benzoyl-o,p-dichlorphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_3Cl_2$, gelbliche Nadeln (aus Bzl.), F. 166°, wl. in k. Ä., k. Bzl. und Chlf., l. in A., unl. in PAe. — *Dibenzoylbisazodiphenyl*, $C_6H_5CON : NC_6H_4 \cdot C_6H_4N : NCOC_6H_5$. B. aus der Lsg. des Diphenylbisdiazoniumsalzes des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4 \cdot C_6H_4N_2(N_2O_4)CC_6H_5$, in feuchtem Ä. oder Chlf. Gelbbraune Blättchen (aus Bzl.), $C_{26}H_{18}O_2N_4$, F. 186—187° ohne Zers., ll. in k. Chlf., Bzl., fast unl. in A., unl. in PAe. Wird in Bzl.-Lsg. durch Phenylhydrazin zum *Dibenzoyldiphenyldihydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_4 \cdot C_6H_4NHNHCOC_6H_5$, F. 245°, unl. in organ. Solventien, reduziert. — *Anisoylazo-p-bromphenyl*, $CH_3OC_6H_4CON : NC_6H_4Br$. B. aus dem p-Bromphenyldiazoniumsalz des Anisyldinitromethans, $CH_3OC_6H_4C(N_2O_4)N_2C_6H_4Br$, in feuchtem Ä. Nadeln, F. 72°, mit den bereits (S. 594) beschriebenen Eigenschaften. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 661—66. 13/7. [März.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. H. Baekeland, *Über lösliche, schmelzbare, harzartige Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd.* (Vgl. Chem.-Ztg. **33**. 317; C. **1909**. I. 1478.) Formaldehyd gibt beim Erhitzen mit Phenol im Überschusse bei Ggw. eines sauren Kondensationsmittels schmelzbare, lösliche Harze, die Vf. Novolak nennt, und die durch einfaches Erhitzen nicht in Bakelit überzuführen sind. Ebenso entsteht Novolak durch Erhitzen eines Gemisches von Oxybenzylalkohol (Saligenin) u. Phenol unter Druck; er scheint eine definierte chemische Verb. $C_{104}H_{98}O_{16}$ zu sein, die verschiedene Salze liefert. Durch Erhitzen mit einem Überschusse von Formaldehyd im geschlossenen Rohre wird er in Bakelit übergeführt, andererseits kann aber Bakelit nicht durch Erhitzen mit Phenol wieder in ein l. schmelzbares Harz umgewandelt werden. (Chem.-Ztg. **33**. 857—59. 12/8. [14/5.*]) RÜHLE.

M. Kohn und **N. L. Müller**, *Das Verhalten des Tribromphenols zu Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Als Beispiel für das Studium der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. bei Polyhalogenphenolen wurde Tribromphenol gewählt. Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Tribromphenol u. Bzl. entstehen beträchtliche Mengen Brombenzol, während gleichzeitig zum Teil eine vollständige Entbromung des Tribromphenols eintritt. — Man versetzt 35 g *Tribromphenol* mit 80 g *Benzol* u. 35 g $AlCl_3$, erhitzt 3 Stdn. am Rückfluß auf sd. Wasserbad, läßt abkühlen und trägt in das 3-fache Vol. W. ein. Ausbeute an *Brombenzol* 20—24 g, an *Phenol* 2—5 g. — Die Beschaffenheit des *Aluminiumchlorids* ist von großer Bedeutung für den Verlauf der Rk. In Form grober Stücke wirkt es nur träge; die Ausbeute an Brombenzol ist gering, der größte Teil des Tribromphenols tritt nicht in Rk. Dagegen liefert feinpulveriges und poröses $AlCl_3$, das merkliche Mengen $FeCl_3$ enthält, günstige Ergebnisse.

Trichlorphenol reagiert mit Bzl. nicht bei Ggw. von $AlCl_3$. Bei p-Bromphenol konnte die B. kleiner Mengen von Brombenzol festgestellt werden. (Monatshefte f. Chemie **30**. 407—9. 12/7. [13/5.*] Wien. I. und II. Chem. Inst. der Univ.) HÖHN.

Th. Zincke und W. Frohneberg, *Über Dithiohydrochinon.* Das Dithiohydrochinon (I.) läßt sich leicht mittels der LEUCKARTschen Xanthogenrk. aus Diazobenzolsulfosäure darstellen. Das Xanthogenat führt man in das K-Salz II. über und weiter in das Chlorid III. und reduziert dieses. Dithiohydrochinon gibt wie Hydrochinon eine Diacetylverb., läßt sich aber nicht in Thiochinon überführen. Bei der Oxydation entsteht ein hochmolekulares Disulfid $(C_6H_4S_2)_n$. Mit Cl u. Br in Eg. entstehen als Endprodd. Benzoldisulfochlorid, bezw. -disulfobromid (IV.). Bei dieser Rk. entsteht zunächst das polymere Disulfid, welches sich unter Aufnahme von Cl spaltet zu einem Chlorid, aus welchem durch W. ein Sulfinchlorid und weiter durch Oxydation das Sulfochlorid sich bildet:

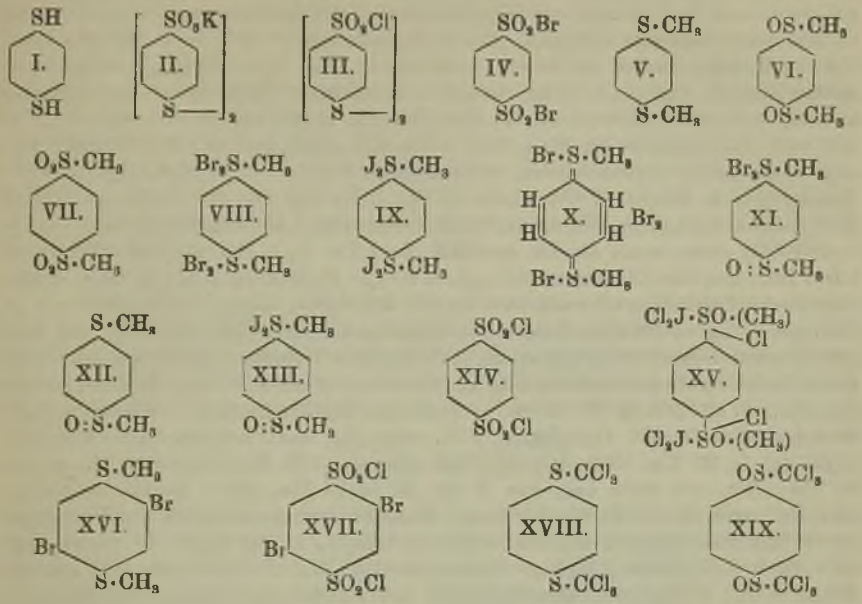
$$(C_6H_4S_2)_n \longrightarrow C_6H_4(SCl_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(SOCl)_2 \longrightarrow C_6H_4(SO_2Cl)_2.$$

Dithiohydrochinon läßt sich leicht methylieren zum Phenylen-1,4-dimethylsulfid (V.) (die Darst. einer Sulfoniumverb. ist nicht gelungen). Das Dimethylsulfid V. oxydiert sich zum Disulfoxyd VI., bezw. Disulfon VII. und verbindet sich mit 4 Atomen Br oder Jod zum Tetrabromid VIII., bezw. Tetrajodid IX. Das Tetrabromid existiert in zwei ineinander überführbare, physikalisch isomere Formen, in dunkelroten Nadeln oder schwarzen Prismen, für welch letztere auch eine chinoide Konstitution nach X. in Betracht zu ziehen wäre. Mit W. (schon an der Luft) wird das Tetrabromid VIII. zu einer farblosen Fl., die HBr u. das Disulfoxyd VI. (bequeme Darst. desselben) enthält [als primäres Prod. wird die Verb. $C_6H_4(HO{\cdot}S{\cdot}OH{\cdot}CH_3)_2$ auftreten]. Die Rk. ist umkehrbar; wird die farblose, wss. Lsg. des Tetrabromids über H_2SO_4 im luftverd. Raum verdunstet, so enthält der Rückstand im wesentlichen das Tetrabromid. Das Disulfoxyd verhält sich also wie eine schwache Base, das Tetrabromid kann als das HBr-Salz des Oxyds, bezw. des entsprechenden Hydroxyds angesehen werden. Die intensive Farbe, die leichte Abspaltung von Br beim Erhitzen oder beim Aufbewahren im Vakuum oder mit 33%ig. KOH spricht allerdings für einen Perbromidcharakter (vgl. die ähnlichen Beobachtungen von PUMMERER, S. 430, bei Phenylthioglykolsäure, bezw. Phenylsulfoxyessigsäure; es wird sich um allgemein gültige Rkk. der *Alkyl-* u. *Arylsulfide*, sowie der *Sulfoxyde* handeln). Das Disulfoxyd verwandelt sich glatt in das Tetrabromid durch Einleiten von HBr in die Chlf.-Lsg. Hierbei entsteht zunächst ein Dibromid (XI), das auch mit W. rasch wieder in Disulfoxyd übergeht, u. das mit Ag unter Entziehung von Br in das Semisulfoxyd (XII.) übergeht. Das Dibromid entsteht auch, wenn äquivalente Mengen von Tetrabromid u. Disulfoxyd aufeinander wirken. — Im Gegensatz zum Tetrabromid ist das Tetrajodid (IX.) sehr beständig gegen W., verliert aber leicht Jod u. geht wieder in das Dimethylsulfid (V.) über. Auch HJ wirkt auf das Sulfoxyd unter B. des Tetrajodids oder eines Dijodids (XIII), welches wie das Dibromid XI. in das Semisulfoxyd XII. übergeführt werden kann. Mit Cl geht das Tetrajodid in Eg.-Lsg. in Benzoldisulfochlorid (XIV.) über, in Chlf. liefert es eine komplizierte Verb., die vielleicht der Formel XV. entspricht.

Auch ein Bromsubstitutionsprod. des Dimethyldithiohydrochinons erhielten die Vff., wohl von der Formel XVI. Die Br-Atome finden sich im Benzolkern, denn das Jodadditionsprod. geht beim Chlorieren in ein Dibrombenzoldisulfochlorid (XVII.) über. Das Chlorid dürfte identisch sein mit dem Chlorid der Disulfosäure von BORNS (LIEBIGS Ann. **187**, 366) mit bisher unbekannter Stellung der Sulfogruppen.

Chlor wirkt auf Phenylen-1,4-dimethylsulfid (V.) in wasserfreien Mitteln nicht unter Addition, sondern unter Substitution sämtlicher H-Atome in der Seitenkette zu einem Hexachlorid (XVIII.). Dieses gibt bei der Reduktion das Dimethylsulfid V. zurück, aber auch Dithiohydrochinon, wohl unter Abspaltung der Seitenkette als $CHCl_3$. Mit Anilin entsteht Dithiohydrochinon und *symm. Triphenylguanidin*, mit alkoh. KOH Dithiohydrochinon, wahrscheinlich gehen die CCl_3-Gruppen in CO_2H-

Gruppen über, und dann treten $2\,CO_2$ aus. Bei Anwesenheit von W. bei der Chlorierung findet zunächst Oxydation zum Disulfoxyd VI. statt, das dann in ein Hexachlorderivat XIX. übergeht. Mit mehr W. bildet sich das Disulfon VII., das kein Cl mehr aufnimmt. Das Hexachlordisulfoxyd XIX. entsteht auch beim Chlorieren des Disulfoxyds, sowie durch Oxydation des Hexachlordimethylsulfids (XVIII.).



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *K-Salz der Diphenyldisulfid-4,4'-disulfosäure* (II.); man rührt die aus 100 g sulfanilsaurem Na entstandene Diazobenzolsulfosäure mit W. an, läßt eine Lösung von 60 g äthylxanthogensaurem K in 500 ccm W. langsam zufließen, trennt vom entstandenen Öl (dem *dithiokohlensauren Äthylen*, $SC<^{O}_{S}>C_2H_4$, große Tafeln aus Methylalkohol, F. 32°), setzt 100 ccm einer 50%ig. KOH zu, erwärmt kurze Zeit, gibt konz. HCl zu, bis keine Gasentw. mehr stattfindet, und dampft zur Krystallisation ein; gibt (100 g) mit 50 ccm $OPCl_3$ auf dem Wasserbad nach 1—2 Stdn. das *Chlorid der Säure*, $C_{12}H_6O_4Cl_2S_4$ (III.); würfelförmige Krystalle (aus Bzl.), F. 142°; ll. in Ä., Bzl. und Eg., weniger l. in Bzn., Methylalkohol und A.; gibt beim Erhitzen mit Anilin das *Dianilid*, $C_{24}H_{20}O_4N_2S_4$; weiße Nadeln (aus Methylalkohol), F. 189—190°; wl. in Eg, Methylalkohol und A., fast unl. in Bzl. — *Dithiohydrochinon*, $C_6H_6S_2$ (I.); aus 10 g des Chlorids mit 30 g Zinkstaub u. 100 ccm A. auf dem Wasserbad; dann läßt man 20 ccm konz. HCl zufließen; glänzende, sechsseitige, eigenartig riechende Blättchen (aus schwach verd. A.), F. 98°; ll. in A., Eg., Bzl., l. in Bzn. Das durch Oxydation entstehende *polymere Sulfid* $(C_6H_4S_2)_n$ ist gelb, amorph, wl. — *Diacetyldithiohydrochinon*, $C_{10}H_{10}O_2S_2$; weiße Tafeln (aus Bzn.), F. 126°; ll. in Eg., A. und Bzl., wl. in Bzn. — *p-Benzoldisulfosäurechlorid*, $C_6H_4O_4Cl_2S_2$ (XIV.); aus Dithiohydrochinon, gel. in 10 Tln. Eg., beim Sättigen mit Cl und mehrstündigem Stehen damit; farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 138°; ll. in Eg., Chlf. und Bzl.; gibt beim Erwärmen mit Anilin das *Anilid*, $C_{18}H_{16}O_4S_2N_2$; farblose Täfelchen (aus Methylalkohol), F. 248°; wl. in Eg., Bzl., Chlf., l. in Methylalkohol und A. — *p-Benzoldisulfosäurebromid*, $C_6H_4O_4Br_2S_2$; aus Dithiohydrochinon, gelöst in 5 Tln. Eg.,

mit 6 Mol. Br im vierfachen Volumen Eg. nach mehrstündigem Stehen; farblose Nadeln (aus Bzn.), F. 148°; ll. in h. Eg., A. und Bzl. — *p-Toluolsulfobromid;* aus *p-Thiokresol* in Eg.-Lsg. mit Br; F. 93—94°.

Phenylen-1,4-dimethylsulfid, $C_8H_{10}S_2$ (V.); aus Dithiohydrochinon in Methylalkohol mit Na-Methylat und Methyljodid; einfacher aus 10 g Dithiohydrochinon, gel. in 40 ccm $^2/_1$-n. Alkali, mit 10 g Dimethylsulfat; farblose, perlmutterglänzende, eigentümlich riechende Blättchen (aus Methylalkohol), F. 85°; ll. in Methylalkohol, Benzol, Eisessig, löslich in Benzin; gibt mit 10 Tln. $^2/_1$-n. HNO_3 *Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd,* $C_8H_{10}O_2S_2$ (VI); farblose, rhombische Tafeln oder derbe Nadeln (aus A. + Ä.), F. 188°; sll. in W. und Chlf., ll. in A., swl. in Bzl. und Ä.; wird mit verd. HJ reduziert zu Phenylen-1,4-dimethylsulfid; gibt mit HCl-Gas in Chlf.-Lsg. eine gelbe, krystallinische, unbeständige Verb. — $C_8H_{10}O_2S_2 \cdot HgCl_2$; weiße Nadeln (aus h. W.), F. 220°; wl. in k. W., ll. in Eg. und A. — *Phenylen-1,4 dimethylsulfon,* $C_8H_{10}O_4S_2$ (VII.); man erhitzt Phenylen-1,4-dimethylsulfid mit 10 Tln. $^2/_1$-n. HNO_3, setzt, wenn die Rk. nachläßt, 3—4 Tle. $^2/_1$-n. HCl zu und erhitzt noch kurze Zeit; aus dem Dimethylsulfid, gel. in 80%ig. Essigsäure, u. Cl; farblose, derbe, rhombische Tafeln (aus schwach verd. Eg.), F. 258—260°; kaum l. in W., wl. in A. u. Bzl., zll. in Eg. — *Phenylen-1-sulfmethyl-4-methylsulfoxyd,* $C_8H_{10}OS_2$ (XII.); aus kurz getrocknetem Dibromid $C_6H_4(SBr_2CH_3)(SOCH_3)$ beim Verreiben mit feinem Ag, bis die gelbe Farbe verschwunden ist; man zieht wiederholt mit h. W. aus; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 102°; ll. in W. u. A. — Verb. mit $HgCl_2$; Nadeln. — *Phenylen-1,4-dimethylsulfidtetrabromid,* $C_8H_{10}Br_4S_2$ (VIII. oder X.); aus Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd, gel. in 20 Tln. Chlf., mit HBr-Gas oder aus 1 Tl. Dimethylsulfid VI., gel. in 10 Tln. Chlf., mit einer Lsg. von 2 Tln. Br in 10 Tln. Chlf.; dunkelrote Nadeln (aus Bzl. oder Chlf.), F. 87—90° unter Bromabspaltung; bezüglich des Verhaltens zu W. vgl. den theoretischen Teil. Gibt mit $HgCl_2$ in der durch W. sauren Lsg. eine Verb. $C_6H_4(SOCH_3)_2HgBr_2$; Nadeln (aus h. W.), F. 225°; gibt mit starkem Alkali (33%) Phenylen-1,4-dimethylsulfid, mit Na-Methylat daneben das Semisulfoxyd XII. und (einmal erhalten) dicke, rhombische Tafeln vom F. 148°. Die *zweite Form des Tetrabromids* entsteht durch Umkrystallisieren der roten Nadeln aus sorgfältig getrocknetem Chlf.; dicke, dunkelgranatrote, in auffallendem Licht fast schwarz erscheinende, hygroskopische Tafeln oder Säulen, F. 107—109° unter Bromabgabe; gehen beim Umkrystallisieren aus käuflichem Chloroform oder Eg. in die roten Nadeln über. — *Phenylen-1-methylsulfoxyd-4-methylsulfiddibromid,* $C_8H_{10}OBr_2S_2$ (XI.); aus Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd, gel. in 20—25 Tln. Chlf., mit trockenem HBr-Gas, bis die gelben Nadeln des Dibromids anfangen, sich rötlich zu färben, man setzt dann etwas Dimethylsulfoxyd zu und läßt stehen; gelbe Nadeln, F. 74° unter Abgabe von Br; wl. in Ä., Chlf. u. Bzl.; zieht rasch W. an, löst sich in W. farblos zu HBr und Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd.

Phenylen-1,4-dimethylsulfidtetrajodid, $C_8H_{10}J_4S_2$ (IX.); aus Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd und konz. HJ; aus 1 Tl. Phenylen-1,4-dimethylsulfid, gel. in 10 Tln. h. Methylalkohol, und 5 Tln. Jod in 50 Tln. Methylalkohol (oder auch in Chlf.); mattglänzende, schwarzblaue Nadeln (aus Methylalkohol), fast schwarze, jodähnliche Tafeln (aus Chlf.), schm. zwischen 82 und 89° unter Jodabgabe; wl. in Bzl.; wird von W. kaum angegriffen; gibt mit verd. Alkali, Na-Methylat, Ag_2O und Ag Phenylen-1,4-dimethylsulfid; gibt mit Eg. und Cl JCl_3 und Benzoldisulfochlorid; gibt mit Cl in Ggw. von Chlf. (25 ccm auf 1 g Tetrajodid) die *Verb.* $C_8H_{10}O_2Cl_6J_2S_2$ (XV.?); gelbe, krystallinische Verb.; leicht zersetzlich; gibt an der Luft Cl ab und zerfließt; gibt beim Erhitzen Cl, Chlorjod und einen weißen Rückstand; gibt mit Methylalkohol Phenylen-1,4-dimethylsulfon. — *2,5-Dibromphenylen-1,4-dimethylsulfid,* $C_8H_8Br_2S_2$ (XVI.); aus Phenylen-1,4-dimethylsulfid, gel. in 10 Tln. Eg., mit 2 Tln. Br in Eg. auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der HBr-Entw.; farblose, ver-

wachsene Nadeln (aus Eg.), F. 198°; zll. in Chlf. und Bzl., l. in Eg., wl. in A.; gibt mit Zn-Staub und HCl Phenylen-1,4-dimethylsulfid; addiert Br in Chlf.-Lsg. zu dunkelroten Nadeln, welche unter Bromabgabe bei 80—90° schm.; gibt an der Luft Br ab; zers. sich erst bei längerem Stehen oder Kochen mit W.; gibt auch mit Jod ein Additionsprod., das mit Cl in Eg.-Lsg. in *2,5-Dibrombenzol-1,4-disulfosäurechlorid*, $C_6H_2O_4Cl_2Br_2S_2$, übergeht; Krystalle (aus Aceton), F. 165°.

Phenylen-1,4-ditrichlormethylsulfid, $C_8H_4S_2Cl_6$ (XVIII.); aus Phenylen-1,4-dimethylsulfid in 10—12 Tln. Chlf. oder wasserfreiem Eg., mit Cl unter Kühlung; man läßt einige Zeit stehen; weiße Nadeln (aus Eg. oder Aceton), F. 148°; ll. in Bzl., l. in Eg., A. und Aceton; gibt mit 30%ig. H_2O_2 in Eg. *Phenylen-1,4-ditrichlormethylsulfoxyd*, $C_8H_4O_2Cl_6S_2$ (XIX.); entsteht auch aus Phenylen-1,4-dimethylsulfoxyd, gel. in 15 Tln. Eg., und Cl; farblose Tafeln oder Blättchen (aus Eg.), F. 192°; wl. in Aceton, sll. in h. Eg. und Bzl.; gibt mit Zinkstaub und Essigsäure Phenylen-1,4-dimethylsulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2721—36. 24/7. [10/7.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

E. Emmet Reid, *Die Alkoholyse der Esterifikation von Säureamiden* erfolgt nach der Gleichung $C_6H_5CO—NH_2 + HOC_2H_5 = C_6H_5COOC_2H_5 + NH_3$ u. wird beschleunigt durch einen Katalysator wie HCl. Es werden Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten für *Benzamid* u. die *drei Nitrobenzamide* bei 50° mitgeteilt und besprochen. Die Rk. gehorcht sehr genau der bimolekularen Formel:

$$k = \frac{2{,}3025}{(A-B)\,t} \log \frac{(A-x)B}{(B-x)A},$$

worin A die Konzentration der HCl, B die des verwendeten Amids, beide in norm. Mol.-Vol. ausgedrückt, t die Zeit in Minuten u. x den korrigierten Prozentsatz des zers. Amids bedeutet. Bemerkenswert ist, daß auch bei dieser Rk. die Nitrogruppe in o-Stellung denselben verzögernden Einfluß ausübt wie bei der Hydrolyse von Amiden u. der Veresterung von SS. W. übt auf die Geschwindigkeit der Rk. einen außerordentlich starken Einfluß aus. Dieser Einfluß ist bei dem einen Amid mehrmals so groß als bei dem anderen. Stets aber ist er von derselben Ordnung und wächst mit der Menge W.

