

Apparate.

R. Zsigmondy, *Über einen einfachen Ultrafiltrationsapparat*. Der *Filterierapp.* besteht aus einem Trichter, einer Siebplatte und einem Ring, die alle aufeinander eingeschliffen sind, so daß sie mit Hilfe dreier Klemmschrauben flüssigkeitsdicht aufeinander gepreßt werden können. Man legt die Siebplatte auf den in eine Saugflasche eingesetzten Trichter, bedeckt die Sieblöcher mit einem Papierfilter, legt ein Kollodiumhäutchen über die Siebplatte, so daß auch der Rand derselben bedeckt wird, setzt den Ring auf, verbindet die drei Teile durch Klemmschrauben u. saugt zunächst vorsichtig Luft aus der Saugflasche, bis das über der Siebplatte ausge-spannte Kollodiumhäutchen sich ganz dicht an diese angelegt hat. Richtig hergestellte Kollodiumfilter reißen dabei nicht. Das Filtrieren erfolgt über dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe rasch und vollkommen. Die Herst. des App. hat die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co. übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 447—48. 8/8. [18/7.] Inst. f. anorgan. Chem. Göttingen.) JUNG.

C. Hahn, *Verbesserte Gaswasch- und Absorptionsflasche*. Dem von WALTER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 55. 507; C. 97. II. 321) konstruierten Gasabsorptionsgefäß hat der Vf. eine Form gegeben, die gestattet, dasselbe als Gaswasch- und Absorptionsflasche zu verwenden (Fig. 23). Das Gas folgt der Richtung der Pfeile durch das mittlere Rohr in die Injektorspitze *i*, welche das Gas zerstäubt und durch die entstehende Saugwrkg. neue Fl. durch den Ansatz *a* in die Schlange zieht. Die Herst. der Flasche erfolgt durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 39. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 448. 8/8. [14/7.]) JUNG.

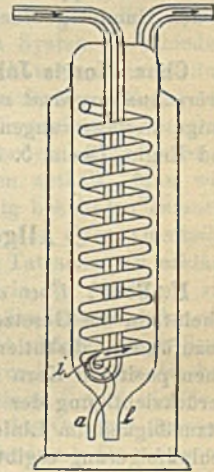


Fig. 23.

Wm. W. Coblentz, *Zusammenfassender Bericht über Versuche mit Wismutthermosäulen*. (Vgl. S. 113.) Das wichtigste Erfordernis beim Bau von Thermosäulen ist Symmetrie zwischen den heißen und kalten Lötstellen. Das Bureau of Standards baut Thermosäulen, deren Empfänger ganz und gar opak hergestellt werden kann, und so angeordnet werden kann, daß er eine große Fläche darbietet. Es ist zwischen Strahlungs- u. Wärmeempfindlichkeit der Thermosäulen zu unterscheiden. (Physik. Ztschr. 14. 683—84. 1/8. [5/6.] Washington.) BYK.

H. Heinrich Franck, *Über eine vereinfachte Modifikation des Skitaschen Hydrierungsapparates*. Es wird eine Vereinfachung des SKITASchen Reduktionsapparates (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3595; C. 1913. I. 398) angegeben, die zu einer Verbilligung u. größeren Handlichkeit führt. Der Messinghochdruckzylinder

wird durch einen beiderseits offenen Meßzylinder ersetzt und sämtliche druckdichten Verbindungen und Leitungen nur durch Gummi erreicht. Beschreibung und Abbildung siehe Original. (Chem.-Ztg. 37. 958. 9/8. Physiolog. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin.) FRANCK.

Philip Blackman, *Verstellbarer Brenner*. Der in jeder Höhe anbringbare Brenner besteht aus dem Brennerrohr, das am unteren Ende zum Übergießen des Schlauches verdickt ist, und das etwa in der Mitte einen viereckigen, stabförmigen Ansatz trägt. Das Ansatzende paßt in die viereckige Durchbohrung einer Klemme, die zum Gebrauch in der gewünschten Höhe an einem Ständer befestigt wird. Der Brenner kann durch Verändern der Höhe des Ansatzes während des Brennens höher oder tiefer gestellt werden. Der Brenner wird von der Firma F. E. BECKER & Co., London EC, Hatton Wall 17—27, geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 958. 9/8. London.) JUNG.

Hans Klopstock, *Neuerung am Extraktionsapparat nach Soxhlet*. Wenn ein Extrakt am Rückflußkühler zu kochen ist, verwendet man zweckmäßig den gleichen Schliff zwischen Kühler und Extraktionsgefäß wie zwischen Extraktions- und Siedegefäß. Der App. wird von der Firma Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW 6, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 37. 991. 19/8. Berlin.) JUNG.

Chas. Morris Johnson, *Die Vermeidung von Kautschukstopfen bei dem Quarzverbrennungsapparat mittels verjüngten Innen- und Außenteilen*. Vf. berichtet über einige Verbesserungen seines früher (S. 558) beschriebenen App. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 581—82. Juli. [13/6.] Lab. d. Park Works Crucible Steel Co.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

N. Bohr, *Über die Konstitution der Atome und Moleküle*. Da es nötig erscheint, in die Gesetze der klassischen Elektrodynamik die PLANCKSche Konstante einzuführen, diskutiert der Vf. den Mechanismus der Bindung der *Elektronen* an einen positiven Kern im Hinblick auf die PLANCKSche Theorie. Er kommt unter Berücksichtigung der letzteren zu einer Hypothese, die in einfacher Weise der Gesetzmäßigkeit im Linienspektrum des *Wasserstoffs* Rechnung trägt. Als wichtigste Schlußfolgerung ergibt sich aus seinen Ausführungen, daß in jedem molekularen System, das aus positiven Kernen und Elektronen besteht (wobei die Kerne in bezug aufeinander in Ruhe sind, und die Elektronen sich in Kreisbahnen bewegen), das Winkelmoment jedes Elektrons innerhalb seiner Bahn im permanenten Zustande des Systems gleich $h/2\pi$ ist, worin h die PLANCKSche Konstante bedeutet. (Philos. Magazine [6] 26. 1—25. Juli. [5/4.] Kopenhagen.) BUGGE.

G. Tammann, *Über Herrn A. Smits' „neue Theorie der Allotropie“*. Polemische Antwort auf die Abhandlung von SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 657; C. 1913. I. 2016). Die Auffassung von SMITS führt zu sehr komplizierten Gleichgewichten, ohne daß ein zwingender Grund dafür besteht. Es ist durchaus nicht nötig, anzunehmen, daß jede Krystallart eines Einstoffsystems die Komponentenanzahl des von SMITS als Mehrstoffsystem betrachteten Einstoffsystems um eine Komponente erhöht. Man kann sich die Aufgabe erleichtern, indem man die thermodynamisch gerechtfertigte Annahme macht, daß alle monotropen Formen derselben assoziierten Fl. aus denselben beiden Komponenten bestehen und wenig voneinander unterschiedene Zus. haben. Für diese Auffassung spricht auch die Erfahrung, daß die Gleichgewichtskurven der Fl. mit monotropen Formen (richtiger den Formen einer thermo-

dynamischen Gruppe) sich weder in der p - T -, noch in der x - T -Ebene schneiden. Für die Auffassung, daß monotrope Formen sich wie zwei verschiedene Komponenten verhalten, liegt kein Grund vor. Auch für die Hypothese von SMITS, daß nie Fll. vorkommen können, welche mehr von der Molekülart von höherem Mol.-Gew. enthalten als eine ihrer Krystallarten, fehlt ein Grund. Ebenso ist die Annahme, daß alle Fll. und ebenso alle Krystalle assoziiert sind, überflüssig; vielmehr hat sich die Unterscheidung zwischen n . und assoziierten Fll. als nützlich erwiesen. Weiter bemängelt Vf. die Ausführung der Verss. von SMITS zur Konstatierung von *Schmelzpunktsverschiebungen bei Phosphor und gelbem Quecksilberjodid*. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 728—34. 24/6. [19/5.]) GROSCHUFF.

A. Smits, *Antwort auf den Aufsatz Tammanns: „Über Herrn A. Smits' neue Theorie der Allotropie“*. Vf. legt dar, daß in dem Aufsatz TAMMANNs (s. vorst. Ref.) Mißverständnisse und Fehler vorkommen. Die Theorie der Allotropie des Vfs. nimmt nur an, daß jede Phase eines sich unär verhaltenden Systems mindestens aus zwei in innerlichem Gleichgewicht sich befindenden Molekelarten besteht, welche letztere als die Komponenten des Pseudosystems zu betrachten sind. Wenn keine Tatsachen vorliegen, welche etwas über das Pseudosystem lehren, so ist man natürlich hinsichtlich der Wahl der Pseudofigur vollkommen frei. Für den Vf. handelt es sich zunächst nur darum, darzutun, daß ein System verschiedener Molekelarten vorliegt, und daß die verschiedenen Phasen sich unter anderem durch ihre verschiedene Lage des inneren Gleichgewichtes unterscheiden. Es ist nicht notwendig, anzunehmen, daß ebensoviel Molekelarten wie Krystallarten vorhanden sind. So kann z. B. ein unäres System drei Krystallarten enthalten, wenn die Mischkrystallreihe des Pseudosystems zwei Diskontinuitäten enthält. Man wählt die einfachste Vorstellung, welche zur Erklärung der jeweilig bekannten Tatsachen ausreicht. Hierdurch wird es oft (vgl. die Verss. über *Phosphor, Cyan, Quecksilberjodid*, deren Ausführung Vf. näher erläutert) möglich sein, Tatsachen zu erklären, welche zuvor vollkommen unverständlich waren. Die Theorie der Allotropie steht dem Erfahrungssatze, daß sich aus n . Fl. nur die einander ähnlichen Glieder einer Gruppe bilden können, nicht fremd gegenüber, sondern gibt vielmehr (vgl. SMITS, Ztschr. f. physik. Ch. 76. 421; C. 1911. I. 1622; SMITS und LEEUW, Ztschr. f. physik. Ch. 77. 269; C. 1911. II. 850) zum ersten Male einen Grund hierfür an. Bezüglich der weiteren polemischen Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 250—56. 18/7. [17/6.] Amsterdam.) GROSCHUFF.