Schließlich wird noch der Einfluß des A. auf den Grad der Hydrolyse verglichen mit dem Einfluß des W. auf den Grad der Alkoholyse. Entscheidend ist in jedem Fall für die Geschwindigkeit die Konzentration der H-Ionen, wie sie durch die Leitfähigkeit bestimmt ist. Die Geschwindigkeit der Alkoholyse ist gleich der Konzentration der Base × der Konzentration des alkoholierten H-Ions × den Konstanten k' u. k_1, von denen k' das Bestreben der Base, sich mit dem alkoholierten H-Ion zu verbinden, und k_1 das Bestreben des komplexen Kations, sich zu zers., darstellt. Und für die Hydrolyse gilt Ähnliches. Einzelheiten müssen im Original aufgesucht werden. (Amer. Chem. Journ. **41**. 483—510. Juni. [7/4.] Baltimore, Md. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

Fritz Schmerda, *Über Hexabenzyläthan sowie dessen Derivate*. Vf. versuchte die Darst. des dem Triphenylmethan homologen KW-stoffs $(C_7H_7)_3CH$ aus Tribenzylcarbinol, um durch Nitrieren und Reduktion das dem Paraleukanilin homologe $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3CH$, ferner durch Oxydation das dem Rosanilin homologe $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3COH$ zu gewinnen; die entsprechenden Operationen führten jedoch zum Hexabenzyläthan. — Durch 6-tägiges Stehen einiger g *Tribenzylcarbinol* mit der theoretischen Menge PBr_5 in ca. ¼ l absol. Ä. und darauffolgendes halbstdg. Erhitzen am Rückfluß erhält man das *Bromid*, $C_{22}H_{21}Br$, in ca. 30% Ausbeute; weißes, sandiges Krystallpulver (aus Aceton oder Lg.), F. 157°. Es entsteht auch, wenn

man die GRIGNARDsche Synthese des Carbinols nur bis zu dem Körper $(C_7H_7)_3CO$ MgBr ausführt und PBr_5 in Ä. zufügt. ($3^1/_2$ g aus 10 g phenylessigsaurem Äthyl.) L. in Ä., Bzl., CS_2, swl. in Essigester. Zers. sich beim Erwärmen mit etwas W. am Wasserbad unter HBr-Entw., auch beim Schmelzen und Aufbewahren entsteht HBr. Nach der 2. Bildungsweise erhält man anscheinend eine *Doppelverb. von Bromid u. Carbinol*, $2(C_{22}H_{21}Br) + C_{22}H_{22}O$.

Das Carbinol ist mit alkoh. $ZnCl_2$ nicht zum KW-stoff reduzierbar. Mit HCl-Gas in A. entsteht das *Chlorid* $(C_7H_7)_3C \cdot Cl$; Nadeln aus Lg. Auch Reduktionsverss. mit Zinkstaub u. Eg. oder trockener HCl führten nicht zum Ziel. Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 8 g Carbinol mit 10 g rauchender HJ (D. 1,96) auf 200° im Rohr entsteht *Hexabenzyläthan* $C_{44}H_{42} = (C_7H_7)_3C \cdot C(C_7H_7)_3$; feinkörnige, glänzende, weiße Kryställchen (aus Lg. oder A. bei raschem Abkühlen) oder große, durchsichtige Prismen bei langsamer Abscheidung aus Lg.) F. 81°; $Kp._{746,3}$ 353—358°; zers. sich bei rascher Dest. kaum, bei langsamer wird er gelb, dann bräunlich und geht in eine ligroinartige, sehr flüchtige Fl., später in ein gelbbraunes Öl über. Spurenweise flüchtig mit Wasserdampf. L. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol, CS_2, absol. A.; wl. in Essigester u. Weingeist. — Nitrierung erfolgt durch Eintragen von 2 g KW-stoff in 15 g eisgekühlte HNO_3 (D. 1,475), während 2 Stdn. und 2-stdg. Stehen bei Zimmertemp. *Verb.* $C_{44}H_{36}(NO_3)_6$, Krystalle (aus CH_3OH), erweicht bei 75°, zers. sich bei ca. 115°. Violett l. in alkoh. KOH, beim Erwärmen wird die Lsg. röter. L. in Eg., schwerer in A. Bei Oxydationsverss. ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, CrO_3 u. Eg., $KMnO_4$, verd. HNO_2) erfolgte entweder keine Veränderung oder gleich Verbrennung bis zu CO_2. — Zur Reduktion des Nitrokörpers erhitzt man 4 g mit 75—80 g HJ (D. 1,96) ca. $^1/_2$ Stde. am Rückfluß. Die *Aminoverb.*, $C_{44}H_{36}(NH_2)_6$, ist ein schwach gelblichrotes Pulver (aus Bzl.-Lg.), sintert bei 61°, zers. sich bei 105° unter Gasentw. Ll. in Bzl., A., Aceton, Eg., wl. in Lg. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Lsg., mit Chlorkalk in A. Gelbfärbung, mit $SnCl_2$ eine weiße Fällung, mit alkoh. $HgCl_2$ eine weiße, bei verd. Lsgg. violett l. Fällung. Die Salze der Mineralsäuren sind ll. Durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenol entsteht ein gelber, mit Naphthol ein roter Farbstoff. — $C_{44}H_{36}(NH_2)_6 \cdot H_2PtCl_6$, aus sehr konz. Lsg. bei —22°, kann nur mit gekühlter konz. HCl gewaschen werden. Gelb, krystallinisch, ll. in A., wird beim Erwärmen leicht reduziert. (Monatshefte f. Chemie **30**. 387—95. 12/7. [29/4.*] Wien. III. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

A. Byk, *Zur Kenntnis der Photopolymerisation des Anthracens.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1145; C. **1909**. I. 1531.) Vf. hat nach dem Siedeverf. festgestellt, daß auch bei Konzentrationen von 41,9—367,7 Millimole *Anthracen* auf 1 l Phenetol kein Gang der *Mol.-Geww.* mit der Konzentration zu beobachten ist, und baut nun, auch wieder unter Benutzung der Verss. von LUTHER u. WEIGERT (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 297; **53**. 385; C. **1905**. I. 1152; II. 1635), seine Theorie der umkehrbaren photochemischen Prozesse im homogenen System (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 454; C. **1908**. I. 2075) weiter aus, welche auf dem Gedanken beruht, daß durch die einfallende Lichtenergie nicht das Ausmaß der Umwandlung von Substanzmengen, sondern dasjenige der Umwandlung von Energiemengen bestimmt wird. Es erweist sich als unmöglich, angesichts des vorliegenden Versuchsmaterials auf die elektrochemische Ergänzung der thermodynamischen Grundformeln zu verzichten. Die Stellung der Theorie gegenüber der nunmehr von WEIGERT aufgegebenen Annahme von Zwischenprodukten bei der Photopolymerisation des Anthracens wird präzisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 64—77. 6/7. [März.] Berlin. Inst. f. theor. Physik d. Univ.) LEIMBACH.

J. A. Milroy, *Ein beständiges Derivat des Hämochromogens.* Wenn *Hämatin*, gelöst in Eg. mit Al in Ggw. von Ni-Acetat reduziert wird, bildet sich ein Pigment,

das nach seinem spektroskopischen und chemischen Charakter als ein *Derivat des Hämochromogens* erscheint, in dem das Fe zum großen Teil durch Ni ersetzt ist. Das Ni-Salz spielt eine doppelte Rolle. Einerseits bildet es ein „Paar" mit dem Al und vermehrt so dessen reduzierende Kraft. Andererseits ersetzt es das Fe in dem durch Reduktion gebildeten unbeständigen Hämochromogen. Das neue Pigment ist viel beständiger als Hämochromogen. An der Luft wird es nicht verändert. Mit CO bildet es in alkal. Lsg. keine Verb. Die größere Beständigkeit ist wahrscheinlich an den Ersatz des Fe durch Ni gebunden. Der spektroskopische Charakter ist derselbe in alkal. und saurer Lsg. Trotzdem ein Teil des Fe noch vorhanden ist — was auf unverändertes Hämatin hindeutet — geben auch konz. Lsgg. des Pigments das γ-Spektrum des Hämatins nicht. Zur Erklärung dieser Tatsache wird die Annahme ZEYNEKS herbeigezogen, nach der bei der Reduktion des Hämatins sich zwei Moleküle Hämatin zu einem Molekül Hämochromogen vereinen. Das Ni-haltige Pigment enthielte dann bloß in der einen Hälfte des Doppelmoleküls Fe, in der anderen Hälfte Ni. Durch die Ggw. des letzteren wurde die Beständigkeit und das abweichende spektroskopische Verhalten bedingt.

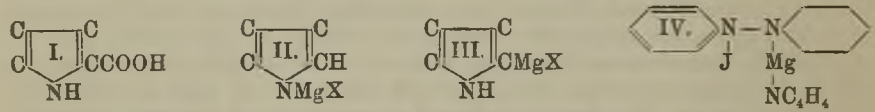
Bei Anwendung eines Al-Co-Paares wurde ein unbeständiges, leicht oxydierbares *Co-haltiges Reduktionsprod. des Hämatins* erhalten. $\alpha\,\lambda$ = 572—555, $\beta\,\lambda$ = 540—520. Bei der Einw. von Sn auf Hämatin in Eg. wurde ein *Sn-haltiges Derivat des Hämatins* erhalten.

Experimentelles. Reduktion des Hämatins mittels des Al-Ni-Paares. 1.808 g Hämatin, gel. in 1500 ccm Eg. werden mit 10 g reinem Ni-Acetat u. 1,5 g Al-Pulver in geschlossener Flasche (unter zeitweiliger Entfernung des Überdruckes an einer Vakuumpumpe) auf dem Wasserbade erhitzt. In ca. $^1/_2$ Stde. wird die ursprüngliche dunkelbraune Hämatinlsg. hellrot. Um diese leicht oxydierbare hellrote Verb. in das beständige, Ni-haltige Prod. überzuführen, muß ca. 8 Stdn. bei 70° erwärmt werden. Die filtrierte hellrote Lsg. wurde mit 9 l W. verd. u. 12 Stdn. stehen gelassen. Der hellrote Nd. wurde zur Reinigung von Fe-, Ni- u. Al-Salzen zuerst in 0,5%ig. NaOH gel., filtriert und angesäuert, nachher mit NH_3 versetzt, filtriert und angesäuert. Das Pigment ist unl. in W., swl. in A. u. Ä., zwl. in Eg., unl. in verd. Mineralsäuren. — Absorptionsbande: In NH_3 α = λ 572—550, β = λ 532—517, in KOH verd. α = λ 570—550, β = sehr schwach; in KOH konz. α = λ 570—550, β = λ 532—517, in Eg. verd. α = λ 565—550, β = 570—515; konz. α = λ 570—550, β = λ 530—515; in Eg. + HCl α = λ 568—548, β = λ 530—515. (Journ. of Physiol. **38**. 384—91. 15/6. Belfast. Physiol. Lab. Queens Univ.) GUGGENHEIM.

J. A. Milroy, *Die Kohlenoxydkapazität des reduzierten Säurehämatins.* Als *CO-Kapazität* wird diejenige Menge CO bezeichnet, welche sich mit der 1 g Fe entsprechenden Menge reduzierten γ-Hämatin verbindet. Es wird die Volumenverringerung (= CO-Absorption) gemessen, die erfolgt, wenn Hämatin — das kein CO absorbiert — in einer CO-Atmosphäre durch Chromoacetat reduziert wird. Die *Darst. des Hämatins* erfolgt durch Extraktion von 100 g der mit A. gewaschenen und getrockneten Blutkörperchen mit 1500 ccm einer Lsg., die pro 1 l Teil Eg., 2 Tle. Aceton und 5 ccm HCl enthält. Die Extraktion erfolgte auf dem Wasserbad. Das Hämin krystallisierte nach 24 Stdn. aus. Nach dem Abdampfen des Acetons wurde eine zweite Krystallisation erhalten. Das angewandte Verf. zur Best. der CO-Absorption (vgl. Original) ist ähnlich DUPRÉS App. für Harnstoffbest. oder HALDANES App. für die Best. der O-Kapazität des Blutes durch die $K_3Fe(CN)_6$-Methode, aber mit dem Unterschied, daß die Luft im App. vollständig durch CO ersetzt ist und daß das Gas in einer HEMPELschen Bürette über Hg statt über W. gemessen wurde. Das Hämatin wurde in Phenol gel. (100 ccm Phenol lösen 1,46 g

Hämatin). Der mittlere Wert der CO-Kapazität des reduzierten γ-Hämatins beträgt 355,6 ccm. Würde auf 1 Atom Fe 1 Mol. CO treffen, so betrüge die CO Kapazität 399,8 ccm. — Es ist wahrscheinlich, daß die Reduktion des Hämatins in 2 Stufen verläuft, die sich im Auftreten charakteristischer Absorptionsbande kennzeichnen. Bei der Reduktion des in Phenol gel. Hämatins mit Cr''-Acetat wird sofort die 2. Stufe erreicht. $\alpha = \lambda 588-560$, $\beta = \lambda 545-530$ (schwaches Band). Wird das Hämatin mit Zn-Staub in saurem A. (1 Teil Eg. auf 10 Tle. A) in CO_2-Atmosphäre reduziert, so wird zuerst ein Pigment gebildet, das bloß ein Absorptionsband ($\lambda 590-530$, stärkste Absorption bei $\lambda 555$) besitzt. Bei Anwendung einer stärker sauren Lsg. oder bei längerem Stehen wird auch die, der Reduktion mit Cr''-Acetat entsprechende Reduktionsstufe mit 2 Absorptionsbanden erreicht. (Journ. of Physiol. **38**. 392—400. 15/6. Belfast. Physiol. Lab. Queens Univ.) GUGGENHEIM.

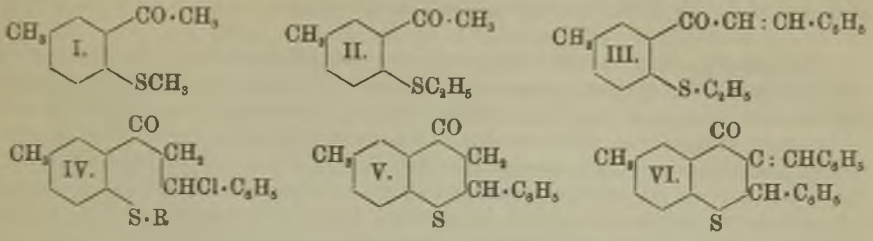
Bernardo Oddo, *Über das Jodmagnesiumpyrrol und seine Anwendung zu Synthesen von Pyrrolverbindungen.* Im Anschluß an seine früheren Unterss. (Atti R. Accad dei Lincei, Roma [5] **13**. II. 100; **16**. I. 413. 538; C. **1904**. II. 836; **1907**. I. 1543; II. 73) hat Vf. das *Jodmagnesiumpyrrol* in Form der Pyridinverb. dargestellt. Beim Durchleiten von CO_2 durch die äth. Lsg. des Jodmagnesiumpyrrols entstand, in besserer Ausbeute, als nach den bisher bekannten Methoden, die *α-Carbopyrrolsäure* (Formel I.) und mit Chlorkohlensäureester der *Äthylester* dieser S., so daß man also anzunehmen hat, daß die Magnesiaverb. der Formel II. sich in eine solche der Formel III. verwandelt und dann mit CO_2 reagiert.



Experimenteller Teil. Darst. des Jodmagnesiumpyrrols. 14,2 g Jodmethyl in wasserfreiem Ä. wurden mit 2 g Mg-Band behandelt u. dann tropfenweise 6,7 g Pyrrol in dem doppelten Volumen wasserfreiem Ä. hinzugefügt. Zur Abscheidung der Jodmagnesiumpyrrolverb. wurde durch Zusatz von 2 Mol. Pyridin in äth. Lsg. auf 1 Mol. der Pyrrolverb. möglichst bei Lichtausschluß die *Pyridinverb.* $C_{14}H_{14}N_3JMg$ (Formel IV.) dargestellt, gelbliches Pulver, am Licht grünbraun sich färbend und mit Feuchtigkeit sich allmählich zu Pyrrol, Pyridin, MgJ_2 und $Mg(OH)_2$ zers. — Darst. von α-Carbopyrrolsäure, $C_5H_5O_2N$. B. beim Durchleiten von CO_2 zuerst (1 Stde.) in der Kälte, dann ebenso lange auf dem Wasserbade durch 16,5 g Magnesiumjodmethyl + 6,7 g Pyrrol (Ausbeute 25—30%). Krystalle (aus wss. A.), F. 186°, bezw. 192° in geschlossenen, bezw. offenen Röhrchen, noch identifiziert durch den *Methylester*, F. 73—74°. — Chlorkohlensäureester und Jodmagnesiumpyrrol liefern in äquimolekularen Mengen den *α-Carbopyrrolsäureäthylester*, $C_7H_9O_2N$, gelbliche Fl., $Kp._{758}$ 235°, neben geringen Mengen einer zwischen 345—350° sd. Fl. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 649—59. 13/7. [Februar.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

K. Auwers und **F. Arndt**, *Umwandlung von Thiophenoläthern in Thioflavanonderivate.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 537; C. **1909**. I. 758.) Die Vff. teilen ein weiteres Beispiel der Ringbildung von Äthern der Thiophenole mit, bei welchem aber an Stelle des fünfgliedrigen Ringes der Oxythionaphthene der Sechsring der Thioflavanone entsteht. — *o-Aceto-p-thiokresolmethyläther* (I.), der sich als Thiophenoläther nicht nach den üblichen Methoden verseifen läßt, gibt mit Benzaldehyd, in Ggw. von Alkali kondensiert, nur harzige Prodd., mit HCl-Gas kondensiert, entsteht eine Verb., welche identisch ist mit einer Verb., die auch aus dem *Äthyl-*

äther (II.) gebildet wird. Es wird mithin bei der Vereinigung der Äther mit dem Aldehyd das an S gebundene Methyl oder Äthyl abgespalten. Zunächst wird das normale Benzalderivat III. gebildet; dieses lagert HCl im Sinne der Formel IV. an, darauf wird Alkylchlorid abgespalten, und das entstandene Methylthioflavanon V. tritt mit einem zweiten Benzaldehyd zum Endprod. VI., einem Benzalmethylthio-



flavanon zusammen. Daß sich HCl in umgekehrter Weise an die Benzalverb. (III.) angelagert hätte, und durch Abspaltung von Alkylchlorid ein Benzylthiocumaranon entstanden ist, ist deswegen ausgeschlossen, weil sonst die Einw. des zweiten Mol. Benzaldehyd nicht verständlich wäre, und weil das Reaktionsprod. eine Doppelbindung hat. — Die noch nicht beschriebenen Benzalflavanone entsprechen in ihren Eigenschaften durchaus den geschwefelten Verbb. In einem Falle wurde neben dem Benzalderivat auch dessen HCl-Anlagerungsprod. erhalten. — Das Benzalmethylthioflavanon gab keine Ketonrkk., Hydroxylamin wirkt nicht auf die Ketogruppe ein, sondern lagert sich an die Doppelbindung an. Die gewöhnlichen Flavanone lassen sich oximieren. Im Gegensatz zu den Äthern der Thiophenolketone lassen sich die analogen O-haltigen Substanzen nicht auf die gleiche Weise in Flavanone überführen; aus einem Gemisch von Benzaldehyd und der Verb. $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OCH_3)(CO \cdot CH_3)$ entstanden nur harzige Prodd. — Die Darst. von o-Benzoyl- u. der o-Isobutyrylthiokresolmethyläther gelang nicht in befriedigender Ausbeute, ebensowenig gelang es, den Isopropyläther des Thiokresols nach FRIEDEL-CRAFTS mit Acetylchlorid zur Umsetzung zu bringen. Der Äthyläther liefert dagegen mit Acetylchlorid das Keton (II.) ohne Schwierigkeit. Die B. von *Ketonen der Form* $R'S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot R$ scheint schwierig zu sein, sobald R oder R' ein Radikal von größerer Raumerfüllung ist.

Experimentelles. *Benzal-2-methylthioflavanon*, $C_{23}H_{18}OS$ (VI.); aus 5 g o-Aceto-p-thiokresolmethyl- oder -äthyläther und 6—7 g Benzaldehyd beim Einleiten von HCl-Gas nach 3 Tagen; man läßt $^1/_2$—1 Tag stehen; kurze, derbe, hellgelbe, glänzende Prismen und Pyramiden (aus h. A.), F. 109—110°; ll. in Bzl., sll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe; gibt mit Br in Chlf. das *Bromid*, $C_{23}H_{18}OBr_2S$; schwach gelbe, glänzende Nadeln (aus h. A.), F. 125°; zers. sich bei langsamem Erhitzen schon vorher; schwerer l. als die Stammsubstanz. — *Hydroxylaminanlagerungsprod.*, $C_{23}H_{21}O_2NS$; aus 1 Mol. Benzalverb. in alkoh. Lsg., 3 Mol. $NH_2OH \cdot HCl$ und 6 Mol. NaOH; weiße, glänzende Nadeln und Blättchen (aus h. Bzl.), F. 174—176° unter Zers.; unl. in wss. Laugen. — *Benzal-2-methoxyflavanon*, $C_{23}H_{18}O_2$; aus 2 g 2-Methoxyflavanon, $1^1/_2$—2 Mol. Benzaldehyd und HCl-Gas unter Kühlung scheiden sich feine, farblose Nädelchen des *Hydrochlorids*, $C_{23}H_{19}O_2Cl$, aus, vom F. 189°; die Mutterlauge gibt mit weiterem Benzaldehyd das Benzal-2-methoxyflavanon selbst; gelbe, kleine, glänzende Krystalle (aus A.), F. 118—119°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe; wird aus dieser. Lsg. durch W. in gelben Flocken ausgefällt. — *Benzal-2 methylflavanon*; aus 2-Methylflavanon, Benzaldehyd und HCl-Gas; F. 132—133°; ähnelt der Methoxyverb. — *o-Aceto-p-thiokresoläthyläther*, $C_{11}H_{14}OS$ (II.), aus dem *Thiokresoläthyläther* (Kp.$_{757}$ 221—222°; Kp.$_{15}$ 105°)

nach FRIEDEL-CRAFTS; glänzende, weiße, ll. Nadeln (aus PAe.), F. 75,5°; mit Wasserdampf flüchtig. — *p-Thiokresolisopropyläther*, $C_{10}H_{14}S$; entsteht bei $1^1/_2$-stdg. Kochen einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. Thiokresol, 1 Atom Na u. $1^1/_2$ Mol. Isopropylbromid; farbloses, terpenartig riechendes Öl; $Kp._{760}$ 228°, $Kp._{14}$ 110°; gibt mit $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. nach längerer Zeit geringe Mengen Thiokresol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2706—12. 24/7. [6/7.] Chem. Inst. Greifswald.) BLOCH.

K. Auwers und **F. Arndt**, *Anlagerung von Dimethylsulfat an Thiophenoläther.* Bei der Darst. des p-Thiokresolmethyläthers aus p-Thiokresol und Dimethylsulfat entsteht als Nebenprod. ein fester weißer Körper, der durch Zusammentritt äquimolekularer Mengen von Thiokresolmethyläther und Dimethylsulfat entstanden und mithin *Dimethyl-p-kresylsulfoniummethylsulfat*, $C_{10}H_{16}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OCH_3$, ist. Zu seiner Darst. erwärmt man die Komponenten 15—20 Min. auf dem Wasserbad, bis der durchdringende Geruch des Äthers verschwunden ist; er bildet glänzende, weiße, geruchlose Blättchen (aus absol. A. + Ä.) vom F. 97°. Auch in der Kälte vereinigen sich beide Komponenten. Beim Destillieren zerfällt der Körper in seine Bestandteile, deren Dämpfe bei etwa 200° übergehen. Im Destillat vereinigen sich die beiden Körper wieder. Daher ist das Sulfoniumsalz auch im destillierten Thiokresolmethyläther vorhanden. Es ist sll. in W., ll. in A. u. Chlf., verträgt Erwärmen mit verd. SS., wird aber durch Laugen in der Hitze sofort zers. Um den Thiokresoläther zurückzugewinnen, erhitzt man am besten mit feuchtem Natronkalk. — Auch der Äthyläther des p-Thiokresols verbindet sich bei gelindem Erwärmen mit Dimethylsulfat zum *methylschwefelsauren Salz des Methyläthyl-p-kresylsulfoniumhydroxyds*, $C_{11}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot OCH_3$; dickfl., farb- u. geruchloses Öl; Löslichkeit ähnlich der Dimethylverb.; zerfällt bei der Dest. nicht in die ursprünglichen Komponenten, sondern in den Methyläther des Thiophenols und Methyläthylsulfat, das dann weiter zers. wird. Daraus kann man schließen, daß *Methyl fester am Schwefel haftet als die höheren Alkyle* (vgl. auch das Verhalten der homologen Thiokresoläther gegen verseifende Mittel im vorstehenden Referat.) Man kann so den *Äthyläther eines Thiophenols* leicht und annähernd vollständig *in den* betreffenden *Methyläther überführen.* — Die Darst. solcher Anlagerungsprodd. aus einem aliphatischen Sulfid, dem Diäthylsulfid, gelang nicht, ebensowenig die Vereinigung von Jodmethyl, das sich leicht an aliphatische Sulfide anlagert, mit Thiophenoläthern. Aromatische und aliphatische *Sulfide* scheinen mithin in ihrem Additionsvermögen charakteristische Unterschiede aufzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2713—15. 24/7. [6/7.] Chem. Inst. Greifswald.) BLOCH.