E. Orlow, *Zur Kinetik chemischer Reaktionen 1., 2. und 3. Ordnung*. V. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1623; C. 1913. I. 873 u. früher.) Chemische Rkk. deren Verlauf durch die Differentialgleichungen: $\frac{dx}{dt} = k(A - x)$ (I.); $\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B + x)$ (II.); $\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B - x)$ oder $k(A - x)$ (III.), charakterisiert ist, sind aufzufassen als Summe von wenigstens drei Rkk. x bildet stets die Summe mehrerer Größen. Die mathematische Analyse der Differentialgleichungen (II.) und (III.) gestattet die Zerlegung derselben in: 1. eine Gleichung 1. Ordnung $\frac{dx_1}{dt} = k_1(A - x_1)$, welche die Rk. des Mediums bei abnehmender Konzentration darstellt, und $\frac{dN}{dt}$ den passiven Widerstand dieser Abnahme 2. die Rk.-Gleichung des in zunehmender Menge sich bildenden Stoffes x' u. des verschwindenden $-(A - x_1)$; als Folge hiervon wird ein neuer Stoff gebildet, welcher jedoch sofort nach seiner B. zerfällt. Diese letztere Rk. verläuft mit der Geschwindigkeit k_2 und wird in

der vollständigen Gleichung durch die Größe $+k_2 x'(A-x_1)$ ausgedrückt 3. die Gleichung der Konzentrationsrk. zwischen $(A-x_1)$ und dem neugebildeten Stoff x' , welche mit der Geschwindigkeit k_3 verläuft und in der Differentialgleichung durch das Glied $-k_3 x'(A-x_1)$ dargestellt wird.

Für diejenigen Rkk., für welche die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B+x)$ gilt, ist stets $k_2 > k_3$ und $k_2 - k_3 = k$ (k ist die Konstante der Grundgleichung). Bei Rkk., deren Geschwindigkeit durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(A-x)$ wiedergegeben wird, ist $k_2 = k_3$ und $k_2 - k_3 = 0$. Das Glied $k_1(A-x_1)$ der vollen Differentialgleichung ist in jeder Differentialgleichung einer chemischen Reaktionsgeschwindigkeit enthalten und charakterisiert den Vorgang der Veränderung des zu Beginn der Rk. vorhandenen Stoffes in den resultierenden Stoff (z. B. den Übergang eines Ionenkomplexes in einen nichtionogenen). Die Rk. der neugebildeten Gruppen oder Ionengruppierungen mit dem zu Beginn des Vorganges vorhandenem Stoffe (Kontr.-Rk.) ist eine Zeitrk. Die Konstante k der Grundgleichung ist die Differenz ($k_2 - k_3$), u. letztere kann positiv, negativ oder gleich Null sein, was von den Rk.-Bedingungen abhängt und durch die Gleichungen I., II. oder III. angegeben wird. Die Konstante $k_1 = kB(kA)$ enthält stets die Komponenten B oder A , welche angeben, um wieviel Male der primäre kinetische Vorgang schneller verläuft, als die Differenz der Geschwindigkeiten des neugebildeten Stoffes mit dem anfänglich vorhandenem und der Kontr.-Rk. Bei den Rkk. erster Ordnung wird stets die Größe $k' = kB$ für die Reaktionskonstante angenommen. Zwischen dem passiven Widerstand einer Rk. N und den Konstanten k_2 und k_3 gelten die Beziehungen: $\frac{N}{N'} = \frac{T}{T'} = \frac{k_1'}{k_1}$ für Rkk. 1. Ordnung und $\frac{N}{N'} = \frac{T}{T'} = \frac{k_1' \pm k'}{k_1 \pm k}$ für Rkk. 2. Ordnung, d. h. die passiven Widerstände oder die Zeiten des Reaktionsverlaufes sind umgekehrt proportional den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die obigen Ausführungen werden an den Rkk. zwischen H_2O_2 u. KJ; Äthylacetat und NaOH; Dibrombernsteinsäure und NaOH erläutert unter Zugrundelegung der Messungen von BREDIG und IKEDA (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260), sowie derjenigen von HOLMBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 147; C. 1912. I. 1608). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 457—88. 20/5. [7/1.] Charkow. Technologisches Inst.)

FISCHER.