Hermann Leuchs und **Wilhelm Schneider**, *Über die Darstellung isomerer Strychninsulfosäuren.* V. Mitteilung über Strychnosalkaloide. (IV. vgl. S. 715.) Bei der weiteren Verfolgung der Rk. zwischen Strychnin, MnO_2 und schwefliger S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4393; C. **1909**. I. 384), wobei es besser ist, statt des natürlichen unreinen Braunsteins gefälltes, nur etwas kaliumhaltiges MnO_2 anzuwenden, konnten die Vff. auch den Verbleib des weiteren Restes des Alkaloids aufklären. Sie isolierten zwei weitere einfache Sulfosäuren des Strychnins, von denen die eine wie die früher erhaltene S. direkt aus der Reaktionsflüssigkeit auskrystallisierte, während die zweite leichter l. erst nach Entfernung des Mn u. der SS. des Schwefels gewonnen werden konnte. Die drei isomeren SS. sind völlig verschieden und optisch aktiv. Die gemeinschaftliche Oxydation von Strychnin u. schwefliger S. dürfte darauf beruhen, daß auch das Alkaloid leicht aboxydierbaren H enthält; es werden bei der Verwandlung in Strychninonsäure durch Permanganat 2 H-Atome entfernt ($C_{21}H_{22}O_2N_2 : C_{21}H_{20}O_3N_2$), und zwar kann es sich nur handeln

um H, der aus der Gruppierung $CH_2 \cdot CH_3$ oder einer sehr ähnlichen eines partiell hydrierten Ringes austritt. Der Eintritt des Sulfosäurerestes an dieselbe Stelle kann das Auftreten von vier isomeren SS. veranlassen, von denen je zwei von gleicher Struktur, aber verschiedener Konfiguration sein müssen, denn der Rest $CH_2 \cdot CH_3$ ist wahrscheinlich auf beiden Seiten mit verschiedenen Radikalen verknüpft. Da von diesen Resten sicher der eine optisch aktiv ist, so können von den Isomeren auch nicht je zwei optische Antipoden sein. — Neben den drei isolierten SS. ist auch das Vorhandensein der vierten nicht völlig ausgeschlossen, da die Ausbeute nur 80—90% der theoretischen betrug. Möglicherweise rührt der Verlust aber auch vom Auftreten von Disulfosäuren oder von Zerss. bei der Isolierung her.

Über die Darst. und Trennung der Strychninsulfosäuren vgl. das Original. Aus 20 g Strychnin (bei 40—50° in 1200 ccm W. gel.), mit SO_2 u. 30 g MnO_2 entstehen annähernd 14 g der früher beschriebenen Säure I., 4 g der Säure II. und 4—5 g der Säure III. — *Strychninsulfosäure I.* Die beim Kochen der Nadeln unter W. entstehenden schwerer l. dicken Prismen sind die wasserfreie Form; man muß kochend heiß filtrieren u. sofort trocknen, da in der Kälte Rückverwandlung stattfindet. — *Strychninsulfosäure II.*, $C_{21}H_{22}O_5N_2S$; massive, kurze, prismatische Säulen (aus 300—320 Tln. h. W.) mit $2H_2O$, das zur Hälfte bei 105°, zur anderen Hälfte bei 135° abgegeben wird; färbt sich über 300° braun, dann schwarz u. schm. gegen 370° zu einem schwarzen Harz; zwl. in h. Eg., swl. in h. A., ll. in Soda u. Laugen, unl. in verd. HCl; gibt die Strychninrk. mit Chromsäure; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_{10}$-n. NaOH (0,2091 g bei 105° getrocknet, gel. zu 9,91 g) = —138°; nach längerem Stehen färbt sich die Lsg. rötlich und dreht dann etwas stärker. — *Strychninsulfosäure III.*; flächenreiche, diamantähnliche Krystallpolyeder oder vierseitige massive Tafeln (aus 10 Tln. h. W.), mit $3H_2O$, die bei 105° abgegeben werden; Nadeln oder dünne Prismen (aus h. A.); färbt sich von 250° an und schm. bei 268—269° (korr. 276°) unter Zers.; gibt die Ottosche Strychninrk.; ll. in Soda und verd. Lauge; gibt mit konz. Lauge einen öligen Nd. (Salz?), das sich in W. leicht löst; l. in 20%ig. HCl u. in Eg. Die Nadeln oder Prismen aus A. sind sll. in W. u. bilden damit das schwerer l. Hydrat, das sich in 3—4 Tln. h. W. löst; noch schwerer l. breite Nadeln entstehen bei der Krystallisation aus einer w. konz. Lsg.; in der Kälte erfolgt Rückbildung der polyedrischen Krystalle; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_{10}$-n. NaOH (0,167 g wasserfreie Substanz gel. zu 8,26 g) = +163,3°; die Lsg. färbt sich rötlichgelb ohne Änderung der Drehung. (Ber. Dtsch. Chem Ges. **42**. 2681—85. 24/7. [5/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Bloch.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des Excelsins.* (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 617—22. 15/8. — C. **1907**. II. 1799.) Busch.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des Glycinins aus der Sojabohne.* (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 623—28. 15/8. — C. **1908**. I. 50.) Busch.

Physiologische Chemie.

N. Castoro, *Beitrag zum Studium der löslichen Kohlenhydrate und der Hemicellulosen in den Samen von Cicer arietinum.* Die vom Vf. benutzte Methode der fraktionierten Extraktion mit 99, 90 und 70%ig. A. lieferte bei der Extraktion der l. Kohlenhydrate aus den Samen von Cicer arietinum gute Resultate. Aus dem 99%ig. alkoh. Extrakt wurden *Lecithin* und *Saccharose* isoliert, in dem 90%ig. alkoh. Extrakt wurden *Glucose* oder *Fructose*, bezw. beide Kohlenhydrate nach-

gewiesen, indem mittels Phenylhydrazin und Essigsäure Glucosazon dargestellt wurde. Aus dem 70%ig. alkoh. Extrakt wurde schließlich ein Polysaccharid, *γ-Galaktan* genannt, isoliert, das aus seinen konz., wss. Lsgg. durch absoluten A. in weißen Flocken, sehr hygroskopisch, unl. in absolutem A., sll. in W., gefällt wurde. Dieses γ-Galaktan gibt mit Phenylhydrazin und Essigsäure kein Osazon, reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach dem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, liefert mit verd. HNO_3, D. 1,15, *Schleimsäure*, zeigt in wss. Lsg. starke Rechtsdrehung, $[\alpha]_D^{20} = +146{,}66°$ (?), und nach der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren ein um etwa 90° vermindertes Drehungsvermögen; gibt beim Erhitzen mit HCl u. Resorcin die SSELIWANOWsche Rk. Die nähere Aufklärung dieses Galaktans, das vielleicht mit anderen bisher schon bekannten Polysacchariden identisch ist, ist Vf. noch nicht geglückt. Nach den Unterss. des Vf. enthalten die Hemicellulosen der Samen von Cicer arietinum anscheinend ein *Paragalaktan-Araban* u. ein *Lävulan*. Wegen der Einzelheiten der Unters. sei auf das Original verwiesen. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 608—25. 13/7. [1/2.].) ROTH-Cöthen.

H. **Pieper**, *Zur Methode der Keimprüfung*. Eine vergleichende Prüfung von 10 verschiedenen Grassamen zeigte, daß die Gräser sehr verschiedene Ansprüche an die Keimbedingungen (Keimbett, Feuchtigkeit, Temperatur, Belichtung) stellen. Bei den jeweilig zu wählenden Keimbedingungen werden diese Verschiedenheiten zu berücksichtigen sein, doch sind für ihre endgültige Festlegung noch umfangreiche Unterss. erforderlich.

An Stelle der Keimenergie (Prozentzahl der nach einer bestimmten Zeit gekeimten Samen) empfiehlt Vf., die durchschnittliche Keimzeit anzugeben, d. i. die Summe der Prodd. aus gekeimten Samen und Zeit in Tagen, dividiert durch die Gesamtkeimfähigkeit. Ferner hält es Vf. für zweckmäßig, bei *Grassämereien* an Stelle der Keimfähigkeit der vollen Körner, deren Unterscheidung von den tauben auf Schwierigkeiten stößt, die Keimfähigkeit in Gewichtsprozenten auszudrücken, indem das beim Abschluß der Prüfung nicht Gekeimte, gleichgültig ob voll oder taub, trocken gewogen u. von der eingekeimten Menge abgezogen wird. (Journ. f. Landw. **57**. 137—47. 26/7. Dresden.) MACH.

W. **Staniszkis**, *Beiträge zur Kenntnis des Umsatzes von P_2O_5 im Pflanzenorganismus*. Die während einer Vegetationsperiode durchgeführte Unters. von *Hirsesamen* (Aussaat und Ernte) und von *Hirsepflanzen* (im ganzen oder später in Stengel und Rispen getrennt) hat zu nachstehenden Ergebnissen geführt (bezw. der analytischen Verff. muß auf das Original verwiesen werden): 1. In den *Samen* läßt sich anorganische *Phosphorsäure* nachweisen; sie bildet aber nur einen geringen Teil der hauptsächlich in organischer Bindung vorhandenen Gesamt-P_2O_5. Die Verteilung der P_2O_5-Formen in den Samen ist wahrscheinlich von dem P_2O_5-Reichtum des Bodens, auf dem die Pflanzen gewachsen sind, abhängig. — 2. Während der unter n. Bedingungen stattfindenden Entw. der Hirse verläuft die P_2O_5-Aufnahme mit der B. der Trockensubstanz bis zum Ende der Vegetation parallel. — 3. Der Umsatz der Phosphate in P-haltige organische Verbb. ist bis zur Periode der Rispenbildung nur gering (meistenteils B. von Lecithinen und P-haltigen Eiweißkörpern). — 4. In den 4 ersten Stadien der Entw. konnte P_2O_5 des *Phytins* nicht nachgewiesen werden. — 5. Die lebhafteste Verarbeitung der Phosphate zu organischen Verbb. findet in der Periode des Samenansatzes statt, in der sich energisch sowohl P-haltige Eiweißkörper wie auch besonders Phytin bilden. — 6. In der Reifungsperiode der Samen konnte eine Abspaltung der Phytin-P_2O_5 von den Eiweißverbb. nicht beobachtet werden; die Menge der Eiweißkörper-P_2O_5 war bis zum Ende der Vegetation im Steigen begriffen. — 7. Das Maximum an Lecithingehalt

fällt in das Anfangsstadium der B. der Rispen; ein Beweis, daß die *Lecithine* in dieser Periode die wichtigste Rolle spielen. Später unterliegen sie teilweise dem Zerfall. — 8. Nach der B. der Rispen findet eine beständige Wanderung von P_2O_5 aus den Stengeln nach den Rispen statt. — 9. *Stickstoff* wird von der Hirse bis zum Ende der Vegetation aufgenommen. — 10. Die B. von P-freien Eiweißkörpern überwiegt in den Anfangsstadien bei weitem die B. von Nucleoalbuminen, bezw. -proteiden. — 11. Die Menge von N der Eiweißkörper nimmt in der Periode der B. der Rispen ab, trotz gleichzeitiger Zunahme der Menge von Gesamt-N. Dies zeugt von einer Spaltung der Eiweißkörper in dieser Periode, wodurch die Zufuhr der N-haltigen Verbb. zu den Samen erleichtert wird. — 12. Eine Zunahme von N der Eiweißkörper findet nach Ausbildung der Rispen ausschließlich in den Rispen statt; in den Stengeln ist sogar eine gewisse Abnahme zu sehen. — 13. Im Laufe der Reifung wird in den Rispen immer ein größerer Teil von N zum N der Eiweißkörper; in dem Samen ist fast der ganze N (97%) in dieser Form vorhanden. — 14. Gegen Ende der Vegetation überwiegt die Bindung des P zu Eiweißkörpern die Bindung des N zu Eiweißkörpern. P-haltige Eiweißkörper entstehen dem zufolge auch aus P-freien Eiweißkörpern, die in den Pflanzen im fertigen Zustande enthalten sind. — 15. Im Samen sind nach dem Verhältnis von P der Eiweißkörper zu N der Eiweißkörper reichlich Nucleoproteide enthalten. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 95—123. Juni. Krakau. Agrik.-chem. Lab. d. Jagell.-Univ.) MACH.

H. Wislicenus, *Über kolloidchemische Vorgänge bei der Holzbildung und über analoge Vorgänge außerhalb der Pflanze.* In der vorliegenden Studie erörtert Vf. zunächst die zwei Stufen des kolloidalen Holzbildungsvorganges: 1. Die B. des Cellulosegerüstes als einfache Gelierung der im Plasma vorgebildeten Cellulosesubstanz, und 2. die Verdickung durch Adsorption in den durch Quellung und Osmose gedehnten Gerüstmassen und durch Gelbildung (Dickenwachstum, Verholzung). Hierbei behandelt Vf. auch die auffallende Analogie mit dem Wachstumsmechanismus der *Fasertonerde* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. Suppl.-Heft 2. 11; C. **1908**. I. 1580 u. dort angegebene Literatur), deren mkr. Gestaltung an der Hand von Abbildungen von **Ludwig Jost** beschrieben wird.

Im experimentellen, in Gemeinschaft mit **M. Kleinstück** ausgeführten Teil wird über Adsorptionsverss. mit *Baumsäften* (*Kambial-* und *Frühjahrs-* oder *Blutungssäften*) mittels des in der oben zitierten Arbeit angegebenen Verf. der Adsorptionsanalyse berichtet.

Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt: Es bestehen weitgehende und in der Kolloidtheorie innerlich begründete Analogien a) in der B. des Cellulosegerüstes (Fasern und andere Gewebselemente) der Pflanze, bei welcher die Celluloseerzeugung im vitalen Plasmakatalysator den Holzbildungsvorgang einleitet mit b) der Entstehungsweise der gewachsenen Fasertonerde aus dem katalytischen Bildner Al(Hg), sowie c) in gewissen Struktureigentümlichkeiten beider, trotz einiger äußeren Verschiedenheiten, deren Ursache bei der Entstehung der Tonerdefaser erkennbar ist; d) in der Adsorptionswrkg. beider Gerüststoffe gegenüber kolloiden und krystalloiden Pflanzensaftbestandteilen.

Die vergleichende Prüfung der Baumsäfte ergab, daß im Kambialsaft im Juli große Mengen adsorbierbarer *Kolloide* zugegen sind, die im August im Saft der Birke und Eberesche beträchtlich zurückgehen; etwa auf die Höhe der Kolloidmenge im Frühjahrssaft, bei dem nur kleine Änderungen bis zum Zeitpunkt der Knospenentfaltung zu erkennen sind. Der Holzbildungsvorgang ist hiernach stofflich — abgesehen von der „vitalen" Celluloseerzeugung — sowohl im ganzen, wie in seinen beiden Hauptstufen als kolloidchemischer, aus Gelierung und Adsorption sich kombinierender Vorgang anzusehen, und zwar derart, daß a) in der 1. Stufe

die zur Micellen-, Gewebs- und Faserstruktur führende Cellulosegelbildung den Oberflächenkörper des heterogenen Kolloidsystems ergibt, und b) dieses Cellulosegel oder seine Quellungsprodd. von den kolloiden Saftstoffen der Pflanze teils durch Adsorption, teils durch Gelhautauflagerung umhüllt wird. Es existiert kein zwingender Nachweis für die Anschauung, daß im Holz ein wesentlicher Teil des „Lignins" mit der Cellulose chemisch verbunden (verestert) sei. Dagegen zwingen die vom Vf. zusammengestellten Tatsachen zu der Annahme, daß die Verholzung im wesentlichen durch die Kolloidgesetze geregelt wird. Das *Lignin* ist demnach ein je nach den Voraussetzungen der allgemeinen und selektiven Adsorption und Gelbildung wechselndes Gemenge aus dem ernährenden Saftstrom ausgeschiedener Kolloide, von welchen ein Teil reversibel, ein anderer Teil irreversibel an die Cellulose angelagert ist. (Thar. forstl. Jahrbuch **60**. 313—58. Juli. Sep. vom Vf.)

MACH.

Wilhelm Meyerstein, *Über den Einfluß des Cholesterins auf die Seifenhämolyse.* Zusatz von *Cholesterin* hemmt die hämolytische Eigenschaft von Na-Oleinat. Wurde das Cholesterin (1%ige Suspension in physiologischer NaCl-Lsg.) zur 0,05%ig. Seifenlsg. gegeben und erst nach einer gewissen Zeit die Blutkörperchen (defibrinierte Hammelblutemulsion) zugefügt, so zeigte sich, daß mit steigenden Zeiten die Verzögerung des Eintritts der Hämolyse wuchs, während ein vermehrter Zusatz von Cholesterin ohne Wrkg. blieb. Eine vollkommene Aufhebung der Hämolyse wurde erreicht, wenn nach Zufügung des Cholesterins (und der zur Auffüllung notwendigen NaCl-Lsg.) das Cholesterinseifengemisch aufgekocht wurde. Die Blutkörperchen wurden nach erfolgter spontaner Abkühlung der Röhrchen zugegeben. Selbst nach 12 Stdn. war keine Hämolyse eingetreten. Durch Extraktionsverss. mit Ä. gelang es nicht, aus dem Seifencholesteringemisch eine Substanz zu isolieren, die sich von Na-Oleinat oder von Cholesterin unterschied.

0,05%ige Na-Oleinat in physiologischer NaCl-Lsg. vermag bei mehrfachem Aufkochen 0,18% Cholesterin zu lösen. Das gelöste Cholesterin übt die beobachtete antihämolytische Eigenschaft aus. 0,1% gel. Cholesterin genügt, um die Blutkörperchen vor der Hämolyse zu schützen. Das Cholesterin schützt durch Ablenkung der Seife von den roten Blutkörperchen. Auch andere Lipoide (*Kephalin*, *Cerebrosid*) und Fettsäureseifen (Na-Stearinat) erzielen einen schützenden Effekt gegen die Ölsäure-Seifenhämolyse. Einzelne dieser Körper (stearinsaures Na, Kephalin) hämolysieren in einer gewissen Konzentration selbst. Wenn sie aber mit einem anderen hämolysierenden Lipoid zusammentreffen, findet keine Addition dieser Wrkgg., sondern im Gegenteil eine gegenseitige Abschwächung statt. (Arch. f. exp. Pathol. u Pharmak. **60**. 385—89. 16/6. Straßburg. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Percival Hartley, *Über die Natur des in der Leber, Niere und Herz enthaltenen Fettes.* II. Teil. Das Organ-(Leber-, Herz- und Nieren-)fett unterscheidet sich in mehreren Eigenschaften (Jodzahl = 115—135; leichte Veränderlichkeit durch Hitze und durch Luft-O) vom Bindegewebsfett (vgl. Journ. of Physiol. **36**. 17; C. **1907**. II. 1253). Die vorliegende Arbeit versucht eine Charakterisierung der einzelnen im Organfett enthaltenen Fettsäuren. Die Fettsäuren wurden fraktioniert in gesättigte (Palmitin- u. Stearinsäure) u. ungesättigte Fettsäuren (Oleinsäure, Linoleinsäure, eine S. $C_{20}H_{32}O_2$). Ungefähr die Hälfte der höheren Fettsäuren der Leber sind ungesättigt und zum Teil an lecithinartige Komplexe gebunden. 10% der ungesättigten SS. bestehen aus der S. $C_{20}H_{32}O_2$. Linoleinsäure ist in größerer Menge vorhanden als Oleinsäure. Die Trennung u. Charakterisierung der einzelnen ungesättigten SS. erfolgte durch fraktionierte Dest. der Methylester durch Darst. der Bromadditionsprodd. und durch Oxydation. Auf diese Weise konnte eine *Octobromarachidinsäure*, $C_{20}H_{32}O_2Br_8$, resp. eine *Octohydroxyarachidinsäure*, $C_{20}H_{40}O_{10}$,

als Derivate der *Säure* $C_{20}H_{32}O_2$ dargestellt werden. Die Oleinsäure des Leberfettes erwies sich verschieden von anderen Ölsäuren. Bei diesen liegt die doppelte Bindung in der Mitte der C-Kette; bei der Oleinsäure des Leberfettes zwischen dem 6. und 7. C-Atom, vom CH_3-Ende der Kette gerechnet. Das Vorkommen der Linoleinsäure wurde bewiesen durch Darst. einer *Tetrahydroxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_6$. Das Vork. der mehrfach ungesättigten, leicht oxydierbaren SS. in der Leber wird erklärt durch die Annahme, daß solche SS. ein Zwischenstadium darstellen, welches die Fette bei ihrem Abbau passieren.

Experimentelles. *Trennung der gesättigten und der ungesättigten SS.* Sie beruht auf der Leichtlöslichkeit der Pb-Salze der ungesättigten SS. in Ä. 50 g der Fettsäuren wurden in 500 ccm einer 2%igen Lsg. von KOH gelöst und der Überschuß des Alkalis auf Phenolphthalein neutralisiert. Die neutrale Seifenlsg. wird h. in 750 ccm einer h. 7%ig. Pb-Acetatlsg. gegossen. Die ausgefällten Pb-Seifen werden 3-mal mit h. W. gewaschen, getrocknet und mit 1,5 l und 0,5 l w. Ä. extrahiert. Die äth. Lsg. der Pb-Salze wird mit 20%ig. HCl zers. Die äth. Lsg. der Fettsäuren wird vom $PbCl_2$ und H_2O getrennt und gewaschen. Die letzten Teile des Ä. wurden im Vakuum im CO_2-Strom eingedampft. Ausbeute 40—50% der ursprünglichen SS. Jodzahl 165—175. Die nach dieser Methode dargestellten ungesättigten SS. sind durch Cholesterol und unverseiftes Material verunreinigt. Die Verunreinigungen können durch Extraktion der K-Salze mit Ä. entfernt werden. Mittleres Mol.-Gew. der gereinigten SS. 312,5. — *Destillation der Methylester der ungesättigten SS.* 125 g ungesättigte Fettsäuren (Jodwert 170,1) gel. in 200 ccm CH_3OH werden mit 10 ccm konz. H_2SO_4 2 Stdn. gekocht u. die Ester in üblicher Weise isoliert. Aus dem Estergemisch krystallisierte Cholesterol. Jodzahl der Ester 167,4. 96,8 g des Esters wurden bei 3 mm destilliert. 1. Fraktion (63,1 g): 160—170°. Jodzahl 146,2. 2. Fraktion (4,7 g): 170—180°. Jodzahl 212,2. 3. Fraktion (8,8 g) 180—190°. Jodzahl 249,2. 4. Fraktion (4,5 g) über 190°. Jodzahl 249,2. Fraktion 1—3 farblose Öle. Fraktion 4 gelblich. Fraktion 1 wurde noch einmal fraktioniert. 1a. (29,4 g) 150—155°. Jodzahl 127,5. 1b. (27,3 g) 155—159°. Jodzahl 159. 1c. (3,6 g) über 159°. Jodzahl 227,2. Fraktion 1c und Fraktion 2, Fraktion 3 u. 4 wurden gemischt u. noch einmal destilliert. So wurden 4 Fraktionen erhalten: Fraktion 1a, 1b (1c + 2), (3 + 4). Diese lieferten nach der Verseifung folgende Fettsäuren:

Fraktion	Gewicht der verseift. Ester	Jodzahl der Ester	Gewicht der erhaltenen SS.	Jodzahl der SS.	Mittleres Mol.-Gew.
1a	6,0	127,5	5,66	129,5	287
1b.	6,0	129,0	5,47	162,3	290
1c + 2.	7,5	{227,2 / 212,0}	7,15	226,1	305
3 + 4.	10,1	249,2	9,53	264,9	313

Fraktion 1a und 1b besteht hauptsächlich aus Olein- und Linoleinsäure. Fraktion (1c + 2) und (3 + 4) enthalten große Quantitäten von SS., die ungesättigter sind und ein größeres Mol.-Gew. haben als Linoleinsäure.