E. Orlow, *Zur Kinetik chemischer Reaktionen 2. und 3. Ordnung*. VI. (Vgl. vorst. Ref. u. früher.) In der Abhandlung IV. des Vf. wurde gezeigt, daß die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k(A-mx)^2$ (1) sich aus der aufgelösten Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2 + k_1 x(2A-k_2 x)$$

ableiten läßt, wobei k_1 positiv oder negativ sein kann, in Abhängigkeit von der gewählten Größe m . Nunmehr wird gezeigt, daß die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A-mx)^3$ (2)

aus der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A-x)^3 + k_1 \varphi(x)$ abgeleitet werden kann. Für $m > 1$ ist k_1 negativ, und die Gleichung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^3 - k_1 x[3A(A-k_2 x) + k_3 x^2];$$

für $m < 1$ ist das zweite Glied dieser Gleichung positiv. Als Beispiel der An-

wendung von Gleichung (1) werden die Rkk. zwischen $FeCl_3$ u. KJ , sowie zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und KJ angeführt, welche vom Vf. bezüglich ihres Verlaufes untersucht werden, und deren Verlauf der Gleichung (1) entspricht.

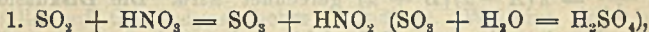
An der Hand der Messungen von BODENSTEIN und KRANENDIECK (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 148; C. 1912. II. 1092) über den Zerfall von SO_3 wird dargetan, daß derselbe entsprechend der Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A - mx)^2$ oder

integriert $2A^2mk = \frac{mx(2A - mx)}{(A - mx)^2}$ verläuft, wie Rechnungen des Vf. zeigen.

Des weiteren zeigt Vf. unter Zugrundelegung der Messungen von TRAUTZ über die Kinetik der Oxydation von SO_2 zu SO_3 in wss. Lsg. durch Stickoxyde (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 513; C. 1904. I. 1301), daß dieser Vorgang bimolekular verläuft, jedoch durch negative Katalyse kompliziert wird, so daß die entsprechende Differentialgleichung lautet: $\frac{dx}{dt} = k(A - x)^2 + k_1\varphi(x)$, sowie

$$k_1\varphi(x) = -k_1x(2A - k_1x)$$

ist. Zur Erklärung der hier auftretenden negativen Katalyse wird für die Oxydation von SO_2 zu SO_3 durch Stickoxyde folgende Theorie vorgeschlagen. Die Oxydation verläuft stets nach:



als bimolekulare Rk., wenn nicht in der Lsg. HNO_2 zurückbleiben würde, welche in wss. Lsg. zerfällt nach: $2. 3HNO_2 \rightleftharpoons 2NO + HNO_3 + H_2O$ (nach SAPOSCHNIKOW). Die gebildete HNO_3 oxydiert SO_2 u. wird zu HNO_2 reduziert, wobei zugleich 2 Mol. NO pro Mol. HNO_3 in die Atmosphäre entweichen, wo sie zu NO_2 oxydiert werden u. sich wieder in W. lösen unter B. von $3. 2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. 1 Mol. der gebildeten HNO_2 oxydiert SO_2 zu SO_3 , und die nunmehr resultierenden 2 Mol. HNO_3 geben das Gleichgewichtssystem 2. Als Grund der negativen Katalyse ist die Rk. $2NO + HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons 3HNO_2$ anzusehen. So verläuft der Vorgang der Oxydation von SO_2 durch HNO_3 , wenn kein Überschuß des letzteren angewandt wird. Wird dagegen mehr HNO_3 angewandt, so verläuft die Oxydationsrk. nur im ersten Moment als eine negativ katalytische zweiter Ordnung, und in dem Maße, als größere Mengen des Luftsauerstoffs für die B. von NO_2 verbraucht werden, bildet sich nunmehr N_2O_5 . N_2O_5 reagiert mit W. unter B. von HNO_3 , welche in der Lsg. zu NO und HNO_2 zerfällt. Hierbei resultiert 1 Mol. HNO_2 weniger, als im Falle, wo NO_2 gebildet wird, u. die Rk. verläuft nunmehr als negativ katalytische erster Ordnung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 489—511. 20/5. 1913. [30/12. 1912.] Charkow. Technologisches Inst.)

FISCHER.

E. Orlow, Zur Kinetik chemischer Oxydations-, Reduktions- und Anlagerungsreaktionen. VII. (Vgl. vorsteh. Ref. u. früher.) In den vorherigen Abhandlungen über die Oxydation des HJ durch $HBrO_3$ konnte gezeigt werden, daß trotz eines gewissen Überschusses des Oxydationsmittels ein Teil des HJ unzersetzt zurückbleibt, was vom Vf. auf ein falsches Gleichgewicht zurückgeführt wurde. In der vorliegenden Arbeit wird die Oxydation von HJ durch $HBrO_3$, sowie H_2O_2 bei Ggw. verschiedener Katalysatoren untersucht; gleichzeitig wurden einige Verss. bezüglich der Reaktionskinetik $K_2Cr_2O_7 + HJ$ bei Ggw. von H_2SO_4 und H_3AsO_4 ausgeführt.

a) Oxydation von HJ durch $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von H_2SO_4 und H_3AsO_4 . Nach den Verss. des Vfs. verläuft die Oxydation von HJ durch obiges Oxydans, als Rk. 1. Ordnung und nicht, wie die Reaktionsgleichung angibt, als solche 7. Ordnung.