Bromierung der ungesättigten Fettsäuren. Die Bromierung erfolgte mit einem geringen Br-Überschuß in Eg.-Lsg. bei niedriger Temp. Nach 3 Stdn. wurde das ausgeschiedene Additionsprod. filtriert, mit Eg., k. A. und absol. Ä. gewaschen. Weißes Pulver. Es wurde mehrere Tage mit PAe. extrahiert. Dieser löste eine geringe Menge einer bei 222—224° schm. Substanz. Der größte Teil war unl. in PAe. Die Analyse und das Verhalten stimmte auf *Octobromarachidinsäure*, $C_{18}H_{28}O_2Br_8$. Weißes Pulver. Bräunt sich bei 220°. Schmilzt nicht im Capillar-

rohr; auf dem Pt-Blech schmilzt es zu einer braunen Fl. Unl. in allen organischen Lösungsmitteln.

Oxydation der ungesättigten Fettsäuren der Leber. 50 g des Gemisches der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren wurden gel. in 50 ccm KOH (D. 1,145), auf 2 l verd. u. bei 0° unter Umrühren mit 2 l k., 1,5%ig. $KMnO_4$ versetzt. Das ausgeschiedene MnO_2 wurde durch SO_4 in Lsg. gebracht. Von einem flockigen Nd. wurde abfiltriert. Aus diesem wurde mit PAe. eine Fraktion A, mit Ä. eine Fraktion B herausgelöst. Der Rückstand bildet die Fraktion C. Das Filtrat vom flockigen Nd. wurde mit KOH neutralisiert, von etwas MnO_2 filtriert u. auf 200 ccm eingedampft. Nach Zusatz von 10%ig. SO_4 schied sich ein weißer Nd. D ab. Aus dem Filtrat wurde mit Wasserdampf eine Substanz E übergetrieben. Rückstand = Portion F. **Fraktion A.** 50 g gemischte SS. geben 56,8% = 28,4 g. Diese bestanden zum Teil aus unveränderten ungesättigten SS. (Jodzahl des Gemenges = 37—49,2) und größtenteils aus gesättigten SS. Durch Darst. der Methylester und fraktionierte Dest. derselben wurden Prodd. gewonnen, die bei der Verseifung Palmitinsäure (F. 55—56°) und Stearinsäure geben. **Fraktion B** besteht aus *Dihydroxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$. 50 g gemischte SS. geben 2,19 g. Aus h. 70% A. oder aus h. W. in hexagonale Prismen. F. 129,5°; l. in Ä., A., Aceton, Essigäther, ll. in Chlf. und h. W. Zur Ortsbest. der Doppelbindung werden 7,5 g Dihydroxystearinsäure in 250 ccm einer 1%ig. KOH-Lsg. gelöst, d. h. Lsg. wurde mit 8 g $KMnO_4$ in 600 ccm W. oxydiert. Aus der filtrierten, mit 10%ig. H_2SO_4 behandelten Lsg. konnte mit Wasserdampf Capronsäure überdestilliert werden. Im Rückstand fand sich Oxalsäure. Ferner wurde eine kleine Menge von Dekamethylendicarboxylsäure, $(CH_2)_{10}(COOH)_2$, gebildet. Bei analoger Behandlung der Fettsäuren des Bindegewebefetts resultierte eine Dihydroxystearinsäure vom F. 134°, die bei weiterer Oxydation flüchtige Pelargon-(= Nonyl-)säure lieferte, welche durch ihr Amid, $C_9H_{19}NO$ (F. 93—94°), charakterisiert wurde.

Fraktion C. Ausbeute aus 50 g Fettsäuregemisch ca. 6,3 g. Das gelbliche Rohprod. wurde aus h. W. umkrystallisiert. Die ersten Fraktionen geben nach wiederholtem Umkrystallisieren ein Prod. vom F. unter 160°, die höheren Fraktionen schmelzen bei 175°. Die beiden Prodd. repräsentieren zwei, wahrscheinlich isomere *Tetrahydroxystearinsäuren*, $C_{18}H_{36}O_8$; l. in h. W., 70%ig. A., unl. in PAe. und Ä. Bei weiterer Oxydation mit h. $KMnO_4$-Lsg. entstehen Essigsäure und Capronsäure. **Fraktion D** wurde aus 50%ig. A. u. dann aus h. W. umkrystallisiert. Rechteckige Prismen; ll. in W. F. 195°. Die Substanz ist *Octohydroxyarachidinsäure*, $C_{20}H_{40}O_{10}$. **Fraktion E.** Die mit NaOH neutralisierten SS. wurden zur Trockne gedampft. Die mit 10%ig. H_2SO_4 wurde mit Ä. extrahiert u. fraktioniert. Es wurden Ameisen-, Essig- und Capronsäure nachgewiesen. Aus der **Fraktion F**, dem Rückstand, konnten keine krystallisierbaren Prodd. isoliert werden (Journ. of Physiol. **38**. 353—74. 15/6. Listers Inst. of Preventive Medic.) GUGGENHEIM.

Karol Rieder, *Über die Undurchlässigkeit der Froschhaut für Adrenalin.* Die Haut von Rana temporaria ist undurchlässig für Adrenalin. Diese Undurchlässigkeit ist nicht durch eine Zerstörung des Adrenalins in der Froschhaut bedingt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 408—19. 16/6. Göttingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

C. Gordon Douglas und **J. S. Haldane**, *Die Ursachen des periodischen oder Cheyne-Stokesschen Atmens.* Das *Cheyne-Stokessche Atmen* erfolgt unter den anormalen Bedingungen, bei welchen die Erregung des Respirationszentrums teilweise oder vollständig vom O-Mangel abhängt (vgl. folgendes Ref.). Periodisches Atmen kann sehr leicht an normalen Personen durch einfache Methoden (Apnoe durch forciertes Atmen) hervorgerufen werden, welche den alveolaren O-Druck erniedrigen.

Die Erniedrigung des alveolaren O-Druckes während der primären Apnoe und der nachfolgenden Senkung des O-Druckes im arteriellen Blut und im Respirationszentrum führt zur B. von Milchsäure im Respirationszentrum. Infolgedessen ist die Reizschwelle des CO_2-Druckes im Respirationszentrum bedeutend erniedrigt. Das Zentrum wird gereizt, obgleich der herrschende CO_2-Druck mehr als 10 mm unter der normalen Reizschwelle liegt. Die infolge der Reizung einsetzende Atmung hebt den alveolaren O-Druck und vermindert den CO_2-Druck. Dadurch wird der O-Mangel beseitigt, die gebildete Milchsäure wird oxydiert u. der CO_2-Druck sinkt weit unter die Reizschwelle. Es resultiert Apnoe. Diese wird beendet, wenn der alveolare O wieder genügend gesunken ist, um durch B. von Milchsäure die Reizschwelle des CO_2-Druckes so weit zu erniedrigen, daß der im Zentrum herrschende subnormale CO_2-Druck zur Reizung genügt. Durch das öftere, periodische Wiederholen dieses Prozesses steigt der CO_2-Druck im Zentrum, und die normalen Beziehungen des Zentrum-CO_2-Druckes u. des alveolaren CO_2-Druckes werden wieder hergestellt.

Der O-Mangel kann auch verursacht werden durch verlangsamte Zirkulation, welche durch die herrschende Apnoe bedingt ist. Bei der langsamen Strömung wird der O-Verbrauch in den Geweben vermehrt, der O-Druck im Respirationszentrum wird infolgedessen vermindert, und es herrscht O-Mangel, trotzdem der alveolare O-Druck nicht so weit gesunken ist, um unter normalen Atmungs- (resp. Zirkulations-) verhältnissen O-Mangel zu erzeugen. (Journ. of Physiol. **38**. 401—19. 15/6. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

C. **Gordon Douglas** und **J. S. Haldane**, *Die Regulation der normalen Atmung.* Das Respirationszentrum wirkt als sehr empfindlicher Regulator für den CO_2-Druck. In dieser Eigenschaft stellt es durch Regulation der Atmung einen beinahe konstanten CO_2-Druck her im Zentrum und indirekt im arteriellen Blut und in der Alveolarluft. Die Regulationstätigkeit des durch die CO_2-Schwankungen erregten Respirationszentrums ist eine gleichmäßige, d. h. es zeigen sich keine periodischen Schwankungen, die bedingt sind durch die infolge der Muskelarbeit und infolge willkürlicher und unwillkürlicher Störungen auftretenden Variationen des Gasaustausches. Vff. suchen nach den Bedingungen dieser gleichmäßigen Regulationstätigkeit. Sie finden diese in der CO_2-Kapazität des Respirationszentrums, der Alveolarluft und des Blutes und der Gewebe. In den anormalen Fällen, wo O-Mangel das Respirationszentrum erregt, wird keine gleichmäßige Regulationstätigkeit ausgelöst. Es resultieren periodische Schwankungen (vgl. vorst. Ref.). Diese sind bedingt durch die Abwesenheit eines größeren O-Vorrates im Respirationszentrum und durch die größere Variabilität des prozentualen O-Gehaltes der Alveolarluft.

Die durch Muskeltätigkeit bewirkte Hyperpnoe ist bei mäßiger Arbeit nur durch die Steigerung des CO_2-Druckes im Respirationszentrum bedingt. Bei sehr anstrengender Arbeit kommt hinzu noch eine Verringerung der Reizschwelle des CO_2-Druckes, bedingt durch das Auftreten von Milchsäure. Infolgedessen wird die Hyperpnoe noch mehr vermehrt, und eine große Menge vorgebildeter CO_2 wird aus dem Körper entfernt, so daß der Respirationskoeffizient und die Hyperpnoe während dieser Zeit höher werden, als der vermehrten CO_2-Produktion oder der verminderten Reizschwelle des CO_2-Druckes entspricht. (Journ. of Physiol. **38**. 420—40. 15/6. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

S. Schoenborn, *Zur Wirkung der Thyreoideastoffe.* Mit NaCl-Glycerin hergestellte Schüttelextrakte von steril entnommenen menschlichen, normalen und pathologischen Schilddrüsen wurden Katzen intravenös injiziert. Es zeigte sich

keine gleichmäßige *Wrkg. der Schilddrüsenextrakte auf Blutdruck und Puls.* Häufig trat als erstes Symptom eine mehr oder minder erhebliche Blutdrucksenkung (bis auf 22% des Anfangsdruckes) auf. Beim Nachlassen der Blutdrucksenkung stellten sich in mehreren Fällen die sogenannten Aktionspulse ein, die auch durch gleichzeitige Infusion von Schilddrüsenpreßsaft und Suprarenin hervorgerufen werden konnten (KRAUS und FRIEDENTHAL, Berl. klin. Wchschr. 1908. Nr. 38). In der Wrkg. intravenös injizierter Extrakte von Basedowstrumen und von gewöhnlichen Strumen auf das Herz u. das Nervensystem der Katze besteht nur eine graduelle, keine prinzipielle Verschiedenheit. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 390—94. 16/6. Heidelberg. Lab. d. Med.-klin. u. d. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Lewin und **O. Poppenberg**, *Die Kohlenoxydvergiftung durch Explosionsgase. Experimentelle Untersuchungen über Vergiftungen bei der Explosion von organischen Nitroprodukten.* Enthalten die Sprengstoffe weniger O, als zur Umwandlung des gesamten C in CO_2 und des H in H_2O nötig ist, so bildet sich ein von der Explosionstemp. abhängiges Gleichgewicht zwischen CO_2, H, CO und H_2O, das bei großem Explosionsdruck durch B. von CH_4 und CO_2 beeinflußt wird. In Fällen, wo es aus bestimmten Gründen nicht zur vollkommenen Detonation kommt, verläuft die Zers. — mit Auskochen der Sprengladung bezeichnet — unter B. von Stickoxyden. Die Arbeit der Vff. beschäftigt sich mit der wissenschaftlichen Aufklärung der toxikologischen Verhältnisse, die durch Einw. verschiedenartiger, in Vergasung übergegangener Explosionsstoffe auf tierische Lebewesen eintreten. Zu den Vergiftungsverss. wurden die Gase in Anwendung gezogen, die entstehen bei der Explosion von Nitrocellulosepulver, Dynamit und Gelatinedynamit, Kohlencarbonit, Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Ammonal. Die aus der Explosionsbombe entnommenen Gasprodd. der untersuchten Sprengstoffe hatten folgende Zus.: *Gase von Nitrocellulosepulver:* CO 46,87%, CO_2 16,8%, O 0,08%, CH_4 1,26%, H_2 20,44%, N_2 14,9%. *Gase von Gelatinedynamit:* CO 34,00%, CO_2 32,63%, CH_4 0,75%, H_2 10,00%, N_2 21,00%. *Gase von Carbonit:* CO 36,0%, CO_2 19,2%, CH_4 2,8%, H_2 27,6%, N_2 14,4%. *Gase von Pikrinsäure:* CO 61,05%, CO_2 3,46%, O 0,34%, CH_4 1,02%, H_2 13,18%, N_2 21,1%. *Gase von Trinitrotoluol:* CO 57,01%, CO_2 1,93%, O 0,11%, H_2 20,45%, N_2 18,12%. *Gase von Ammonal:* CO 23,74%, CO_2 6,09%, O 0,05%, CH_4 0,17%, H_2 36,28%, N_2 33,7%. Es wurde nachgewiesen, daß beim Schuß mit der normalen Patrone die abgefangenen Pulvergase des Nitrocellulosepulvers und bei Sprengungen mit Pikrinsäure und Trinitrotoluol der prozentuelle Gehalt an CO_2 und CO derselbe ist wie bei der Vergasung der Substanzen in der Explosionsbombe. Hingegen wird, wenn bei dem Schusse Mündungsfeuer auftritt, durch den atmosphärischen O die Hauptmenge des CO zu CO_2 verbrannt.

Zur Beurteilung der *toxikologischen Wrkg. der Explosionsgase* wurden einerseits die Explosionsgase in einem geeigneten App. (vgl. Original) zur Einatmung gebracht. Andererseits wurde das Tier unter Bedingungen gehalten, die sich den bei Sprenggasentw. in abgegrenzten Räumen herrschenden nähern. In beiden Versuchsreihen erzeugen die Sprengstoffgase typische CO-Vergiftungen. Alle biologischen Schlüsse, die bisher bezüglich CO-haltiger Gemische anderer Herkunft auf den Menschen gemacht worden sind, sind auch gültig für die Explosionsgase der untersuchten Sprengstoffe. Die schlimmste Seite dieser Vergiftung ist die Bewegungslähmung der Gliedmaßen. Die Giftigkeitsgrenze des CO beträgt für das Kaninchen ca. 0,3%.

Die Gefahr einer nachträglichen Vergiftung durch die unzersetzten Sprengstoffe ist belanglos für Pikrinsäure und Trinitrotoluol, für das leichtflüchtige Nitro-

glycerin ist eine Giftwrkg. nicht ausgeschlossen. Die toxischen Erscheinungen, die von individueller Disposition abhängig sind, sind analog denen bei der CO-Vergiftung. — Unter abnormen Verhältnissen (Auskochen des Sprengschusses) können sich beträchtliche Mengen von Stickoxyden bilden. Im einseitig geschlossenen Eisenrohr ausgeführte Verbrennungsverss. ergaben für 0,5 g Dynamit 68 ccm NO, für 0,5 g Pikrinsäure 32 ccm NO, für 0,5 g Trinitrotoluol 25 ccm NO. Qualitativ wurde NO ferner bei auskochenden Dynamit-, Gelatinedynamit- und Kohlencarbonitschüssen nachgewiesen. Nach der Verpuffung von Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Kohlencarbonit konnte beim Durchleiten der Verbrennungsgase durch $AgNO_3$-Lsg. eine geringe Menge HCN nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei der normalen Detonation HCN entsteht, indem sich ein geringer Teil des Nitrokörpers der Detonation entzieht und bei der hohen Temp. verpufft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 434—60. 16/6. Berlin. Pharmakol. Lab. von Prof. LEWIN u. Chem. Lab. der K. militärtechnischen Akademie.) GUGGENHEIM.

J. König, *Die Bedeutung der Chemie in wissenschaftlicher wie wirtschaftlicher Hinsicht und die soziale Stellung der Chemiker.* Zusammenfassende Behandlung des Gegenstandes unter besonderer Berücksichtigung des Untersuchungswesens auf dem Gebiete der Nahrungsmittelkontrolle. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 179—88. 15/7. [22/5.*] Münster i. W.). RÜHLE.

F. Muttelet, *Färbung von Nahrungsmitteln. Die Farbstoffe, deren Benutzung erlaubt ist.* Die vorliegende Zusammenstellung bezweckt eine Erläuterung und Ergänzung der im § 1 der Verfügung des Ministeriums des Innern vom 4/8. 1908 genannten Teerfarbstoffe, die zum Färben irgendwelcher Nahrungsmittel nicht verwendet werden dürfen. (Ann. des Falsifications **2**. 26—38. Jan. Lab. Centrale de la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

L. Vuaflart, *Die Frage des Wassergehaltes der Butter.* Vf. unterscheidet zwischen Butter, die in kleinen, unvollkommenen Betrieben, und solcher Butter, die in mit allen zur Butterbereitung erforderlichen Geräten vollkommen ausgestatteten Betrieben gewonnen wurde. An Butter der ersten Art sind andere Anforderungen hinsichtlich des Wassergehaltes zu stellen als an Butter der zweiten Art, insofern es bei ersterer nicht immer möglich sein wird, den Wassergehalt auf das erwünschte Maß herabzudrücken; außerdem ist solcher Butter ein hoher Wassergehalt infolge der unvollkommenen Durchmischung leicht anzusehen. An Butter der zweiten Art, bei der die Möglichkeit des Hineinarbeitens von W. nicht abzuweisen ist, sind höhere Anforderungen zu stellen; solche Butter ist, sobald ihr Wassergehalt 18% übersteigt, als verfälscht durch Zusatz von W. anzusehen. (Ann. des Falsifications **2**. 41—44. Jan. Arras. Stat. Agronomique.) RÜHLE.

F. Schönfeld und **J. Dehnicke**, *Über Nachgärungshefen in englischen und deutschen Porterbieren.* Vff. untersuchten *deutsche Porterbiere* auf die Anwesenheit von *Nachgärungshefen*. Zum Vergleich dienten die Hefen von englischem Porter. Es zeigte sich, daß *porterbukettbildende Nachgärungshefen*, besonders die zu den SCHIÖNNINGschen *Brettanomycesarten* gehörigen in deutschen Portern nicht gefunden wurden. Es wurden mehr Hefen von der Art der wilden Hefen gefunden. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 365—68. 24/7. 377—79. 31/7. Abt. f. Obergärung d. V. L. B.) BRAHM.

Eduard Moufang, *Säuregrad und Haltbarkeit des Bieres.* Auf Grund seiner Unterss. über die *Haltbarkeit und den Säuregrad* des Bieres konnte Vf. feststellen, daß die Haltbarkeit des Bieres mit steigendem Säurezusatz, innerhalb der an-

geführten Grenzen steigt. Es werden auf Grund der Kostprobe Biere mit 0,019 bis 0,026% Säurezusatz den anderen mit mehr oder weniger Zusatz vorgezogen. Mit steigendem Säurezusatz nimmt der Bodensatz ab und gewinnt mehr staubigen Charakter. Biere, in denen die S. neutralisiert ist, besitzen praktisch überhaupt keine Haltbarkeit mehr. Je mehr Anfangssäure ein Bier hatte, um so weniger S. zeigte es nach einer bestimmten Zeit gegenüber dem gleichen Biere mit sehr wenig oder gar keinem Säuregehalt. Es bildet die Reihe der Haltbarkeit eine umgekehrte Folge der Reihe für die größte Säurezunahme. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 368—72. 24/7. Lutterbach, Elsaß. Brauerei Th. Boch & Co. Chem. Lab.) Brahm.

G. **Halphen**, *Die Weißweine der Aude und die Regel Säure zu Alkohol.* Im Gegensatze zu Sémichon u. Bosc (S. 735), die es für voreilig halten, die Zus. der Weine in Regeln einzwängen zu wollen, hält Vf. seine Regel über das Verhältnis Säure : Alkohol aufrecht und weist ihre Zulässigkeit mittels des Analysenmaterials, das Sémichon u. Bosc (l. c.) veröffentlichen, nach. (Ann. des Falsifications **2**. 38 bis 39. Jan.) Rühle

W. Dombrowski, *Endomyces fibuliger.* Ausführliche Beschreibung der Wachstumsverhältnisse von *Endomyces fibuliger*, des Erregers der Kreidekrankheit des Brotes und der Keimung der Endosporen desselben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (C. r. des travaux du Lab. de Carlsberg. **7**. 247—66. Dez. 1908.) Brahm.

Lehnkering, *Über Buchweizenmehl und Grützenmehl.* Weißes, reines Buchweizenmehl wird in Deutschland im Großhandel als „Grützenmehl" bezeichnet, weil es sich nur aus Buchweizen**grütze** herstellen läßt. Gewöhnliches Buchweizenmehl ist billiger als jenes, so daß es nahe liegt, ihm durch Zusatz weißer Mehle das Aussehen von Grützenmehl zu geben u. es als solches zu verkaufen. Dies ist aber unstatthaft und als Verfälschung zu betrachten, da Grützenmehl auch nach Auffassung der Berliner Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung nur aus Teilen des Buchweizens bestehen darf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 155—57. 15/7. [22/5.*] Duisburg.) Rühle.

Julius Tóth, *Beiträge zur Frage über den freien Nicotingehalt des Tabakrauches.* Die organischen Basen sind im Tabakrauche größtenteils (93%) im freien Zustande vorhanden. (Chem.-Ztg. **33**. 866—67. 14/8.) Rühle.

Fernand Guéguen, *Die „schwarzen Champignons" als Fälschungsmittel der eßbaren Trüffeln.* Es handelt sich um eine Sclerodermaart, die durch geeignete Herrichtung den eßbaren Trüffeln äußerlich ähnlich aussehend erscheint. Durch Unters. u. Mk. ist es aber in jedem Falle leicht, die erfolgte Verfälschung nachzuweisen. Die mikroskopischen Unterscheidungsmerkmale werden mittels Abbildungen näher erläutert. (Ann. des Falsifications **2**. 4—8. Jan. Paris. Lab. de Botanique cryptog. de l'Ecole supérieure de Pharm.) Rühle.

Medizinische Chemie.

Giuseppe Tarozzi, *Vorschlag, Jod-Campher-Äther als Desinfektionsmittel der durch wutverdächtige Hunde hervorgebrachten Bißwunden zu verwenden.* Vf. empfiehlt, als vorläufige Behandlung Gebissener, Einspritzungen einer Lsg. von je 1 Teil J und Campher in 10 Teilen Ä. in die Wunden mit einer vollständig gläsernen Spritze. Hierauf wird mit Stärke- oder Seifenwasser gewaschen. (Boll. Chim. Farm. **48**. 442—43. Juni. [22/4.] Mailand.) Heiduschka.

A. Fraenkel, *Über den Gehalt des Blutes an Adrenalin bei chronischer Nephritis und Morbus Basedowii.* Es soll entschieden werden, ob das Blut nierengesunder Menschen Adrenalin enthält, und ob der *Adrenalingehalt des Blutes* bei chronisch interstitieller Nephritis und bei Basedowerkrankung von der Norm verschieden ist. Die Methode beruht auf einer Aufzeichnung der spontanen Uterusbewegungen und deren Beeinflussung durch die zu untersuchenden Blutproben. Uterusstücke reagieren in der im Original beschriebenen Anordnung noch auf Adrenalinlsgg. von der Konzentration 1 : 20 Millionen, Empfindlichkeitsgrenze = 1 : 30 Millionen. Der Reizeffekt ist nur bei konzentrierteren Lsgg. abhängig von der Größe der Adrenalinmenge, bei verd. Lsgg. ist der Ausschlag nicht der Konzentration proportional.

Die Veränderung der Uterusstücke durch menschliches Blutserum hat den gleichen Charakter wie eine Adrenalinwrkg. Längeres Stehenlassen an der Luft oder im Wasserbad wirkt in gleicher Weise auf Serum wie auf Adrenalinlsg. abschwächend. Serumproben (von 1 : 50 verd.) körperlich Gesunder führen am Uterusspräparat zu einer Steigerung des Tonus, wie sie für die als Grenzwert festgestellte Adrenalinlsg. von 1 : 20 Millionen charakteristisch ist. In diesem Serum müßte freies Adrenalin mindestens in der Konzentration von 1 : 400000 vorkommen. Die Gesamtblutmenge (5 kg) eines gesunden Menschen enthielte ca. 12,5 mg Adrenalin. Bei chronisch interstitieller Nephritis mit pathognomischer Hypertonie bleibt der Adrenalingehalt ganz in den Grenzen, die für das Blut Nierengesunder festgestellt sind. Auch in einem Fall von Urämie fand sich kein erhöhter Adrenalingehalt des Blutes, und bei den stärksten Blutdrucksteigerungen fehlte jede pathologische Adrenalinämie. Die Blutdrucksteigerung bei der chronisch interstitiellen Nephritis kann demnach nicht die Folge einer Hyperfunktion der Nebenniere sein. Die Unabhängigkeit des Gefäßtonus vom Adrenalingehalt des Blutes wird noch deutlicher durch den starken Adrenalingehalt bei Morbus Basedowii. Hier wurde bei normalem Blutdruck ein 4—8 fach erhöhter Adrenalingehalt konstatiert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **60**. 395—408. 16/6. Heidelberg. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.

M. Loewit, *Diabetesstudien.* II. Mitteilung. *Kältediabetes und Organfunktion.* (I. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 1; C. **1908**. II. 1724.) Es wurde versucht, einen Zusammenhang festzustellen zwischen dem Kältediabetes der Frösche u. den Funktionen des Fettkörpers, der Leber u. der Nebennieren. Das früher (l. c.) geschilderte Zusammentreffen zwischen dem Fehlen des Kältediabetes bei den Sommerfröschen mit atrophischem Fettkörper, und sein Wiedererscheinen, sobald der Fettkörper wieder voll entwickelt ist, kann nicht mit dem Fettkörper selbst in Beziehung gebracht werden. Die Verhältnisse erklären sich durch die Auffassung, daß im wesentlichen nur solche Frösche zur Hervorrufung eines Kältediabetes geeignet sind, welche zu einer bestimmten Jahreszeit ihre volle Entw. und einen guten Gesamternährungszustand erlangt haben. Als deren Ausdruck ist die Anwesenheit eines voll entwickelten Fettkörpers anzusehen. Wird der Fettkörper vor oder nach der Erzeugung des Kältediabetes exstirpiert, so tritt gleichwohl Glucosurie auf, bezw. die bestehende Glucosurie dauert fort. Bei der Erzeugung des Kältediabetes scheint die Größe der einwirkenden Temperaturerniedrigung von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. In einzelnen Fällen genügt eine auf den Froschkörper einwirkende Temp. von 0°, in anderen Fällen ist eine tiefere Temp. erforderlich.

Auch nach nahezu totaler Entfernung der Leber, eventuell nach gleichzeitiger totaler Exstirpation des Fettkörpers, kann ein Kältediabetes erzeugt werden, resp. bestehen bleiben. Auch die Nebennieren scheinen am Zustandekommen des Kältediabetes nicht beteiligt zu sein. Es besteht keine (mit der Froschbulbusrk.) nach-

weisbare Adrenalinämie der kälteglucosurischen Frösche. Zur Erklärung des Kältediabetes wird mit PFLÜGER eine durch die Temperaturerniedrigung verminderte Oxydation des aus Glykogen gebildeten Zuckers angenommen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **60**. 420—33. 16/6. Innsbruck. Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)
GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Marckwald, *Über Uranerze in Deutsch-Ostafrika.* Die vom Vf. untersuchten *Uranmineralien* aus dem Mbakanatal bestehen hauptsächlich aus reiner *Pechblende* von ca. 90% Uranoxyden und 7,5% PbO. Die meist schön ausgebildeten Krystalle sind überzogen mit Verwitterungsprodd., die bisher unbekannte sekundäre Umwandlungsformen der Pechblende vorstellen. Neben dem Uranylcarbonat, vom Vf. *Rutherfordin* genannt, wurde ein Phosphorsäure und W. enthaltendes Silicat aufgefunden. Es geht beim Glühen, im Gegensatz zu Gummit u. Eliasit, nicht in grünes Uranoxyduloxyd über, sondern wird unter Wasserabgabe orangerot gefärbt. Pechblende und Rutherfordin zeichnen sich durch große Reinheit aus. Das Verhältnis der in ersterem Mineral vorhandenen Pb-Atome zu den Uranatomen ist ca. 1 : 10; nach den BOLTWOODschen Berechnungen würde dies auf ein Alter des Minerals von etwa 1000 Millionen Jahre schließen lassen. — Früher mitgeteilte Analysen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1906**. 761; C. **1907**. I. 369) werden ergänzt. Folgende analytische Zahlen wurden gefunden:

Pechblende:

UO_3	UO_2	PbO	FeO	ThO_2	Erden	CaO	SiO_2	(H_2O + CO_2 + He)	Gangart
45,4	38,2	7,2	0,7	0,4	2,0	0,5	—	0,8	3,2
44,9	38,6	7,1	0,6	0,3	2,4	0,3	—	1,3	4,5
87,7		7,5	1,0	—	—	—	0,3	0,5	0,2
87,9		7,4	—	—	—	—	—	—	—
86,5		7,3	—	—	—	—	—	2,0	0,7.

Rutherfordin:

UO_3	CO_2	PbO	FeO	Erden	CaO	(H_2O + He)	(SiO_2 + Gangart)
83,8	12,1	1,0	0,8	—	—	0,7	0,8
83,3	12,1	1,3	0,6	0,5	0,4	0,6	1,0
83,5	12,3	1,2	—	—	—	—	—
67,9	8,0	16,5	0,5	0,4	0,3	0,3	5,6
67,6	8,2	16,8	—	—	—	—	5,8.

Uranylsilicat:

UO_3	PbO	ThO_2	Erden	FeO	CaO	(SiO_2 + Gangart)	P_2O_5	H_2O
55,5	4,2	6,7		0,5	1,4	13,7	4,3	13,5
54,9	3,9	2,9	3,8	0,6	1,8	14,2	4,2	14,0
—	6,0	2,9	3,9	—	—	14,5	5,8	14,9
56,0	3,8	7,2		—	—	15,3	—	—.

(Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 423—25. THIEL-Festschrift. Berlin. Landwirtsch. Hochschule.) BUGGE.

Ellen Gleditsch, *Über den Radium- und Urangehalt radioaktiver Mineralien.* Von mehreren Autoren, am eingehendsten von BOLTWOOD, ist festgestellt worden, daß das Verhältnis von Uran und Radium in *radioaktiven Mineralien* konstant ist.

Die Verfasserin wendet gegen die BOLTWOODsche Methode Verschiedenes ein: die Korrektion wegen des Emanationsverlustes vor dem Auflösen der Mineralien ist ziemlich beträchtlich; ferner ist es fraglich, ob die gesamte, in einem Mineral enthaltene Emanation im Augenblicke der Auflösung in Freiheit gesetzt wird. Es wäre möglich, daß sich durch die Wrkg. der HNO_3 aus den Sulfiden $BaSO_4$ und $PbSO_4$ bildeten, die dann das $RaSO_4$ mitfällen und einen Emanationsverlust bedingen würden. — Die Verfasserin benutzt zur Ermittlung des Ra-Gehaltes eine Methode, die von den früher angewandten sich dadurch unterscheidet, daß sie die Best. des Ra nach der Trennung von den anderen Bestandteilen des Minerals ermöglicht. 40—100 g des Minerals werden gelöst; zur Lsg. gibt man etwas $BaCl_2$, fällt mit H_2SO_4, filtriert vom Nd. (Ba-, Ra- u. eventuell $PbSO_4$) und wiederholt die Fällung mit der Lsg. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die gefällten Sulfate nicht mehr oder nur noch wenig aktiv sind. Durch Kochen der Sulfate mit Na-K-Carbonatlsg. führt man sie in Carbonate über, löst diese in HCl und bestimmt das Ra mittels der entwickelten Emanation. In manchen Fällen lösen sich die Mineralien nicht auf; die unl. Rückstände müssen dann gesondert nach verschiedenen Methoden behandelt werden, bis eine vollständige Lsg. erfolgt. Das *Uran* wird nach der Ermittlung des Ra-Gehaltes in den Lsgg. der Mineralien nach speziellen Methoden bestimmt.

Untersucht wurden: *Pechblende* von Joachimsthal, französischer *Autunit* und *Thorianit* von Ceylon. Für diese 3 Mineralien wurde das Verhältnis Radium : Uran nicht konstant gefunden. Für die Pechblende wird eine Zahl erhalten, die mit dem BOLTWOODschen Wert ziemlich übereinstimmt. Für den Autunit ist der erhaltene Wert zu klein, für den Thorianit zu groß. Genauere Angaben sollen später erfolgen. Besonders auffallend ist die Differenz zwischen Pechblende u. Thorianit. (Le Radium **6**. 165—66. Juni. [5/6.] Paris. Lab. CURIE.) BUGGE.

J. Joly, *Über die Verteilung des Thoriums in den Gesteinen der Erdoberfläche.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (S. 56) hat der Vf. einige Proben von Thorianit als Standard benutzt und gefunden, daß sie mit den früheren käuflichen Thoriumnitratlsgg. nicht ganz übereinstimmen. Die in der ersten Abhandlung mitgeteilten Zahlen bedürfen daher einer kleinen Korrektur, die nunmehr gegeben wird. Der Vf. hat ferner eine große Anzahl von Gesteinen vom St. Gotthardtunnel und der umliegenden Gebirgsstöcke auf ihren Thorium- und Radiumgehalt untersucht und stets merkliche Mengen gefunden. Berechnet man aus dem Radiumgehalt den Urangehalt, so findet man, daß Thorium und Uran in den meisten Gesteinen in nahezu proportionaler Menge vorhanden sind. Doch finden sich auch sehr beträchtliche Abweichungen von dieser Beziehung. (Philos. Magazine [6] **18**. 140—45. Juli. [22/5] Trinity College.) SACKUR.

G. A. Blanc, *Über die Verteilung des Thoriums in den Gesteinen der Erdoberfläche.* Der Vf. erinnert an seine eigenen Unterss. über diesen Gegenstand (Physikal. Ztschr. **9**. 294; C. **1908**. I. 1417. 2110 und Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 241; C. **1909**. I. 1668). In Übereinstimmung mit JOLY (vgl. vorst. Ref.) zeigen die Ergebnisse des Vf., daß das Thorium einen wesentlichen Anteil an der Radioaktivität der Erde hat. (Philos. Magazine [6] **18**. 146—48. Juli. [Mai.] Rom. Istituto Fisico della R. Università.) SACKUR.

A. S. Eve, *Über den Gehalt an Radium im Meerwasser.* Über den Gehalt von Radium im Meerwasser liegen drei voneinander stark abweichende Angaben vor (vgl. JOLY, Philos. Magazine [6] **16**. 385; C. **1908**. I. 1418). Diese großen Unterschiede haben den Vf. veranlaßt, bei einer Überfahrt von England nach Nord-

amerika sechs verschiedene Proben von Meerwasser an verschiedenen Stellen längs des ganzen Weges zu entnehmen und in der früher (vgl. l. c.) beschriebenen Weise auf ihren Emanationsgehalt zu untersuchen. Das Ergebnis war im Mittel $0{,}94 \cdot 10^{-12}$ g, die einzelnen Proben schwankten zwischen 0,47 u. $1{,}50 \cdot 10^{-12}$. Diese Werte stehen also mit den früher vom Vf. gefundenen im Einklang. (Philos. Magazine [6] **18**. 102—7. Juli. [April.] Montreal.) SACKUR.

Analytische Chemie.

M. Dennstedt, *Über einige Abänderungen in der vereinfachten Elementaranalyse.* Es wurde die doppelte O-Zuführung vereinfacht, auf einen kleinen Raum zusammengedrängt, so daß sie weniger starken Druck auf das Verbrennungsrohr ausübt. Zur Vermeidung des Aufwärtsbiegens des Verbrennungsrohres hängt man einen etwa 4 cm langen, mit Asbest gefütterten, rund gebogenen Eisenblechstreifen, der sich oben dem Verbrennungsrohr anschmiegt, dicht hinter der Kontaktmasse über das Rohr; die beiden Enden des Blechstreifens sind durch Bleiblechstreifen beschwert. Die Quetschhähne sind durch Glashähne ersetzt. Der durch den Blasenzähler gehende O wird schon vorher mit $CaCl_2$ getrocknet. Zur feinen Regulierung des O-Stromes wird die Durchbohrung der Küken an den Glashähnen in der Drehrichtung nach beiden Seiten spitz zulaufend eingefeilt (vgl. Fig. 32). Der Blasen-

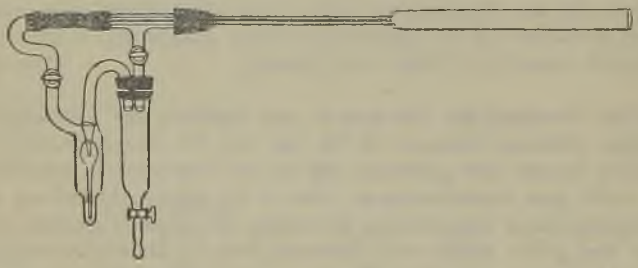


Fig. 32.

Fig. 33.

zähler wird mittels einer fein ausgezogenen Pipette gefüllt. Das aus der O-Flasche tretende Gasentbindungsrohr trägt einen eingeriebenen Glashahn. Schläuche, die mit dem O in Berührung kommen, dürfen nicht für Leuchtgas benutzt gewesen sein, da sie sonst ständig Spuren von KW-stoffen an diesen abgeben. Der in das Innenrohr einzulegende Glasstab wird mit einem dünnen Platindraht spiralförmig umwunden. Sein Aufglühen bietet einen Anhalt für den Verlauf der Verbrennung. Das tragbare Universalstativ etc. wird von DITTMAR und VIERTH in Hamburg geliefert. — Für die *Azotometer* bei der Best. des N nach DUMAS werden zwecks besseren Ablesens enge Röhren verwendet, welche über dem Ansatzstutzen erweitert sind (vgl. Fig. 33). — Zwecks Darst. des *mennigehaltigen Bleiperoxyds* (vgl. DENNSTEDT, HASSLER, Chem.-Ztg. **33**. 133; C. **1909**. I. 873) wird eine möglichst große Menge des im Handel vorkommenden „Bleisuperoxyds nach DENNSTEDT“ im Verbrennungsrohr, während man Luft darüber leitet, zur Umwandlung in Mennige auf 400—450° erhitzt. Diese Mennige mischt man mit der gleichen Menge unveränderten, aber für sich zur Abspaltung etwa vorhandenen CO_2 auf 320—350° erhitzt gewesenen PbO_2. (Chem.-Ztg. **33**. 769—70. 17/7. Chem. Staatslab. Hamburg.) BLOCH.

Franz Scheeffer, *Eine Methode zur Bestimmung der äußeren und somit auch der inneren Bodenoberfläche.* Auf Grund seiner Unterss. gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß neben der Best. der *Hygroskopizität*, durch welche ein Ausdruck für die gesamte, die äußere und bei Ggw. von Humussubstanzen auch die micellare (innere) Oberfläche eines *Bodens* gewonnen wird, die Ermittlung der von 100 g trockenen Bodenteilchen angezogenen und auf deren Oberfläche verdichteten Dämpfe organ. Fll. (Vf. arbeitete mit CCl_4 und Chlf., von denen ersteres brauchbarer ist) zu einer hinreichend genauen, getrennten Best. der äußeren und der inneren Oberfläche verwendet werden kann. Bei humusfreien Bodenarten war das Verhältnis von Hygroskopizität zu der verdichteten Menge CCl_4, bezw. Chlf. konstant. Das Verf. dürfte auch wertvolle Anhaltspunkte über die physikalische Veränderung der sich zersetzenden *Humussubstanzen* geben. (Journ. f. Landw. **57**. 121—35. 26/7. Königsberg i. P. Landw. Inst. der Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) MACH.

E. E. Basch, *Über die Bestimmung der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser.* BILGER (S. 654) weist wohl auf die Löslichkeit von $MgCO_3$ hin, nimmt aber bei der Berechnung der Zusätze keine Rücksicht darauf, daß sämtliche Mg-Verbb. als $Mg(OH)_2$ auszuscheiden sind. Die Reihenfolge der Zusätze der Chemikalien ist ganz belanglos, weil das Endergebnis stets zu $CaCO_3$ und MgO führt. (Chem.-Ztg. **33**. 873. 17/8. [5/8.] Köln.) RÜHLE.

R. M. Caven, *Nachweis und Bestimmung von Chlorid in Gegenwart von Bromid durch Anwendung verdünnter Salpetersäure, und Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid in Lösungsgemischen.* Zum Nachweis von Chlor neben Brom setzt man zu einer konz. Lsg. der Alkalihaloide 10—15 ccm verd. HNO_3 (1 Vol. HNO_3 1,42 + 3 Vol. W.) und kocht in einer Porzellanschale, wodurch sich das Br rasch verflüchtigt. Wenn nötig, setzt man nach kurzem Kochen noch etwas verd. HNO_3 zu, sonst wird die Konzentration zu hoch und Cl entweicht. — Best. von Chlor und Brom nebeneinander: Man kocht das Gemisch der Alkalihaloide mit 25 ccm konz. HNO_3 und soviel W., daß das Gesamtvolumen 100 ccm beträgt, in einem Kochkolben unter Durchleiten von Luft 1 Min. lang, entfernt die Heizquelle und verstärkt den Luftstrom, wodurch innerhalb 5 Min. das ganze Br entweicht. Wenn sich die Fl. dabei nicht rasch entfärbt, so ist dies ein Zeichen dafür, daß die Oxydation noch nicht völlig beendet ist. Das Cl wird dann durch Titration nach VOLHARD bestimmt, das Br aus der Differenz.

Zur Best. von Jod, Brom und Chlor werden folgende Operationen angewandt: 1. Best. des Gesamthalogens in saurer Lsg. nach VOLHARD; 2. Best. des Jods durch Titration des Ferroeisens, das durch Kochen des Haloidgemisches mit Eisenalaun entsteht, mit Dichromat; 3. Titration von Chlor in salpetersaurer Lsg. nach sukzessiver Entfernung des Jods mit H_2O_2 bei Ggw. von Essigsäure und des Broms mittels verd. HNO_3; 4. Best. des Br aus der Differenz. — Die Brauchbarkeit der Methoden geht aus einer Anzahl von Beleganalysen hervor. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 505—8. 31/5. [28/4.*].) HÖHN.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* VII. *Die „Restgruppe" (Magnesium, Lithium, Kalium und Natrium).* (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 593—611. 15/8. — C. **1908**. I. 1086.) BUSCH.

Schiedsanalysen. *Bericht der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.* Trotz der Feststellung des Einflusses des Sb und anderer Begleitmetalle auf die Eisentitration nach REINHARDT (vgl. KINDER, Stahl u. Eisen **28**. 508; C. **1908**. I. 1854) wurden häufig Differenzen bei Ermittlung des Gehaltes

von Eisenerzen an Eisen, sowie an Mn, SiO_2, P u. CaO beobachtet, die das zulässige Maß überschritten. Infolgedessen wurden Erhebungen seitens des „Vereins deutscher Eisenhüttenleute“ durch dessen Chemikerkommission angestellt über die Größe der Differenz bei Unters. des gleichen Probematerials in verschiedenen Laboratorien, um daraus die statthaften Fehlergrenzen abzuleiten. Untersucht wurden 3 Proben: schwedischer Magneteisenstein, Minette und Manganerz. Nach Angaben über die Art der Probenahme, sowie über das Verhältnis des Gewichtes der Probe zum Gesamtgewichte werden die von 9 Hüttenlaboratorien u. 6 öffentlichen Laboratorien gefundenen Werte angegeben. Auf Grund sämtlicher Analysenergebnisse können die jetzt fast allgemein üblichen Fehlergrenzen (für Fe, Mn und SiO_2: 0,5%, für P: 0,05%) bestehen bleiben. (Stahl u. Eisen **29**. 850—53. 9/6.)

RÜHLE.