Wird die Rk. bei Ggw. von H_2SO_4 ausgeführt, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das 16-fache (2^4), wenn die Konzentration des H_2SO_4 verdoppelt wird. Bei gleichzeitiger Verdopplung, sowohl der Konzentration von H_2SO_4 , als auch von HJ, wird die Reaktionsgeschwindigkeit um das 8-fache größer. Bei Ggw. von H_3AsO_4 verläuft obige Rk. nach der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - mx) \cdot (B + mx),$$

also bimolekular, in verdünnteren Lsgg., dagegen monomolekular in konzentrierteren Lsgg.

b) *Oxydation von HJ durch $KBrO_3$ bei Ggw. von H_3AsO_4* verläuft gleichfalls monomolekular; zwischen den Konzentrationen von KJ und H_3AsO_4 , sowie den Geschwindigkeitskonstanten besteht keine Proportionalität, weil die $HBrO_3$ nur teilweise in Rk. tritt. Obige Oxydation der HJ durch $HBrO_3$ bei Ggw. der Katalysatoren $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$ und Na_2WO_4 verläuft monomolekular. Gleichfalls monomolekular verläuft die Oxydation des HJ durch H_2O_2 sowohl ohne, wie in Ggw. der Katalysatoren $FeCl_3$, Na_2WO_4 u. $(NH_4)_2MoO_4$. Wird die Rk. in Ggw. größerer Mengen von $(NH_4)_2MoO_4$ vorgenommen, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Zeit, und eine Konstanz wird nur erreicht, wenn nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B + x)$ gerechnet wird. Die Diskussion der vom Vf. erhaltenen Resultate kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 511—51. 20/5. Charkow. Technolog. Inst.) FISCHER.

E. Orlow, *Zur Kinetik der Esterbildung. VIII.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Nach den Angaben von KISTIAKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 250; C. 98. II. 1162), welcher die Kinetik der B. des *Ameisensäureäthylesters* in Alkohol-Wassergemischen untersuchte, läßt sich der Vorgang nicht durch eine Gleichung 1. Ordnung wiedergeben. Nach den Berechnungen des Vfs. verläuft der Vorgang jedoch nach: $\frac{dx}{dt} = k(A - mx)$. Des weiteren zeigt Vf., daß die von GOLDSCHMIDT und THUESSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 30; C. 1913. I. 22) untersuchte Esterbildung in methylalkoh. Lsg. bei Abwesenheit von W. gleichfalls nach dieser Gleichung verläuft. Ist bei der Rk. von vornherein W. zugegen, so verläuft dieselbe nach: $\frac{dx}{dt} = k(A - x) + k_1(A_1 + x)$; unter der Annahme, daß $k - k_1 = mk$ ist, und nach ausgeführter Multiplikation $A + A_1(1 - m) = QA$ und Integrierung der so erhaltenen Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(QA - mx)$ erhält man: $mk = 1/t \ln \frac{A}{A - \frac{mx}{A}}$.

mk ist konstant in denjenigen Fällen der Esterbildung, wenn W. bei der Rk. zugegen ist. Zum Schluß wird eine Ionentheorie der Esterbildung gegeben, welche zu dem Resultat führt, daß die Annahme einer Induktion der Alkoholmoleküle u. der Abgabe von Ionenladungen seitens des Katalysators und der organischen Säure an diese, den Messungen und dem Massenwirkungsgesetz entspricht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 706—40. 20/7. [2/2.] Charkow. Technolog. Inst.) FISCHER.

F. Körber, *Über die Beziehungen zwischen den Volumflächen der isotropen und anisotropen Phase und über den Verlauf der neutralen Kurve $\Delta v = 0$.* Nach TAMMANN (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 527; Anu. der Physik [4] 37. 975; C. 1912. I. 1076 u. 1649) gilt im Gebiet kleiner Volumina für Fl. die Zustands-

gleichung $(v_3 - v_{3,p=\infty}) \cdot (K + p) = C_3 T$, für anisotrope Stoffe wahrscheinlich die Gleichung $(v_3 - v_{3,p=\infty}) \cdot (K + \Delta K + p) = C_3 T$. Vf. diskutiert den Zusammenhang der durch diese Gleichungen dargestellten Volumflächen, besonders den Verlauf der Schnittkurve beider Flächen, deren Projektion auf die pT -Ebene die für die Gestalt der Schmelzkurve wichtige neutrale Kurve $\Delta v = 0$ ist. Für den Verlauf der Schnittkurven sind die Annahmen über die „Sperrigkeit“ (Volumänderung $v_{3,p=\infty} - v_{3,p=\infty} = D v_{p=\infty}$) des Anisotropen von ausschlaggebender Bedeutung. Vf. diskutiert die beiden von TAMMANN angeführten Möglichkeiten, daß $D v_{p=\infty}$ von Druck und Temp. unabhängig ist, bezw. daß $D v_{p=\infty}$ die gleiche Abhängigkeit von Druck und Temp. wie das Gesamtvolumen zeigt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die mathematischen Erörterungen des Originals verwiesen werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 887—97. 1/2. 1913. [23/11.* 1912].) GROSCHUFF.

J. J. van Laar, *Zur Theorie der Dampfspannung von binären Gemischen. Erwiderung an Herrn F. Dolezalek.* (Vgl. DOLEZALEK, Ztschr. f. physik. Ch. 83. 40; C. 1913. I. 2078.) In seiner polemischen Erwiderung legt Vf. ausführlich dar, daß er von seinen Auseinandersetzungen (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 723; C. 1910. I. 57) nichts zurücknehmen kann, und weist DOLEZALEK verschiedene Mißverständnisse nach. Die vom Vf. gegebene Theorie ist eine weitere Ausarbeitung der auf thermodynamischer Grundlage stehenden VAN DER WAALSschen Theorie und steht daher ebenfalls auf thermodynamischer Grundlage. Weiteres siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 599—608. 17/6. [23/4.] Fontanivent sur Clarens.) GROSCHUFF.

W. H. Keesom, *Über die Zustandsgleichung eines idealen einatomigen Gases nach der Quantentheorie.* Die Messungen über die Zustandsgleichung von Helium erfordern, wenn man die quantenhafte Aufnahme der Energie jeder einzelnen Schwingungszahl annimmt, die Existenz einer Nullpunktsenergie. Führt man diese in die Rechnung ein, so soll für He die Abweichung vom BOYLESchen Gesetz bei 0° u. 1 Atmosphäre 0,12% betragen. Sie geht in der experimentell gefundenen Richtung und ist wenigstens von der richtigen Größenordnung (gefunden wurde 0,512%). Beim absol. Nullpunkt soll nach dieser Theorie ein Druck von 0,25 mm für He von n. D. herrschen. Aus diesem würde man nach den Angaben eines He-Thermometers eine Temp. von 0,09° berechnen, so daß dies Thermometer nahezu richtig zeigen würde. Die theoretische Abweichung der spezifischen Wärme vom Normalwert ist von geringerer Größenordnung als die des Druckes. (Physikal. Ztschr. 14. 665—70. 1/8. [14/6.] Leiden. Niederlande.) BYK.

W. H. Keesom, *Zur Theorie der freien Elektronen in Metallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Übertragung der obigen Betrachtungen auf Elektronen in Metallen werden, da die Frequenzen in einem derartigen Elektronengase bei derselben Größenordnung der Anzahl der Teilchen in der Volumeinheit sehr viel höher werden als in den gewöhnlichen materiellen Gasen, die abgeleiteten Grenzesetze bei sehr viel höheren Temp. noch gelten. Man wird dadurch für tiefe Temp. zu den Annahmen über Elektronengeschwindigkeiten geführt, die WIEN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 184; C. 1913. I. 1171) seiner Theorie der metallischen Leitung zugrunde gelegt hat und bei höherer Temp. zur Gleichverteilung der Energie, wie sie sich bei den von RICHARDSON untersuchten Erscheinungen als gültig erweist. Es verschwinden gleichzeitig die Schwierigkeiten der gewöhnlichen Elektronentheorie, die darin liegen, daß die Elektronen bei tiefen Temp. „festfrieren“ sollen, und daß man keinen merklichen Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme findet. Diese erste Mitteilung behandelt von diesem Standpunkte

aus die Thermokraft, den Peltier- und den Thomsoneffekt. (Physikal. Ztschr. 14. 670—75. 1/8. [14/6.]) BYK.

N. de Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung. III.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 805—14. 20/7. — C. 1913. II. 736.) FISCHER.

N. de Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 814—30. 20/7. — C. 1913. II. 736.) FISCHER.

M. W. Neufeld, *Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Ausflußgeschwindigkeit anisotroper Flüssigkeiten aus Capillaren.* Nach der von BOSE angegebenen Theorie der fl. Krystalle sollte durch ein transversales Magnetfeld, das die Molekülschwärme senkrecht zur Strömungsrichtung stellt, die Viscosität einer anisotropen Fl. erhöht werden. Zur Prüfung hiervon angestellte Verss. des Vf. über Ausflußzeit mit und ohne Magnetfeld ergaben jedoch für *Anisaldazin* u. *p-Azoxyanisol* keinen Unterschied in beiden Fällen. (Physikal. Ztschr. 14. 646—50. 15/7. [27/6.] Danzig-Langfuhr. Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