Hermann Grossmann und **Walter Heilborn**, *Über die Verwendung des Nickeldicyandiamidins zur Bestimmung des Nickels und zur Trennung von Kobalt, Eisen, Chrom, Zink, Mangan und Magnesium.* (Vortrag in der Sektion I, Analytische Chemie, des VII. Intern. Kongresses f. angew. Chemie in London.) Es wird über die nun abgeschlossenen, gewichtsanalytischen Verss. mit Nickeldicyandiamidin (vgl. GROSSMANN u. SCHÜCK, Chem.-Ztg. **31**. 911; C. **1907**. II. 1356) berichtet und über die Verwendbarkeit des Verf. bei der Analyse nickelhaltiger Handelsprodd., wie Walznickel, Nickelstahl, Neusilber und Garnierit. Bei allen Verss. geschah die Ni-Best. durch direkte Wägung des wasserfreien Nickeldicyandiamidins, dessen Überführung in Nickelsulfat als weniger genau verlassen wurde. Die Prüfung des Einflusses der Zeit, Konzentration und der Ggw. gewisser Salze ergab, daß unter geeigneten Bedingungen der Nd. bereits nach einer Viertelstunde quantitativ erhalten wird. Je geringer das Gesamtvolumen der Lsg., u. je größer der Ni-Gehalt ist, umso schneller scheidet sich der Nd. quantitativ ab, äußerlich daran erkennbar, daß die Fl. klar u. farblos geworden ist. Das Trocknen des Nd. kann bei höherer Temp. als 115° erfolgen, da sich das Salz noch über 160° unverändert erhält. Das Auswaschen des feuchten Nd. geschieht am besten mit etwa 3%ig. NH_3. — *Trennung des Ni von Co.* Das frühere Verf. ist dahin abgeändert worden, daß das Co durch Zusatz von 10—20 ccm 10%ig. Rohrzuckerlsg. in Form einer rotviolett gefärbten Komplexverb., beständig in alkal. Lsg., in Lsg. gehalten wird. Bei Ggw. von viel Ni neben wenig Co tritt bei der Ni-Fällung ein Umschlag von Gelb bis Rotgelb ein, umgekehrt ist bei Ggw. von viel Co starke Rotfärbung zu beachten. Durch diese Rkk. können Teile von mg Co neben viel Ni, und ebenso sehr wenig Ni neben viel Co nachgewiesen werden. — *Trennung des Ni von Fe; Analyse von Ni-Stahl.* Das Fe wird als komplexes Ferrialkalitartrat in Lsg. gehalten, und das Ni primär als Dicyandiamidin gefällt. Bei der Analyse des Ni-Stahles (vgl. PRETTNER, Chem.-Ztg. **33**. 396; C. **1909**. I. 1670) ist ein Überschuß an Seignettesalz erforderlich, da sonst das Ni nicht quantitativ ausfällt. — *Trennung des Ni vom Cr.* Liegt Cr als Chromat vor, so ist das Ni ohne weiteres zu fällen; ist dagegen ein Chromisalz zugegen, so kann dieses entweder zu Chromat oxydiert oder mittels Seignettesalz in Lsg. gehalten werden, oder durch Aufkochen mit Essigsäure ein in Lsg. gegen Alkali und NH_3 in der Kälte beständiges komplexes Chromiacetat erhalten werden. — *Trennung des Ni vom Mn.* Das Mn wird durch Citronensäure als komplexes Manganalkalicitrat in Lsg. gehalten u. das Ni primär mittels Dicyandiamidin gefällt. Das gleichzeitige Ausfallen von etwas Manganihydroxyd ist durch Zusatz von Hydrazinsulfat zu verhindern. — *Trennung des Ni vom Mg.* Es empfiehlt sich, das Ni vorher als Sulfid abzuscheiden. — *Trennung des Ni von einigen Elementen der H_2S-Gruppe.* Abgesehen von der Scheidung aller Glieder der H_2S-Gruppe vom Ni in saurer Lsg. mittels H_2S, kann das Dicyandiamidinverf. benutzt werden zur Trennung des Ni vom Cd, wenn letzteres durch

Seignettesalz in Lsg. gehalten wird. Cu, Hg und Ag lassen sich auf diese Weise nicht vom Ni trennen, da sie auch komplexe Dicyandiamidinverbb. bilden. — Wegen der praktischen Verwendung dieser Verff. bei der Analyse von Handelsprodd., sowie wegen sämtlicher Einzelheiten vgl. Original. (Chem.-Ztg. **33**. 841 bis 842. 7/8. 851—52. 10/8.) RÜHLE.

Jul. Rothe, *Zur Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukwaren.* Mit Bezug auf die Mitteilung von FRANK und JACOBSOHN (S. 65) weist Vf. darauf hin, daß seine früher (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 105; C. **1907**. II. 1363) zur quantitativen Unters. von organischen Stoffen auf Metalle angegebene Methode auch bei der Best. des *Zinnober- u. Goldschwefelgehaltes roter Kautschukwaren* gut übereinstimmende Werte gegeben hat. Die Methode des Vfs. hat vor dem Verf. von FRANK und JACOBSOHN die Vorzüge, daß die organischen Stoffe vollständig zerstört werden, daß verhältnismäßig große Einwagen verwendet werden können, und daß das Verf. des Vfs. einfach und zuverlässig ist. Bei der Zerstörung der organischen Stoffe im offenen Schälchen durch rauchende HNO_3 und $KClO_3$ nach FRANK u. JACOBSOHN ist es schwierig, Spritzverluste vollkommen zu vermeiden, auch besteht die Gefahr eines geringen Hg-Verlustes, da $HgCl_2$ auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade etwas flüchtig ist. Diese Übelstände werden beim Arbeiten im Rundkolben nach dem vom Vf. angegebenen Verf. vermieden. (Chem.-Ztg. **33**. 679. 22/6. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West.) ALEXANDER.

Bernardo Oddo, *Die Anwendung von symmetrischem Diphenylcarbazid in der volumetrischen Analyse. Bestimmung des Quecksilbers in seinen Mercuroverbindungen.* Wie Kupfer (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **12**. I. 435; C. **1903**. II. 395) läßt sich auch Quecksilber in den Mercuroverbb. unter Anwendung von s. Diphenylcarbazid bestimmen. Letzteres liefert ein *Mercurodiphenylcarbazon*, $(C_6H_5N : N)\overline{CONHg—NHgC_6H_5}$, das eine charakteristische blaue Färbung gibt. Auch Ferrisalze u. Dichromate reagieren mit Diphenylcarbazid (vgl. BRANDT, Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 95; C. **1906**. I. 1187). Die Blaufärbung der Mercuroverb. ist gegen HNO_3 beständig. Das Diphenylcarbazid wurde in essigsaurer Lsg. als Tüpfelindicator benutzt, und zwar wurden Filtrierpapierstreifen in eine Eg.-Lsg. des Carbazids getaucht. Zu den Verss. diente eine $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg., gewichtsanalytisch kontrolliert, sowie Mercuronitratlsgg. Zu der passend verd. und von dem größten Teil der freien HNO_3 durch Neutralisation mit Na_2CO_3 befreiten Mercuronitratlsg. fügt man in kleinen Anteilen $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. Die Fällung ist vollständig, wenn ein Tropfen der über dem Nd. von Hg_2Cl_2 stehenden Fl. dem Diphenylcarbazidpapier keine Färbung mehr erteilt. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so bewirkt ein Tropfen der Mercurosalzlsg. in der den Nd. enthaltenden Fl. bei der weiteren Tüpfelprobe eine empfindliche, schwache Blaufärbung, die auf Zusatz eines Tropfens NaCl-Lsg. verschwindet. Die Methode liefert nach den Beleganalysen mit der Gewichtsanalyse gut übereinstimmende Zahlen und läßt sich auch für die Best. der Mercurosalze in Ggw. von Mercurisalzen verwenden. In letzterem Falle fällt man mit überschüss., titrierter NaCl-Lsg. das Mercurosalz, filtriert, fällt mit H_2S das Mercurisalz, filtriert von neuem und titriert endlich nach Verjagen des H_2S mit einer Mercuronitratlsg. von bekanntem Titer das überschüssige NaCl. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 666—71. 13/7. [März.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo und **Antonio Beretta**, *Volumetrische Bestimmung des Bleis und der Schwefelsäure in ihren Salzen.* Die vorgeschlagene Methode ist eigentlich

die von SCHWARZ (DINGLERS Polytechn. Journ. **49**. 284) angegebene, die darin besteht, Blei als Chromat mittels einer titrierten Lsg. von neutralem Kaliumchromat zu bestimmen, nur benutzen Vff. statt Silbernitrat als Indicator Diphenylcarbazidacetatpapier (vgl. vorst. Ref.), wobei stets bessere Resultate erhalten wurden. Zur betreffenden Bleilsg. fügt man zunächst bei Ggw. freier Mineralsäuren zur Beseitigung dieser Ammoniumacetat, so daß die Fl. essigsauer ist. Der $PbCrO_4$-Nd. hat keine Wrkg. auf den Indicator, aber eine größere Empfindlichkeit erreicht man, wenn man auf ein Stück Filtrierpapier 2 Tropfen, einen der zu prüfenden Fl. und einen des Diphenylcarbazids in Eg.-Lsg., so bringt, daß sie sich kreuzen, ohne daß der Nd. in Berührung mit dem Indicator tritt. Die beschriebene Methode, die gute Resultate bei der Bleibest. liefert, läßt sich auch zur Ermittlung des Ions SO_4'' mit Erfolg verwenden. Man fügt zur Lsg. des betreffenden Sulfats, z. B. Na_2SO_4, überschüssige titrierte Bleinitratlsg., filtriert u. ermittelt im Filtrat das überschüssige Blei mittels Chromats in der früher beschriebenen Weise. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 671—75. 13/7. [März.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Ottorino Carletti, *Über eine Reaktion des Pyrogallols.* Unter Hinweis auf seine frühere Veröffentlichung (S. 72) über die MÖHLERsche Rk. von Stoffen mit Phenolcharakter berichtet Vf., daß Pyrogallol bei gleicher Behandlung eine intensive Violettfärbung gibt. Die Rk. ist nur der *Weinsäure* eigentümlich und nicht der Citronen-, Bernstein- und Oxalsäure. Weinsäurelsgg., die geschimmelt haben und nach Ansicht des Vfs. aldehydartige Stoffe enthalten, geben direkt ohne eine Erwärmung Färbungen, welche mit den anderen nicht zu verwechseln sind. So gibt eine solche Lsg. mit Guajacol eine blauviolette u. mit Phenol eine rosae Färbung. Zur Erkennung einer veränderten Weinsäurelsg. eignet sich besonders die Guajacolrk. (Boll. Chim. Farm. **48**. 441—42. Juni. [März.] Spezia.) HEIDUSCHKA.

S. Rothenfußer, *Über den Nachweis von Saccharose (Zuckerkalk) unter besonderer Berücksichtigung der Milch.* Nach eingehender Besprechung der bisherigen Arbeiten hierüber hebt Vf. den grundlegenden Unterschied seines Verf. gegenüber den anderen hervor, der darin besteht, daß der Nachweis der Saccharose nicht mehr wie bei diesen in Ggw. anderer Zuckerarten (Milchzucker) geführt wird, sondern erst nach Entfernung des Fettes, Caseins, der übrigen Eiweißstoffe, auch der Konservierungsmittel u. vor allem des Milchzuckers, während Saccharose in einer zum Nachweis nötigen Menge innerhalb der Versuchsdauer gel. bleibt. — Der *Nachweis der Saccharose* kann nun durch jede der bekannten Farbenrkk. erfolgen; am geeignetsten ist folgendes Reagens: 20 ccm 5%ige alkoh. Diphenylaminlsg. + 60 ccm Eg. + 120 ccm HCl (1 + 1). Zur Ausführung der Rk. wird 1 Tl. der Zuckerlsg. mit 2 Tln. des Reagenses gemischt u. 10 Minuten in ein kochendes Wasserbad eingesetzt. Danach haben Lsgg. mit 0,025% Saccharose tiefdunkel- bis kornblumenblaue Färbungen angenommen; Lsgg. mit weniger Saccharose zeigen in der gleichen Zeit eine hellblaue Färbung, die bei längerem Erhitzen (20 Min.) zunimmt und nach dieser Zeit bis zu einem Gehalt von 0,005% in einer dem Gehalt entsprechenden Abstufung schön blaue Töne aufweist. Die *Trennung der Saccharose* von den übrigen Milchbestandteilen geschieht durch Fällen mit ammoniakal. Bleiessig. Es werden Bleiessig (D.A.B. IV) u. NH_3 (10%ig) im Verhältnis 2 : 1 (Raumteile) gemischt und mit dieser Lsg. ein gleicher Raumteil Milch oder Rahm tüchtig durchgeschüttelt; der entstandene dicke Brei wird sofort filtriert. Auch Sauermilch, Buttermilch und saurer Rahm können in gleicher Weise mit Erfolg behandelt werden. Das Filtrat ist stets sofort klar und farblos; 3—4 ccm werden, wie angegeben, mit dem Reagens behandelt. Bei einem Gehalt an Saccharose bis zu 0,05% ist die Färbung nach 10 Minuten schön blau, bei 1% tief

dunkelblau, während bei Abwesenheit von Saccharose nicht die geringste Färbung oder Trübung entsteht. Das Filtrat von der Bleifällung ist praktisch bleifrei und enthält keinen Milchzucker, so daß jede positive Rk. fremden Zucker anzeigt. Ggw. von Konservierungsmitteln, von fremden Zusätzen, wie Mehl, sowie von nitrit- und nitrathaltigem W. stören Art und Verlauf der Rk. nicht.

Die wichtigste Eigenschaft des Zuckerkalks beruht auf seiner Fähigkeit, die S. zu binden. Die Beeinflussung, die Zuckerkalk auf verschiedene Konstanten der Milch (D., Fett, Trockensubstanz, Lichtbrechungsvermögen) ausübt, wird in einer Tabelle veranschaulicht. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 135—55. 15/7. [22/5.*] München. Amtl. Milchuntersuchungsstelle d. Stadt. [Chem. Abt. als Nebenstelle II d. Kgl. Untersuchungsanst. f. Nahrungs- u. Genußmittel].) RÜHLE.

A. Scholl, *Die Bestimmung der Stärke in Futter- und Nahrungsmitteln.* Nach eingehender kritischer Betrachtung der hierfür vorgeschlagenen Verff. werden die Unterss. des Vfs. an Kartoffeln nach den Verff. von LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 509; C. **1909**. I. 48) und EWERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 8; C. **1909**. I. 691) besprochen. Zur Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe werden die rohen Kartoffeln mittels einer drehbaren Reibe zerrieben und der entstandene Brei 2—3-mal durch eine Fleischhackmaschine getrieben. Der Brei muß schnell verarbeitet werden, da er sich schnell entmischt und durch Oxydation dunkel färbt. Die Ausführung des LINTNERschen Verf. hat Vf. folgendermaßen gestaltet: 20 g des Kartoffelbreies werden auf eine mit stärkedichter Asbestlage versehene Filterplatte gebracht, nach dem Absaugen wird 3-mal mit je 5 bis 10 ccm W., 3-mal mit je etwa 5 ccm A. (96%ig.) und endlich mit wenig Ä. ausgewaschen. Hierdurch wird die zuweilen nachteilige Klärung mittels Phosphorwolframsäure umgangen. Der gesamte Filterrückstand wird nun in 20 ccm W. verteilt, mit 40 ccm HCl (D. 1,19) verrührt, nach $^1/_2$ Stde. mit Wasser in einen 200 ccm-Kolben gespült u. zur Marke aufgefüllt. Für die in der Fl. aufgeschwemmten Stoffe kann eine Korrektur (rund 0,9 ccm) angebracht werden. Das Filtrat ist zu polarisieren. Auch bei dem EWERSschen Verf. kann der Zusatz eines Klärungsmittels, wie angegeben, umgangen werden, jedoch hat hier der einfachere Zusatz von Phosphorwolframsäure stets brauchbare Ergebnisse geliefert. Vergleichende Verss. an Kartoffeln haben gezeigt, daß sowohl das abgeänderte LINTNERsche, als auch das EWERSsche Verf. sehr brauchbar ist. — Weitere Verss. über die Anwendbarkeit des LINTNERschen Verf. auf stärkehaltige Abfallmehle (Weizenkleie, -futtermehl, -bollmehl, Gerstenfuttermehl) haben die Brauchbarkeit desselben ergeben. — Bei der Unters. stärkehaltiger Nahrungsmittel nach LINTNER und EWERS wurden die Schwierigkeiten, bezw. der Klärung, wie bei Kartoffeln durch Auswaschen mit W., A. und Ä. größtenteils beseitigt. Für Pfeffer scheint sich besonders das EWERSsche Verf. zu eignen. Auf Wurst angewendet, gab das LINTNERsche Verf. noch keine befriedigenden Ergebnisse, dagegen scheint es nach SUTTHOFF bei Kakao solche zu liefern. — Die Verss. des Vfs. haben ergeben, daß das bisher viel geübte Dampfdruckverf. unsicher ist, während die Verff. nach LINTNER u. nach EWERS weitgehender Anwendung fähig sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 157—66. 15/7. [22/5.*] Münster i. W.) RÜHLE.

G. Baumert, *Zur gewichtsanalytischen direkten Stärkebestimmung nach dem Verfahren von G. Baumert und H. Bode.* Das früher (Ztschr. f. angew. Ch. **1900**. 1074 u. 1111; C. **1900**. II. 1134) angegebene Verf. wird nach dem Vorgange von LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 205; C. **1907**. II. 1272) wie folgt abgeändert: 3 g der Substanz werden mit 2—5 ccm W. und danach unter

Kühlung mit 10 ccm HCl (D. 1,19) verrieben; sobald die gequollene M. dünnflüssig geworden ist (10 Min.) wird unter Kühlung 20%ig. NaOH im Überschusse zugefügt. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm wird filtriert. 25 ccm des Filtrats werden mit 1 g Asbest versetzt, mit 50—60 ccm A. (94—96%ig.) gefällt, der Nd. im Asbestfilterröhrchen gesammelt u. mit 3—5 ccm verd. HCl, sowie mit A. u. Ä, ausgewaschen. Der Gewichtsunterschied des Röhrchens vor und nach dem Glühen wird als Stärke berechnet. Die von LINTNER für die HCl vorgeschlagene H_2SO_4 eignet sich hierfür nicht. Zur *Best. der Stärke in Wurstwaren* werden 10 g Substanz entfettet, hierauf nach Anfeuchten mit W. mit 10 ccm rauchender HCl vermischt u. weiter wie oben angegeben behandelt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 167—68. 15/7. [22/5.*] Halle a. S. Univ.-Lab. f. Nahrungsmittelchemie.) RÜHLE.

Werner Magnus, *Die Erkennung von Mehlverfälschungen durch die serumdiagnostische Methode.* Vf. beschreibt eine Anwendungsform der *Präcipitinreaktion* zum Nachweis von Mehlverfälschungen durch Mehle nicht nahe verwandter Pflanzenarten oder verwandte Pflanzenarten. Bei nahe verwandten Pflanzenarten, z. B. Roggen und Weizen, ist die Spezifität sehr gering. Es ließen sich 3% Weizen in Roggen mit Sicherheit nachweisen. Vf. hält das serumdiagnostischen Verf. für die Unters. pflanzlicher Prodd. ebensogut anwendbar wie bei der biologischen Methode der gerichtlichen Blutunters. oder der Unters. tierischer Nahrungsmittel. Einzelheiten siehe im Original. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 207—15. THIEL-Festschrift.) BRAHM.

E. Baier und **P. Neumann**, *Die Untersuchung und Beurteilung von Milch- und Rahmschokolade.* Nach einleitenden Bemerkungen über die Verhältnisse im Handel mit Milch- und Rahmschokolade und über die Darst. solcher Prodd., die zurzeit fast allein mittels Verwendung von Trockenmilch stattfindet, werden einige Analysen letzterer angegeben, die erkennen lassen, daß deren Gehalt, an Fett z. B., sich vielfach nicht mit der Bezeichnung deckt. Zum *Milch- und Rahmnachweis in Schokolade* dient die Ermittlung des Milchfettgehaltes und der N-Substanz der Milch. Zur *Best. des Caseins* werden 10 g entfettete Schokolade mit 200 ccm 1%ig. Na-Oxalatlsg. allmählich verrieben, in einem 250 ccm-Kolben bis zum Kochen erhitzt und mit siedendheißer Na-Oxalatlsg. bis zum Halsansatz nachgefüllt; nach dem Stehen über Nacht wird mit gleicher Lsg. zur Marke aufgefüllt und in 100 ccm des Filtrates das Casein mittels 5 ccm 5%ig. Uranacetatlsg. und 30%ig. Essigsäure (30—120 Tropfen je nach der Caseinmenge) ausgefällt. Im Nd. wird der N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt und auf Casein umgerechnet (Faktor 6,37). Die *Best. des Milchfettes* geschieht durch Best. der Menge des Gesamtfettes (b) und der REICHERT-MEISSLschen Zahl des letzteren (a) nach der Formel: $F = \frac{b\,(a-1)}{27}$, worin F die gesuchte Milchfettmenge und 1 und 27 die mittleren REICHERT-MEISSLschen Zahlen für Kakao-, bezw. Milchfett bedeuten. Aus dem Verhältnisse Q der gefundenen Milchfettmenge F: der gefundenen Caseinmenge ergibt sich der Fettgehalt H der ursprünglichen Milch zu $H = Q \cdot a$, worin a der Caseingehalt der normalen Durchschnittsmilch (3,15 bei Milch, 3,06 bei 10%ig., 2,7 bei 20%ig., 2,5 bei 25%ig. Rahm) ist. Das Verhältnis Q ist für gewöhnliche Mischmilch und daraus hergestellte Vollmilchpulver 1,1 : 1, bei Milch mit etwa 2% Fett 0,6 : 1, bei 10%ig. Rahm 3,3 : 1, bei 25%ig. Rahm 9,9 : 1. Ergibt sich $Q < 3$, so wird der Caseingehalt mittlerer Vollmilch (3,15) zugrundegelegt; ist $Q > 3$, liegt also Rahm vor, so ist der Caseingehalt geringer (s. o.). Zur Berechnung der Menge des verwendeten Milchproduktes wird zunächst aus der Caseinmenge durch Multiplikation mit 1,111 das Gesamtmilcheiweiß (E) be-

rechnet; da ferner in der fettfreien Trockensubstanz der Durchschnittsmilch Eiweißkörper E : Milchzucker M : Mineralstoffen A im Verhältnisse 10 : 13 : 2,1 stehen, so lassen sich aus E weiterhin M und A, sowie die gesuchte Milchtrockensubstanz $T = F + E + M + A$ berechnen.

Nach vorstehenden Erörterungen werden die Ergebnisse der Unterss. von 25 aus dem Handel entnommener Milch- und Rahmschokoladen und anschließend die für die Beurteilung solcher Prodd. festzulegenden Grundsätze besprochen. Die Vff. gelangen zu folgenden Abänderungsvorschlägen für frühere Festsetzungen: 1. Milch- und Rahmschokolade ist unter Verwendung von Milch oder Rahm in natürlicher, eingedickter oder trockener Form herzustellen. — 2. Der Fettgehalt der ursprünglichen Milch soll etwa 3,5%, des Rahms etwa 10% betragen. — 3. Milchschokolade soll mindestens 15%, Rahmschokolade mindestens 20% Milch-, bezw. Rahmtrockensubstanz enthalten. Die fettfreie Milchtrockensubstanz von Milch- und Rahmschokolade soll einer Menge, die in 15 Teilen einer Durchschnittstrockenmilch enthalten ist, entsprechen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 13—27. 15/7. [21/5.*] Berlin. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Landw.-Kammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

Karl Windisch, *Über das Sinacidverfahren und das Salverfahren zur Fettbestimmung in Milch.* Nach eingehender Besprechung der bisher über das SICHLERsche Sinacidverf. (Milch-Ztg. **33**. 417. 436. 790; C. **1905**. I. 408) und das GERBERsche Salverf. (Milch-Ztg. **35**. 37; vgl. KÜTTNER und ULRICH, Ztschr. f. öffentl. Ch. **12**. 41; C. **1906**. I. 970) vorliegenden Arbeiten, gibt Vf. seine eigenen vergleichenden Verss., bei denen auch nach der GERBERschen Acidbutyrometrie gearbeitet wurde, an; die Verss. wurden mit frischer Vollmilch u. mit konservierter Milch ($K_2Cr_2O_7$) angestellt. Es ergab sich, daß bei frischer Milch und bei sorgfältigster Ausführung beide Verf. der Acidbutyrometrie ziemlich gleichwertig zu erachten sind, daß dagegen beide Verff. für ältere, mit $K_2Cr_2O_7$ konservierte Milchproben ganz untauglich sind, während sich auch hier die Acidbutyrometrie vortrefflich bewährt. Indes mag Vf. die beiden Verff. auch nicht für frische Milch empfehlen; denn ihre Vorteile gegenüber der Acidbutyrometrie sind kaum nennenswert, ihre große Empfindlichkeit gegenüber kleineren Abweichungen von der Arbeitsvorschrift macht sie dagegen für Massenunterss., wo mit solchen Abweichungen zu rechnen ist, ungeeignet, während auch in dieser Hinsicht die Acidbutyrometrie den Vorzug verdient. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 344—52. August. Hohenheim. Kgl. Technolog. Inst. Abt. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

L. Hoton, *Über die Wichtigkeit der Refraktion für die Unterscheidung reiner Butter von verfälschter.* Die Refraktion allein läßt keine geschickt ausgeführte Fälschung von Butter erkennen. Wohl aber ist die REICHERT-MEISSLsche Zahl (nach LEFFMANN-BEAM bestimmt) zusammen mit der Refraktion (bei 40° im Butterrefraktometer von ABBE-ZEISS), bezw. das Verhältnis beider Werte zueinander geeignet, den Nachweis zu erbringen. Die Verfälschungen, um die es sich hier handelt, sind äußerst geschickt vorgenommen; die Zusätze der fremden Fette überschreiten nie 25% und betragen gewöhnlich nur 10—15%. Außerdem findet eine sorgfältige Auslese der Materialien statt; verwendet wird gewöhnlich eine Margarine, die Oleomargarin, Neutrallard und Cocosfett im geeigneten Verhältnisse gemischt enthält, während die Verwendung von Erdnuß-, Baumwollsamen- und Sesamöl vermieden wird, desgleichen muß die zu verfälschende Butter besondere Eigenschaften haben (REICHERT-MEISSLsche Zahl: 30, Refraktion: 42,5), die einen Zusatz von 10 bis 15% der genannten Margarine gestatten, ohne daß die Konstanten (REICHERT-MEISSLsche Zahl und Refraktion) Werte annehmen, die zu weit von denen reiner

Butter abliegen. Im ungünstigsten Falle kann die verfälschte Butter somit höchstens verdächtig erscheinen. Die Ableitungen des Vf. gründen sich auf die äußerst zahlreichen Butterunterss. der holländischen Butteruntersuchungsstationen; von besonderem Interesse ist für den vorliegenden Fall die aus den Provinzen Südbrabant und Limburg stammende Butter, die von den Fälschern besonders bevorzugt wird.