F. Krüger, *Über die Viscosität der anisotropen Flüssigkeiten.* (Vgl. vorst. Ref.) Ebenso wenig wie ein spezifischer Einfluß des Magnetfeldes auf die Viscosität der anisotropen Fl. besteht, ist ein spezifischer Einfluß des Druckes auf diese Eigenschaft vorhanden. Denn nach Verss. von WILLEBS (Physikal. Ztschr. 19. 244; C. 1909. I. 1450) existiert ein derartiger Einfluß auch bei Emulsionen, und die Diskussion der Verss. von SORKAU (Physikal. Ztschr. 13. 805; C. 1912. II. 1175) ergibt, daß eine Abhängigkeit der Viscosität vom Druck überhaupt eine ganz allgemeine Eigenschaft der Fl. ist. Wenn damit auch nicht die BOSEsche Schwarmtheorie der anisotropen Fl. fällt, so ist doch die Größe der Schwärme weit geringer anzunehmen, als BOSE dies zur Erklärung der Druckabhängigkeit der Viscosität fl. Krystalle getan hatte. (Physikal. Ztschr. 14. 651—55. 15/7. [28/6.] Danzig-Langfuhr. Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

H. R. Kruyt, *Über die moderne Auffassung der Stabilität von kolloidalen Lösungen.* Kurz zusammenfassende Darst. (Chemisch Weekblad 10. 524—32. 28/6. Vortrag in der Versammlung der Abteilung Natur- u. Heilwissenschaft der Utrechtschen Provinzialgesellschaft 2/6.) LEIMBACH.

Wilhelm Biltz, *Über den osmotischen Druck der Kolloide.* Vierte Mitteilung: *Zur Theorie der Kolloidelektrolyte.* Es wird die Theorie der Kolloidelektrolyte von DONNAN (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 572; C. 1911. II. 743; DONNAN und HARRIS, Journ. Chem. Soc. London 99. 1554; C. 1911. II. 1095) mit den bisher vom Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 357; 73. 481; 77. 91; C. 1910. I. 402; II. 432; 1911. II. 256) erhaltenen Resultaten verglichen. Die vom Vf. bezüglich der Elektrolytewanderung bei Messung des osmotischen Druckes von Farbstoffen gegen gleichleitendes Außenwasser aufgefundenen Tatsachen u. ihre Deutung lassen sich qualitativ u. in einigen Fällen auch quantitativ mit der Theorie von DONNAN vereinigen, wenn diese für die vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen entwickelt wird. Ferner wird eine Berechnung des osmotischen Druckes einiger früher untersuchter Farbstoffe (Kongorot, Brillantkongo, Kongoreinblau, Chicagoblau 6 B) nach der Theorie von DONNAN gegeben, u. einige Erscheinungen bei der Membranhydrolyse (Hydrolyse bei präparativer Darst. u. Reinigung von Kolloiden, Einfluß hoher Temp., Erniedrigung des osmotischen Druckes durch Hydrolyse infolge B. u. Polymerisation freier Farbsäuren, Zurückdrängung der Hydrolyse bei osmotischen Verss. durch

Zugabe hydrolytischer Spaltungsprodd.) diskutiert. Auch unter Berücksichtigung der durch die allgemeine Theorie von DONNAN beigebrachten Gesichtspunkte erwies sich die in der dritten Mitteilung gegebene Charakteristik der vom Vf. untersuchten Farbstofflsgg. als zutreffend. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 625—39. 17/6. [10/4.] Clausthal i. H.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz, *Über den osmotischen Druck der Kolloide*. Fünfte Mitteilung: *Zur Kolloidchemie der Dextrine*. (Nach Versuchen von Wilhelm Truthe.) (Vgl. vorst. Ref.; ferner BILTZ u. TRUTHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1377: C. 1913. I. 1961; BILTZ, S. 31.) Vf. untersuchten 17 verschiedene *Dextrinpräparate* zur *kolloidchemischen Charakterisierung* derselben.