Das große Tatsachenmaterial läßt erkennen, daß die Refraktion 42 und die REICHERT-MEISSLschen Zahlen 29 und 31 am häufigsten vorkommen, u. außerdem, daß ein Fallen der REICHERT-MEISSLschen Zahl von einem starken Steigen der Refraktion begleitet ist. Es entspricht im Mittel einer:

REICHERT-MEISSLschen Zahl	31	und	30	eine	Refraktion	von	42
„	„	„	29	„	„	„	43
„	„	„	28	„	„	„	44
„	„	„	27	„	„	„	45
„	„	„	26	„	„	„	45.

Demgegenüber ist zu beobachten, daß bei verfälschter Butter die Refraktionen, die zu einer bestimmten REICHERT-MEISSLschen Zahl gehören, geringer sind als für reine Butter; während bei verfälschter Butter einer Verminderung der REICHERT-MEISSLschen Zahl um 1 Einheit eine Zunahme der Refraktion um ungefähr 0,23 entspricht, beträgt bei reiner Butter diese Zunahme annähernd 1 Einheit. An Hand der äußerst zahlreichen statistischen Nachweise, die in Tabellen und graphischen Aufzeichnungen zusammengefaßt sind, zeigt Vf., daß durch diese Verschiedenheit eine Möglichkeit gegeben ist, die eingangs besprochenen Verfälschungen aufdecken zu können, allerdings nur, sofern es sich um Butter genannter Herkunft handelt. (Ann. des Falsifications **2**. 8—26. Januar. [Januar.] Malines.) RÜHLE.

Rackwitz, *Zur Prüfung von Drogenpulvern auf mineralische Verunreinigungen und Verfälschungen.* SCHAFFNIT (Südd. Apoth.-Ztg. 1909. Nr. 35) schlägt vor, die Beobachtungen, die man bei der Unters. von Futtermitteln über mechanische Verunreinigungen gemacht hat, auch auf die in der Apotheke verwendeten Drogenpulver zu übertragen. Zum Nachweis solcher mineralischer Bestandteile benutzt man nach dem Vf. am zweckmäßigsten einen von SCHAFFNIT schon früher für Mehlunterss. beschriebenen App. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 86; C. **1909**. I. 691). Der Sand wird durch Sedimentierung in Chlf. getrennt, getrocknet und gewogen. Diese Sedimentiertrichter sind von der Firma HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Pharmaz. Ztg. **54**. 551. 14/7.) HEIDUSCHKA.

Gunnar Heikel, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Alkaloiden mittels Kaliumquecksilberjodids, die auf der Titration des überschüssigen Quecksilbers beruht.* Vorliegende Arbeit ist früher nach Chem.-Ztg. **32**. 1149 etc.; C. **1909**. I. 949 referiert worden; doch haben seitdem ausgeführte Unterss. die Resultate in einigen Punkten geändert. In der Tabelle (l. c.) sind folgende Zahlen zu ändern: Beim *Berberin* muß die Fehlergrenze ± 6 anstatt $\pm 10\%$ heißen, beim *Morphin* die 1 ccm Reagens entsprechende Menge Alkaloid 0,0111 anstatt 0,0811 g. — Bei der Best. von *Colchicin*, das Vf. selbst aus dem Samen dargestellt und 3 Stdn. bei 110° getrocknet hatte, waren 8,0 ccm Reagens für 0,100 g Alkaloid erforderlich, wonach 1 ccm Reagens 0,0125 g Alkaloid entspricht; Fehlergrenze $\pm 2\%$. Eine andere mit Handels-Colchicin ausgeführte Best. ergab dagegen 6,95 ccm für 0,100 g Alkaloid; dieses Prod. verlor jedoch beim Trocknen 18,6% W., was 4 Mol. Krystallwasser entspricht, und erforderte dann auch 8,0 ccm. — In Anbetracht des hohen Preises von Colchicin empfiehlt Vf. deshalb zur Prüfung desselben eine Feuchtigkeitsbest.

mittels der Titrationsmethode. (Midl. Drugg. and Pharm. Rew. **43**. 50—54. März. 114—20. April. 176—81. Mai. New-York. Analyt. Lab. Norwich Pharmacol. Co.)
BUSCH.

M. Corridi, *Über eine Methode der elektrolytischen Bestimmung der Gerbstoffe.* Das Verf. von METZGES (Chem.-Ztg. **32**. 345; C. **1908**. I. 1649) ist nicht geeignet, die alten Verff. der Gerbstoffbest. mittels Hautpulvers zu ersetzen, da durch den elektrischen Strom neben den Gerbstoffen auch zur Gruppe der Kohlenhydrate gehörende Stoffe (dextrin- u. gummiartige Substanzen) zum Teil mitgefällt werden. (Collegium **1909**. 281—83. 14/8. [30/7.] Neapel. R Staz. speriment. per l'Industr. delle pelli.)
RÜHLE.

F. W. Hinrichsen, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks.* I. *Zur Analyse von vulkanisierten Kautschukwaren.* a) *Zur Tetrabromidbestimmung des Kautschuks.* Mit **W. Manasse**. Nach Versa. der Vff. sind gegen das von AXELROD (Gummi-Ztg. **21**. 1259; C. **1908**. I. 176) angegebene Verf. die folgenden Einwände zu erheben. 1. Da im Bromid noch sämtlicher Vulkanisationsschwefel enthalten ist, muß die Anwendung des in allen Fällen gleichen Faktors zur Umrechnung des Bromids auf Reinkautschuk (314) je nach der Höhe des Vulkanisationskoeffizienten Fehler ergeben. Bei Hartgummiproben mit sehr hohem Gehalt an gebundenem S kann das Verf. sogar vollkommen versagen. 2. Die Wägung des Bromids auf gewogenem Filter ist unbequem und ungenau. Beim Trocknen des Tetrabromids bei 50—60° ist schwer konstantes Gewicht zu erhalten. Das Gewicht nimmt, vermutlich infolge der Abspaltung von HBr, allmählich immer weiter ab. 3. Da die mineralischen Stoffe als solche mit dem Tetrabromid mitgewogen werden, später aber die Asche in Abzug gebracht wird, können die Veränderungen, welche die Füllstoffe bei der Veraschung erleiden, wesentliche Fehler veranlassen. Vff. fanden bei Versa. mit $CaCO_3$ als scheinbaren Kautschukgehalt ca. $+4\%$, bei Pb_3O_4 ca. $+50\%$, bei Sb_2S_3 ca. $+4\%$, bei ZnO ca. $+2\%$. Mit Rücksicht auf die angegebenen Fehlerquellen kann die unmittelbare Best. des Kautschuks in heiß vulkanisierten Kautschukwaren noch nicht als sicher gelten.

b) *Die Ermittlung der Füllstoffe.* Mit **W. Manasse**. Bei der direkten Ermittlung der Füllstoffe durch Herauslösen des Kautschuks kann nach Versa. der Vff. mit gutem Erfolge ein hochsiedendes Lösungsmittel, wie Campheröl, Petroleum oder Paraffinöl verwendet werden. Bei Anwendung eines dieser Lösungsmittel beträgt die Zeitdauer der Auflösung nur $^1/_2$—2 Stdn., während der Xylolaufschluß im Autoklaven (vgl. FRANK, MARCKWALD, Gummi-Ztg. **22**. 1344; C. **1908**. II. 1299) 6 Stdn. Zeit und eine umfangreiche und schwer zu bestimmende Apparatur erfordert.

c) *Zur Best. des Gesamtschwefels.* Das von GASPARINI (Chem.-Ztg. **31**. 641; C. **1907**. II. 483) angegebene Verf. zur elektrolytischen Oxydation organ. Stoffe ist in der Kautschukanalyse, wahrscheinlich wegen der umständlichen, von GASPARINI angegebenen Versuchsanordnung, bisher scheinbar nicht angewendet worden. Man verfährt zweckmäßig in der folgenden Weise: In ein hohes, 100—150 ccm-Becherglas hängt man als Anode mittels eines Platindrahtes ein Körbchen aus Platindraht, in dem sich das zu untersuchende abgewogene Material befindet. Als Kathode dient ein Platinspatel. Nun wird so viel starke, am besten rauch. HNO_3 zugefügt, daß das Körbchen gerade bedeckt ist, und eine Spannung von 6—8 Volt angelegt. Die Oxydation ist in der Regel in $^1/_2$—1 Stde. beendet. Ist die Probe frei von Pb und $BaSO_4$, so dampft man die HNO_3 nach Zusatz von NaCl ab, nimmt mit HCl auf und fällt im Filtrat mit $BaCl_2$-Lsg. Ist die Ggw. von Pb-Verbb. oder $BaSO_4$ anzunehmen, so setzt man von vornherein festes $Ba(NO_3)_2$ hinzu, um sämtliche

H_2SO_4 im Rückstand zu haben, engt die Lsg. ein, verd. mit W., filtriert u. schließt den Filterrückstand in bekannter Weise auf.

II. *Zur Kenntnis der Vulkanisation.* a) *Kaltvulkanisation.* Mit **K. Meisenburg.** Nach WEBER („The Chemistry of India Rubber") handelt es sich bei der Kaltvulkanisation um die Addition von S_2Cl_2 an den Kautschuk. Als unterste Grenze der Kaltvulkanisation soll die Verb. $(C_{10}H_{16})_{24}S_2Cl_2 = C_{240}H_{384}S_2Cl_2$, als obere Grenze die Verb. $C_{240}H_{384}S_{48}Cl_{48}$ zu betrachten sein. Nach dem heutigen Stande der Kenntnisse über Kolloide u. Absorptionsverbb. scheinen die Folgerungen WEBERS zweifelhaft zu sein. Bei Verss., bei denen überschüssiger Chlorschwefel auf gereinigten Parakautschuk einwirken gelassen wurde, gelang es den Vff. nicht, zu Verbb. von übereinstimmendem S-Gehalte zu gelangen.

b) *Heißvulkanisation.* Mit **Ernst Stern.** Die größte Schwierigkeit, die dem Studium der Heißvulkanisation entgegensteht, liegt darin, daß man nicht in Lsg. unter experimentell leicht zu beherrschenden Verhältnissen arbeitet, sondern 2 Stoffe in festem Zustande miteinander reagieren läßt. Andere experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich aus der kolloidalen Natur des Kautschuks. Diese Schwierigkeiten suchten Vff. durch die folgende Arbeitsweise zu überwinden. Es ist bekannt, daß Naphthalin ein gutes Quellungsvermögen für Kautschuk besitzt und erhebliche Mengen von S zu lösen vermag. Das System Schwefel—Naphthalin ist von HERTZ (Ztschr. f. physik. Ch. **6**. 358) und von VAN BYLERT (Ztschr. f. physik. Ch. **8**. 343) untersucht worden. Der eutektische Punkt des Systems liegt bei 73,3° und entspricht einem Gehalt von 8 Mol.-% S_8 (19—20% S). Gefrierpunktsbestst. ergeben, daß reiner Kautschuk, entsprechend seiner Kolloidnatur, den Erstarrungspunkt des Naphthalins auch bei längerem Erhitzen nicht erniedrigt. Die Gefrierpunktserniedrigung im System Naphthalin, Schwefel, Kautschuk hängt demnach nur von der Konzentration des S ab.

Nimmt man an, daß der an das Kautschukmolekül addierte S den Gefrierpunkt nicht erniedrigt, so muß mit fortschreitender Vulkanisation ein Steigen des Gefrierpunktes, entsprechend der abnehmenden S-Konzentration, stattfinden. Nach dieser Richtung ausgeführte Verss. haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt, doch lassen sich aus den Versuchsergebnissen keine bestimmten Folgerungen ziehen. Um den zeitlichen Verlauf der Vulkanisation überblicken zu können, wurden sodann Verss. in der folgenden Weise ausgeführt.

In einem elektrisch geheizten, mit Thermometer und Rührer versehenen Ölthermostaten wurde ein die Kautschuk-Schwefel-Naphthalinlsg. enthaltendes Glasgefäß eingesetzt. Durch ein pipettenförmiges Rohr wurde in die Lsg. CO_2 eingeleitet, die eine ständige Rührung der Lsg. bewirkte. Mit Hilfe der Pipette konnten von Zeit zu Zeit Proben der Lsg. entnommen werden. Diese Proben wurden sofort in Aceton einfließen gelassen, der ausgefällte Kautschuk mit Aceton vollkommen extrahiert und der S-Gehalt der extrahierten Probe bestimmt. Ob eine Probe des extrahierten Kautschuks noch freien S enthält, kann daran erkannt werden, daß Kupferspäne, die in eine bei 100° bewirkte Naphthalinquellung der Probe gebracht werden, sich schwärzen, solange noch freier S zugegen ist.

Mit Hilfe der angegebenen Methode konnten Vff. die Abhängigkeit der Vulkanisation von der Schwefelkonzentration und der Erhitzungsdauer nachweisen. Sie nehmen an, daß diese Methode eine genauere Erforschung des Vulkanisationsvorganges ermöglichen wird. (Chem.-Ztg. **33**. 735—36. 8/7. 756—57. 14/7. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West.) ALEXANDER.

S. **Axelrod**, *Über die direkte Kautschukbestimmung in Weichgummiwaren.* Vf. weist die Einwände, die HINRICHSEN (vgl. das vorst. Ref.) gegen die vom Vf. an-

gegebene Methode erhoben hat, als in allen Punkten ungerechtfertigt zurück. (Chem.-Ztg. **33**. 895. 24/8. Oberschöneweide.) ALEXANDER.

Annibale Ferraro, *Nachweis von Fettsubstanzen in den Handelsvaselinen.* Ca. 20 g Vaseline werden mit 4—5 g durch NH_3 entfärbter Fuchsinlsg. gut vermischt. Bei Ggw. von Fett färbt sich die M. rosa. Die Farbenintensität ist dem Fettgehalt proportional. Bei gelber Vaseline mischt man dann noch sofort mit verd. A., um das eventuell gebildete Fuchsinrot auszuziehen und sichtbar zu machen. (Boll. Chim. Farm. **48**. 439—41. Juni. [21/2.] Genua.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

H. H. Dains, *Die indische Magnesitindustrie.* Der 200 englische Meilen westlich von Madras in den Chalk Hills bei Salem in großen Mengen vorkommende *Magnesit* enthält durchschnittlich 96—97% *Magnesiumcarbonat*, an einzelnen Stellen sogar 99%; der Gehalt an CaO, SiO_2, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 ist außerordentlich gering. Vf. geht dann auf Herst., Eigenschaften und Verwendung von schwach gebrannter („kaustischer") und totgebrannter *Magnesia* ein. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 503 bis 505. 31/5. [3/5.*].) HÖHN.

F. J. R. Carulla, *Prüfung der Einwirkung von Chloriden auf Gußeisen.* Die korrodierende Wrkg. von *Ferrochlorid* auf *Eisen* wurde dadurch geprüft, daß Drehspäne mit Lsgg. von reinem Chlorid und solchen, die etwas freie HCl enthielten, erst 30, bezw. 85 Min. gekocht und dann 2, bezw. 3 Tage stehen gelassen wurden. Der Gewichtsverlust des Eisens betrug pro $^1/_{64}$ Quadratzoll 143—545 Milliontel g. — Die Einw. von *Ammoniumchloridlsg.* auf Eisen läßt sich dadurch verfolgen, daß man 3 g Drehspäne mit 5 g NH_4Cl und 150 ccm W. kocht und das pro $^1/_4$ Stde. entweichende NH_3 mißt (0,0229—0,0595 g). Durch $^1/_4$-stdg. Kochen von 5 g NH_4Cl für sich in 150 ccm W. gingen 0,001 g NH_3 über. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 508—9. 31/5. [28/4.*].) HÖHN.

J. Buchwald und **M. P. Neumann**, *Über das Bleichen der Mehle.* Auf Grund ihrer mit der ALSOPschen *Mehlbleichmaschine* ausgeführten Unterss. konnten Vff. eine bleichende Wrkg. des Stickstoffdioxyds für die feinen und feinsten Mehlsorten bestätigen, während dunkle Mehle nicht gebleicht werden. Tiefgreifende Veränderungen in der chemischen Zus. treten nicht auf. Eine Verbesserung des bäckerischen Wertes der Mehle tritt nicht ein, ebensowenig eine Verschlechterung. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 197—206. THIEL-Festschrift. Versuchsanst. f. Getreideverarbeitung.) BRAHM.

W. Henneberg, *Biologische Studien über die sogenannte Salpetergärung (Bildung von Stickstoffdioxyd) in Melassen, Getreidemaisch u. dergl.* Kurze Mitteilung über *Bacillus megaterioides*, einen Spaltpilz, der in Melassebrennereien und Hefefabriken *Salpetergärung* hervorruft. Auch in Getreidemaischen, die mit großer Aussaat des Bacillus Delbrückii versetzt werden, gelangt der Pilz bei Zusatz von $CaCO_3$ zu üppigster Entw. In Maischen ohne Nitratzusatz wirkt der Pilz nicht schädigend auf die Hefe. Auch eine in Getreideschrotaufschwemmungen gefundene Granulobakterart vermag nach Verss. des Vfs. ebenfalls Nitrate zu reduzieren. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 329—32. THIEL-Festschrift. Inst. f. Gärungsgewerbe.) BRAHM.

Joseph Schmidt, *Stickstoffreiche Gersten bei verschiedenen Weich- und Keimverfahren.* Bei *vergleichenden Mälzungsverss.* zwischen einer württembergischen

Landgerste und einer anatolischen Gerste konnte Vf. nachweisen, daß die Menge des Stickstoffs in zwei verschiedenartigen Gersten völlig gleich sein kann, ebenso in den aus ihnen gearbeiteten Malzen, daß aber die Qualität und Zus. der N-Substanz wesentliche Differenzen aufweisen kann. Nicht die Menge des N einer Gerste, sondern die Zus. der N-Substanz ist entscheidend für die Bewertung der Gerste für Brauereizwecke. Die Verss. wurden auch noch in der Weise geführt, um festzustellen, welchen Einfluß eine verschiedene Weichmethode auf das fertige Malz in bezug auf die Beschaffenheit desselben u. auf die Mälzereiausbeute nimmt, und ferner um den Unterschied in N-Qualität u. der Ausbeute an fertigem Malz festzustellen, der durch die Tennen- und pneumatischen Trommelmälzerei hervorrufen wird. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 332—36. 10/7. 349—53. 17/7. 365—69. 24/7. 377—80. 31/7. 393—96. 7/8. Wien. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.) BRAHM.

W. Rommel, *Mälzversuche mit Gersten von verschiedenem Eiweißgehalt.* Bei der *Vermälzung von Gersten verschiedener Art* u. der Kontrolle dieser Verss. durch technisch-wissenschaftliche Unterss. ließen sich die Beziehungen zwischen dem Eiweißgehalt, dem Mälzungsschwund u. dem Extraktgehalt sehr deutlich nachweisen. Die Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung der Gerste	I.	II.	III.	IV.
Das Gemisch enthielt Gersten von — bis % Eiweiß in der Trockensubstanz	8,57 bis 10,07	10,00 bis 10,70	10,71 bis 11,56	11,57 bis 14,0
Eine Durchschnittsprobe enthielt Eiweiß in der Trockensubstanz (%)	9,32	10,5	11,3	12,4
Wassergehalt (%)	15,3	14,6	14,0	14,3
Gewicht von 1000 Körnern (g)	46,1	47,1	45,8	45,5
Es wurden eingeweicht (kg)	1788,5	1788,0	1790,0	1793,0
Der Weichgrad betrug	43—44	42—43	42—43	41—42
An Malz wurden gezogen (kg)	1362,0	—1373	1372	1356
Gewicht von 1000 Körnern (g)	35,6	36,9	36,2	35,1
Wassergehalt (%)	2,84	3,0	2,6	2,2
Extrakt im Extrakt im Malz (%)	75,1	73,6	73 85	71,8
Grobschrot „ in d. Trockensubst. (%)	77,4	76,1	75,9	74,1
Ausbeute an Malz, gewogen (%)	87,35	87,22	86,8	86,29
Schwand (%)	12,65	12,78	13,2	13,71
Ausbeute an Malz nach dem Tausendkörnergewicht (%)	88,58	88,99	89,42	88,03
Schwand (%)	11,42	11,01	10,58	11,97
Aus 100 Tln. trockner Gerste wurden Extrakt in der Trockensubst. im Malz erhalten (%)	67,60	66,37	65,88	63,94

(Wchschr. f. Brauerei **26**. 357—58. 17/7. Berlin. Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. Unterrichtslab.) BRAHM.

Eduard Moufang, *Studien über das Weichen.* Umfassende Übersicht über den *Weichprozeß* auf Grund eigener ausgedehnter Verss., wobei besonders auf die Erziehung eines gleichmäßigen Wachstums, Erhöhung der Keimfähigkeit, Kürzung der Tennendauer, möglichste Extraktion der Spelzen, Sterilisation des Weichguts und eine rasche und einfache Arbeitsweise Rücksicht genommen wurde. Auch über den Einfluß des Weichprozesses auf Malz und Bier, nach Extrakt, Farbe und Geschmack beim Vermaischen finden sich wertvolle Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 345—52. 10/7. 358—61. 17/7. Lutterbach. Elsaß. Brauerei TH. BOCH & CO. Chem. Lab.) BRAHM.

William-Nelson Blakeman, *Verbesserung in der Vorbereitung der Öle für Malzwecke.* Das Verf. besteht darin, daß man sogen. *Holzöl* Luft u. Licht aussetzt, um es ranzig zu machen, etwa in dem Grade, daß es der von KREIS (Chem.-Ztg. **23**. 802; C. **99**. II. 887) angegebenen Rk. zur Prüfung auf Ranzigkeit entspricht. Es empfiehlt sich, um die Zeit des Ranzigwerdens zu verkürzen, das Holzöl auf irgend eine Weise mit W. zu behandeln. Dies geschieht z. B., indem man das Öl über eine Wasserschicht gießt oder aber in ein Gefäß mit etwa 2% W. gibt, das Ganze auf 65° unter Schütteln erwärmt und dann nach 10—15 Stdn., in großer Oberfläche verteilt, der Einw. von Luft u. Licht aussetzt, bis etwa nach 8—10 Tagen der gewünschte Grad der Ranzidität erreicht ist. Ein so behandeltes Holzöl eignet sich allein oder gemischt mit anderen Ölen, z. B. Leinöl, das auch hydratisiert, oxydiert, elaidinisiert (durch Behandlung mit Stickoxyden) oder ranzig gemacht sein kann, sehr gut für Malereizwecke allerlei Art. Mit einem derartig behandelten Holzöl lassen sich alle Farben, die sich mit gewöhnlichem Leinöl schwer bereiten lassen, leicht anreiben. (Les Corps Gras industriels **35**. 370—71. 1/7.) ROTH-Cöthen.

B. Fraaß, *Vergleichende Untersuchungen über Zellstoffbleiche mit Chlorkalk und Elektrolytbleichlauge.* Die Elektrolytbleichlauge hat auch in der Sulfitcellulosebleiche einen besseren Bleicheffekt als Chlorkalklsg. Vf. zieht aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten einer größeren Anzahl von Verss. folgende Schlüsse: Bei gleichem Chlorverbrauch u. unter sonst gleichen Bedingungen gibt Elektrolytlauge besseres Weiß ohne Rücksicht auf Alkalität und Acidität in den Grenzen von $-0{,}04\ n$ bis $+0{,}01\ n$ ($n = 0{,}0525$ g HOCl $= 0{,}04$ g NaOH pro ccm, mit dem Vorzeichen + und — für s., bezw. alkal. Bleichlsgg.). Bei Erreichung desselben Weißegrades vermag Elektrolytlauge eine Chlorersparnis bis zu ca. 5% zu erzielen, auch wenn die Lauge alkal. ist. Überschuß an Bleichmittel (nicht vollständiges Auschloren) bewirkt keine Änderung des Resultates. Steigerung der Alkalität (bis $-0{,}1\ n$) führt unter Verlangsamung der Bleichgeschwindigkeit zu einer Steigerung des Bleicheffektes sowohl in Elektrolyt- wie in Chlorkalklaugen. Säuerung neutraler oder schwach alkal. Elektrolyt- oder Chlorkalklaugen bis auf $+0{,}01\ n$ ermöglicht besseres Weiß; noch stärkere Säuerung (bis $+0{,}02\ n$) vermindert den Bleicheffekt (Weißegrad bei bestimmtem Chlorverbrauch). Während neutrale oder schwach alkal. Lauge ($-0{,}003\ n$) geringeres Weiß als s. ($+0{,}01\ n$) gibt, kehrt sich das Verhältnis bei einer Alkalität von $-0{,}03\ n$ bis $-0{,}04\ n$ um. (Papierfabrikant **7**. Heft 10 und 11; nach Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 421—25. 15/6.) HÖHN.

Joseph W. Lovibond, *Einige Erfordernisse einer Standartfarbe.* Besprechung der Bedingungen, die bei Herst. von Typefarben und Vergleichung von Färbungen maßgebend sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 500—3. 31/5. [1/3.*].) HÖHN.

F. Seidenschnur, *Zur Frage der Holzkonservierung.* Verss. mit Hausschwamm und Polyporus vaporarius auf Holz im Fäulniskeller ergaben, daß dem von seinen sauren Bestandteilen befreiten *Steinkohlenteeröl* eine hohe desinfizierende und konservierende Wrkg. gegenüber holzzerstörenden Pilzen beizumessen ist. Im Gegensatz zur herrschenden Ansicht, daß die gute Wrkg. des aus Steinkohlenteer hergestellten Teeröles als Holzkonservierungsmittel lediglich auf seinen Gehalt an Carbolsäure und deren Homologen zurückzuführen ist, ist festgestellt, daß die Anwesenheit der s., in NaOH l. Körper im Imprägnieröl so gut wie nebensächlich ist. Aus altimprägnierten, aber gut erhaltenen Schwellen wurde durch Extraktion ein Öl erhalten, welches fast nur aus hochsd. Anteilen bestand; Naphthalin und andere leichtflüchtige Körper, sowie s. u. basische Bestandteile konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Die leichter flüchtigen Anteile sind im Laufe der Jahre

durch Verdunstung, die s. und basischen Bestandteile durch Auslaugung durch die Tagewässer aus den Schwellen verschwunden; daß trotzdem keine Fäulnis festzustellen war, ist nur auf die Ggw. der neutralen, hochsd. Bestandteile des ursprünglichen Imprägnieröles zurückzuführen. Das fast nur aus neutralen und hochsd. Körpern bestehende *Anthracenöl* ist in bezug auf antiseptische Wrkg. dem an s. Bestandteilen reichen Imprägnieröl überlegen.

Vf. hat auch die im *Erdöl* vorkommenden schwereren KW-stoffe auf ihre Wirksamkeit als Holzkonservierungsmittel geprüft. Es ergab sich, daß der nach Abdestillieren von Benzin, Leuchtöl, Gasöl etc. verbleibende, schwerflüchtige Rückstand zur Imprägnierung von Holz ungeeignet ist, und daß das mit solchen Rückständen behandelte Holz kaum länger haltbar als nicht getränktes, rohes Holz ist. Dagegen zeigte sich, daß diese neutralen KW-stoffe durch Behandlung mit *Schwefel* eine hohe antiseptische Kraft erhalten, die der des Imprägnier- u. des Anthracenöles nur um ca. 15—20% nachsteht. Der Behandlung mit S (meist ca. 2%) wurden pennsylvanisches Rohöl, Texasrohöl und verschiedene Sorten von russischem Rohöl unterworfen. Man erhitzt auf ca. 150°, trägt den Schwefel ein und steigert die Temp. bis 280°, wobei die größte Menge des S als H_2S schon bei 170—210° entweicht. Das von 210—280° übergehende Destillat vereinigt man wieder mit dem Rückstand. Das Gemenge ist eine klare, in Chlf., Bzl. und Ä. l. Fl. Das Prod. aus russischem Rohpetroleum wird kurz *S-Öl* genannt. Es dürfte in erdölreichen Ländern, in denen Teeröle nicht genügend erzeugt werden, in Zukunft die Stelle des Teeröles bei der Holzkonservierung einnehmen. (Chem.-Ztg. **33**. 701—2. 29/6.)

HÖHN.

W. Bertelsmann, *Industrie flüssiger und gasförmiger Brennstoffe.* Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. **33**. 893—95. 24/8 902—3. 26/8.) BUSCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 212951 vom 12/9. 1908. [4/9. 1909].

Farbwerk Mülheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mülheim a. M., *Verfahren zum Schützen und Reservieren von Wolle oder Seide in halbwollenen, bezw. halbseidenen Geweben beim Färben mit Schwefelfarbstoffen.* An Stelle der bisher zu diesem Reservieren benutzten Stoffe wie Leim oder Dextrin wird nach diesem Verf. das seit einiger Zeit im Handel befindliche Schlicht- u. Appreturmittel „*Protamol*“ (vgl. Österreichs Wollen- u. Leinenindustrie **1907**. 381, und LEHNES Färber-Zeitung **1908**. 266) welches in demselben Sinne wirkt wie die oben angeführten Zusätze, benutzt. Die Baumwolle wird tief gefärbt, die tierische Faser hingegen bleibt rein weiß. Das neue Verf. besitzt den Vorteil der langen Beständigkeit des Ansatzbades; außerdem ist es unnötig, die Temp. beim Färben in engen Grenzen zu halten, wenn auch bei 30—40° die besten Resultate erzielt werden. Die ungefärbte tierische Faser läßt sich wie üblich mit sauren Farbstoffen übersetzen.

Kl. 12a. Nr. 211919 vom 19/11. 1907. [16/7. 1909].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zum gleichzeitigen Destillieren und Konzentrieren von Flüssigkeitsgemischen.* Dieses Verf., welches im besonderen die *Konzentration verdünnter Salpetersäure* bezweckt und eine vollständige Trennung der Komponenten gestattet, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Dämpfe der zu behandelnden Fl. auf eine über dem Kp. der höchst sd. Komponente liegende Temp. überhitzt und in diesem überhitzten Zustande von unten in eine Rektifizierkolonne eingeleitet werden, welcher von oben

so viel der niedrigst sd. Komponente im fl. Zustand aufgegeben wird, daß aus der Kolonne reiner Dampf dieser Komponente entweicht.

Kl. 12o. Nr. 212641 vom 8/3. 1904. [3/9. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 209417 vom 3/3. 1904; vgl. C. **1909**. I. 1786.)

Rudolph Koepp & Co., Oestrich i. Rheingau, *Verfahren zur Darstellung von Formiaten.* Die weitere Ausbildung des durch das Hauptpat. 209417 geschützten Verf. zur Darst. von *Formiaten* ist dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalien durch Alkalisalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Erdalkalihydroxyden, oder durch Erdalkalihydroxyde allein ersetzt werden, und die Rk. mit dem *Kohlenoxyd* oberhalb des Kp. der betreffenden Lsg., bezw. Suspension vorgenommen wird.

Kl. 12p. Nr. 212845 vom 20/3. 1902. [30/8. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben.* Das Verf. zur Darst. von *Indoxyl* und Derivaten desselben aus *Phenylglycin* und seinen Derivaten besteht darin, daß man die betreffenden aromatischen Glycine mit *Kalium-* oder *Natriumoxyd* unter Zusatz von Oxyden der Erdalkalimetalle und Ätzalkalien erhitzt. Der technische Fortschritt gegenüber dem Verf. des Pat. 165691 (C. **1906**. I. 514) liegt in erster Linie darin, daß ein Teil des teuren Natriumoxyds durch das erheblich billigere Erdalkalioxyd ersetzt worden ist, ohne daß ein Rückgang der Ausbeute eintritt.

Kl. 12q. Nr. 212892 vom 22/12. 1907. [30/8. 1909].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung mildwirkender Abführmittel aus Phenolphthalein.* Das als Abführmittel im Gebrauch befindliche Phenolphthalein ruft leicht Leibschmerzen hervor, ebenso das Diacetat desselben, während das Dibenzoat u. das Dibenzolsulfonat wegen ihrer schweren Spaltbarkeit selbst in großen Dosen fast unwirksam sind; nach vorliegender Erfindung gelangt man zu sehr befriedigenden Ergebnissen, wenn man die bisher unbekannten Ester der mittleren und höheren Fettsäuren oder der substituierten aromatischen Säuren verabreicht, welche zwar schwerer spaltbar sind als das Diacetat, aber doch leichter als das Dibenzoat und das Dibenzolsulfonat. Zur Darstellung dieser therapeutisch wertvollen Präparate gelangt man, wenn man *Phenolphthalein* durch Einw. der *Anhydride, Halogenide oder Ester mittlerer oder höherer Fettsäuren, substituierter Fettsäuren, substituierter aromatischer oder mehrbasischer SS.* oder der *Kohlensäure* in üblicher Weise in die entsprechenden *Di-Ester* überführt. Eine gute Wrkg. hat z. B. das *Phenolphthaleindiisovalerianat* (weißes, krystallinisches, in Bzl. u. Chlf. ll. Pulver, unl. in Natronlauge, zersetzt sich aber beim Erwärmen damit allmählich unter Rotfärbung; F. 110°), indem hier gleichzeitig die schmerzstillende und die antispastische Wrkg. der Isovaleriansäure, bezw. ihrer Ester mit zur Geltung kommt. — *Phenolphthaleindibutyrat*, amorphe, leicht pulverisierbare, in Bzl., Chlf., Aceton, A. und Eg. l., in Lg. unl. M., die sich beim Erwärmen mit Soda oder Natronlauge unter Zersetzung allmählich rot färbt. — *Phenolphthaleindisalicylat*, aus Eg. umkrystallisiert, F. 195—198°, ll. in Aceton, Bzl. und Chlf., wl. in A., Ä. und Lg. — *Phenolphthaleincarbonat*, aus A. auch durch Erhitzen von Phenolphthalein mit Phenolcarbonat oder Guajacolcarbonat in Ggw. von wenig Ätznatron unter vermindertem Druck; F. unter Zers. 200—210°. — *Phenolphthaleindizimtsäureester*, aus Eg. schöne Krystalle, F. 181°.

Kl. 16. Nr. 212643 vom 27/9. 1907. [7/8. 1909].

Heinrich Meyer, Leipzig, *Vorrichtung zur Trennung von miteinander gemischten Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts, insbesondere Fett und Leimbrühe.*

Diese Vorrichtung (Fig. 34) besteht aus dem Verdampfer *A*, dem Aufnehmer *B* für die fetthaltige Leimbrühe, wie sie bei dem Auskochen von Knochen, beim Zerkochen von Fleischabfällen etc. erhalten wird, und dem Fettsammler *C*, alle der Reihe nach ineinander angeordnet. Das Flüssigkeitsgemisch tritt durch das Rohr *l* in den Aufnehmer *B* ein, wird hier in seiner Bewegung durch Verteilung auf den relativ großen Gefäßquerschnitt so gemäßigt, daß eine Scheidung nach der Schwere vor sich gehen, d. h. das Fett nach oben steigen u. die Leimbrühe zu Boden sinken kann. Wenn das Gefäß *B* bis an den Rand des Sammlers *C* angefüllt ist und weitere Fl. durch Rohr *l* eintritt, so fließt das Fett über den Rand in den Sammler *C*, während gleichzeitig das unten befindliche Leimwasser durch ein am Boden des Gefäßes *B* angeschlossenes Standrohr *s* in den Verdampfer *A* hinabfließt. Da das Standrohr *s* niedriger als der Rand des Fettsammlers *C* entsprechend den verschiedenen DD. der beiden Flüssigkeitssäulen im Aufnehmer und im Standrohr ist, so kann nie etwas anderes als Fett in den Sammler *C* gelangen und nichts anderes als Leimwasser durch das Standrohr *s* abfließen.

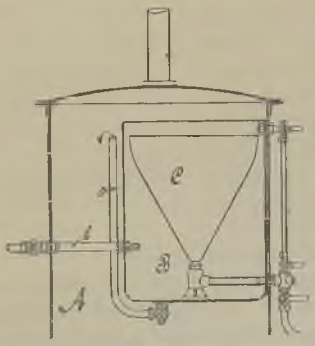


Fig. 34.

Kl. 21b. Nr. 212943 vom 13/7. 1907. [30/8. 1909].

Harry Scott Johnston, Bordeaux und **Jaques Camille Depret**, Paris, *Verfahren zum Betriebe von Bleisuperoxydzinksammlern.* Um beim Betriebe von *Bleisuperoxydzinksammlern* deren hohe Kapazität beim Aufladen zu erhalten, wird nach vorliegendem Verf. nach der Entladung der positiven und negativen Platten in verd. Schwefelsäure die Aufladung in einer neutralen oder schwach sauren *Zinksulfatlösung* bewirkt. Dabei werden vorteilhaft der Ladeflüssigkeit *metallisches Zink* in Form von Platten, Stangen, Stücken oder Zinkverbb., wie *Zinkoxyd* oder *Zinkhydroxyd*, die auch in einem mit dem Aufladegefäß in Verb. stehenden Behälter untergebracht sein können, zugesetzt, wobei die gleichmäßige Verteilung dieser Neutralisierungsmittel, namentlich bei Anwendung eines besonderen Behälters, durch Bewegung der Ladeflüssigkeit mittels Rührvorrichtung begünstigt werden kann.

Kl. 22a. Nr. 212973 vom 3/3. 1908. [30/8. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Wolle in klaren, rotvioletten bis blauen Nuancen färbende Monoazofarbstoffe, die sich durch vorzügliche Lichtechtheit und gute Waschechtheit, sowie ein vorzügliches Egalisierungsvermögen auszeichnen, werden nach diesem Verf. erhalten durch Kombination von diazotierter *p-Nitranilin-o-sulfosäure* und *2-Naphthylamin* und seinen Substitutionsprodd., wie *Aryl- oder Alkyl-2-naphthylaminen, 2-Naphthylaminsulfosäuren, alkylierten oder arylierten 2-Naphthylaminsulfosäuren.*

Kl. 22c. Nr. 212918 vom 22/1. 1907. [30/8. 1909].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung eines vom Pyrogallol abgeleiteten Leukogallocyanins.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das anscheinend von Pyrogallol abgeleitete Leukogallocyanin des Pat. 188820 (vgl. C. **1907**. II. 1717) in bequemerer u. glatterer Weise und in reinerem Zustande erhalten wird, wenn das nach Patent 108550

u. 164320 (vgl. C. **1900**. I. 1184 u. **1905**. II. 1763) erhaltene, von der Gallussäure und dem Nitrosodimethylanilin abgeleitete *Leukogallocyanin* als Base oder als Salz (Chlorhydrat etc.) entweder allein oder in Ggw. von Natriumsulfat oder einem anderen mehrbasischen Salze, bezw. in Ggw. von höchstens der Menge Natronlauge oder Natriumacetat oder eines anderen Salzes, welche zur Befreiung der Gallocyaninbase erforderlich ist, mit W. auf ungefähr 100° erhitzt wird, bis sich die Abspaltung der CO_2-Gruppe des Gallussäurerestes vollzogen hat. Dieses dem Pyrogallol entsprechende Leukogallocyanin oxydiert sich leicht zu dem entsprechenden *Pyrogallolgallocyanin*, als Base oder als Alkalisalz, durch den Sauerstoff der Luft oder als Salz (Chlorhydrat, Sulfat etc.) durch Oxydation der Salzlsgg. mittels eines Oxydationsmittels wie Bichromat, Persulfat etc.

Kl. 28a. Nr. 211807 vom 30/10. 1907. [13/7. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der britischen Patentanm. vom 30/10. 1906 gewährt.)

William Phillips Thompson, Liverpool, Engl., *Verfahren, Häute und Felle zum Gerben vorzubereiten.* Nach diesem Verf., welches in einer Vorbehandlung der Felle und Häute mit einer starken *Nicotin*lsg. besteht, welche neunmal so viel freies Nicotin enthält als andere Tabaksextraktstoffe, soll die Dauer des darauf folgenden Gerbprozesses auf $^1/_2$ bis $^1/_4$ der bisher erforderlichen Zeit herabgesetzt werden; auch soll durch diese Vorbehandlung der sonst nötige Enthaarungsprozeß entbehrlich werden.

Kl. 28a. Nr. 212876 vom 13/5. 1908. [3/9. 1909].

Albert Redlich, **Leopold Pollak**, Wien und **Cyrill Jurenka**, Wilsdorf, Böhmen, *Verfahren, um Quebrachoextrakte unter Anwendung von Alkali zu klären und leicht- sowie kaltlöslich zu machen.* Das vorliegende Verf. bezweckt, die durch warme Extraktion (Diffusion) gewonnenen *Quebrachobrühen*, welche bekanntlich eine mehr oder minder erhebliche Menge hochmolekularer, schwerlöslicher Gerbstoffe — die sogenannten *Phlobaphene* — enthalten, unter Anwendung sehr geringer Mengen Alkali vollkommen zu reinigen und zu klären, die in ihnen enthaltenen wl. Gerbstoffe ll. zu machen und alle gerbfähigen Substanzen zu gewinnen u. in eine auch in der Kälte klar- und ll. Form zu bringen. Um dies zu erreichen, läßt man die durch warme Extraktion gewonnene Brühe abkühlen, wodurch sich ein Schlamm absetzt, von welchem die darüber stehende Fl. getrennt wird. Der Schlamm, welcher zumeist aus harzähnlichen, in W. wl., stark gefärbten Stoffen besteht, läßt sich mit Hilfe sehr geringer Mengen Alkali l. machen, bezw. verseifen und hat in diesem Zustande die Eigenschaft, die von dem Schlamme abgezogene, noch trübe Brühe vollständig zu klären, so daß nach dem Absetzen der entstandenen Flocken die Brühe klar abgezogen werden kann. Da hierzu nur ein Teil des genannten Schlammes erforderlich ist, so wird der Rest durch Alkali in der Wärme in Lsg. gebracht und die erhaltene tiefrote Lsg. mit aus Sumach oder anderen Blättern, Rinden oder Holz erzeugten Gerbbrühen von höherer Azidität, welche bekanntlich ll. sind, innig vermischt, da hierdurch die in der erwähnten roten Lösung enthaltenen Phlobaphene in kaltlöslichen Zustand übergeführt werden. Der Säuregehalt dieser Brühen soll ungefähr dem Alkaligehalt der roten Lsg. entsprechen; wenn derselbe in den Rinden- etc. Extrakten nicht von Natur aus vorhanden ist, kann er durch Zusatz geeigneter SS., z. B. Essigsäure, hervorgebracht werden. Beim Vermischen der genannten Fll. entsteht infolge Ausscheidung nicht gerbend wirkender Stoffe eine Trübung. Man läßt deshalb die Mischung so lange ruhen, bis sich diese Stoffe abgesetzt haben und die Lsg. vollkommen klar geworden ist. Letztere kann, nach Trennung von dem gebildeten Nd., der nur aus für Gerbereizwecke unwirksamen,

in W. unl. Stoffen besteht, auf die für den Extrakt gewünschte Dichte eingedampft werden.

Kl. 29a. Nr. 212954 vom 26/6. 1907. [3/9. 1909].

Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke, Sydowsaue b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung von Viscoseseide.* Dieses Verf. bezieht sich auf das *Verspinnen der Viscoseseide* und besteht darin, daß die ungedrehten Viscosefäden ohne Vorbehandlung unmittelbar von den Spinnspulen in einem Arbeitsgange verzwirnt und auf Hapsel aufgewunden werden, auf denen sie nun erst, und zwar unmittelbar in an sich üblicher Weise nachbehandelt, also gewaschen, gebleicht, gesäuert, getrocknet oder anderen Nachbehandlungen unterworfen werden können.

Kl. 78c. Nr. 212169 vom 17/4. 1907. [24/7. 1909].

Dynamit Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Geschoßfüllungen.* Das an Stelle von Pikrinsäure zur Füllung von Granaten benutzte, in geschmolzenem Zustand in diese eingegossene *Trinitrotoluol* zeigt nach dem Erstarren eine geringere Dichte als die Pikrinsäure; nach dem franz. Pat. 369371 hat man nun schon die Dichtigkeit der Nitrokohlenwasserstoffe, welche als Granatfüllung dienen, durch Pressen und noch weiter dadurch erhöht, daß man die geschm. M. während des Pressens noch abgekühlt hat. Nach vorliegendem Verf. wird nun eine hinreichende Dichte, z. B. von 1,6, auch ohne den bereits zu gleichem Zweck vorgeschlagenen Zusatz, z. B. von Dinitrotoluol, und ohne Anwendung von Druck schon dadurch erzielt, daß man das etwas über seinen F. erhitzte Trinitrotoluol in auf ca. 0 Grad abgekühlte Behälter eingießt, und zwar zweckmäßig derart, daß man den Gießkanal der Metallform durch eine Papierhülse künstlich verlängert und dann den Füllkanal bis in die Papierhülse vollgießt, also, wie man sich gewöhnlich in der Metallgießerei ausdrückt, einen verlorenen Kopf aufgießt. Der verlorene Kopf wird nach dem Erkalten abgedreht.

Bibliographie.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut an der Universität Berlin. Herausgegeben von **H. Thoms**. Band 6: Arbeiten des Jahres 1908. Berlin 1909. gr. 8. mit 4 Figuren. Mark 7.

Besant, A., and **Leadbeater, C. W.**, Occult Chemistry. Series of clairvoyant observations on the chemical Elements. Reprinted from the Theosophist. London 1909. roy. 8. 124 pg. cloth. Mark 5,20.

Harper, W. B., Die Destillation industrieller und forstwirtschaftlicher Holzabfälle. Erweiterte Deutsche Bearbeitung von **R. Linde**. Berlin 1909. gr. 8. 331 SS. mit 128 Figuren. Mark 10.

Hervieux, C., Recherches biochimiques sur l'Indol et l'Acide glycuronique. Lyon 1908. 4. 198 pg. Mark 4.

Herzog, A., Mikrophothographischer Atlas der technisch wichtigsten Faserstoffe. Handbuch der mikroskop. Untersuchungsmethoden für Textil-, Papier u. a. Materialien. I. Teil: Pflanzliche Rohstoffe. München 1908. gr. 4. 80 pg. mit 46 Lichtdrucktafeln, enthaltend 221 Mikrophotographien, zum Teil coloriert. Mark 45.

Schluß der Redaktion: den 30. August 1909.