Osmotische Messungen: Vf. diskutieren zunächst die *Herstellung dichter Membrane*. Hierfür werden Kollodiummembrane auf Platinnetzkröben empfohlen, die mit Ferrocyankalium- u. Kupfersulfatlsgg. (zunächst 12—15 Stdn. mit je 1%₀-ig. Lsgg., dann 3 Tage mit je 5%₀-ig. Lsgg., wobei die CuSO₄-Lsg. zuerst von außen, die letzten 1½ Tage von innen wirkte) imprägniert wurden. Proportionalität von osmotischem Druck u. Konzentration wurde nur bei *Achroodextrin* aus Stärke nach A. MEYER u. den *Diastasedextrinen* aus Würze und Bier gefunden. In der Mehrzahl der Fälle nimmt der Druck weniger als die Konzentration zu; die berechneten Mol.-Geww. wachsen zum Teil sehr stark mit zunehmender Konzentration. Es liegt hier ein methodischer Fehler vor, da bei den Zähigkeiten konz. Dextrinlsgg. keine parallelen Erscheinungen vorhanden sind. Besonders instruktiv waren hier Verss. mit Rohrzucker; bei der Einstellung des Gleichgewichtes von „oben her“ ergaben sich den theoretischen entsprechende Werte. Wahrscheinlich findet bei der Einstellung „von unten“ her eine Verdichtung oder ein Verkleben der Membran statt. Gefundene *Molekulargewichte* von *Amylodextrin* 22200 u. 20500, *Achroodextrin* nach A. MEYER 10200, *Diastasedextrin* aus Würze 11700, aus Bier 8200, *Erythro-dextrin III* 6800 und 4100, *Erythro-dextrin IIα* 3000, *Säuredextrin* 4000, *Achroodextrin I* 1800, *Achroodextrin II* 1200, *Dextrin β* 950, *Rohrzucker* 340, *Dextrin MERCK* 5000, *Dextrin KAHLBAUM* 6000, *Dextrin KAHLBAUM* gereinigt 2800 u. 2700, *Dextrin MERCK* dialysiert 6200. Es scheinen von den Achroodextrinen zwei gegen Jod indifferente Klassen von verschiedenem Polymerisationsgrade zu existieren. Dem Erythro-dextrin IIα kommt wahrscheinlich die Formel: (C₆H₁₀O₅)₁₈, bzw. (C₆H₁₀O₅)₁₈·H₂O zu. Erythro-dextrin III bedarf noch weiterer Aufklärung; es besteht vielleicht aus Doppelmolekülen von Erythro-dextrin IIα. Das Säuredextrin scheint nicht ganz einheitlich (Erythro-dextrin und höhermolekulare Achroodextrine enthaltend) zu sein. *Dextrin β* besitzt die Formel: (C₆H₁₀O₅)₆, Achroodextrin I die Formel: (C₆H₁₀O₅)₁₂, bzw. (C₆H₁₀O₅)₁₂·H₂O, Achroodextrin II wohl die Formel: (C₆H₁₀O₅)₉. Die Handelsdextrine bestehen aus Gemischen von Achroodextrinen.

Goldzahlen der Dextrine zeigen bedeutende Schwankungen (10—100-facher Wert) in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Goldlsgg., von der Zeit (u. zwar sowohl von der „Einwirkungszeit“ bis zum NaCl-Zusatz, als auch von der Beobachtungszeit nach dem NaCl-Zusatz), von der Konzentration. Ferner zeigten sich spontane Umschläge von Rot nach Violett oder Blau ohne NaCl-Zusatz. Eine neuartige Erscheinung ist das Auftreten zweier oder mehrerer Goldzahlen bei verschiedenen Dextrinen (*Amylodextrin*, *Dextrin KAHLBAUM*, gereinigtes Achroodextrin). Zwischen dem Mol.-Gew. und der Goldzahl zeigt sich insofern ein gewisser Zusammenhang, als im allgemeinen mit fallendem Mol.-Gew. die Goldzahl steigt; eine strenge Beziehung besteht jedoch nicht.

Zähigkeit der Dextrine. Die Best. der inneren Reibung gestattet eine schnelle *Ermittlung der Zugehörigkeit eines Dextrins zu einer Dextrinklasse*. Das Gesetz, daß die innere Reibung mit der Molekular- und Teilchengröße wächst, scheint

innerhalb gewisser Grenzen des Dispersitätsgrades, nämlich bei sehr feinen Zerteilungen, allgemeiner zu gelten. Die Amylodextrine haben in 2%-ig. Lsg. eine Zähigkeit von rund 1,5, die höhermolekularen Achroodextrine von ca. 1,2, die Erythro-dextrine ca. 1,1, die niedrigen Achroodextrine $< 1,1$.

Adsorption von Dextrinen. Durch *Eisenhydroxydgel* wird Amylodextrin bei weitem am stärksten adsorbiert. Dann folgt Achroodextrin aus Stärke nach A. MEYER. Die niederen Dextrine werden schwach adsorbiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 683—707. 24/6. [10/4.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakademie.)
GROSCHUFF.

L. Michaelis und H. Davidsohn, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf Kolloidgemische. Erwiderung auf die Arbeit von Landsteiner.* Vf. beantworten die Einwände, die LANDSTEINER (Biochem. Ztschr. 50. 176; C. 1913. I. 1805) gegen ihre Theorie der spezifischen u. nichtspezifischen Kolloidfällungen (Biochem. Ztschr. 39. 496; C. 1912. I. 1804) gemacht hatte. Nicht die gegenseitige Fällung zweier Kolloide überhaupt, sondern das Maximum ihrer Fällung bei starker Verdünnung ist abhängig von der $[H^+]$ (H-Ionenkonzentration), u. zwar liegt es bei derjenigen $[H^+]$, bei der die beiden Komponenten entgegengesetzte Ladung haben, was neuerlich für die Fällung von Gelatine durch Tannin gezeigt wird. Auch die Färbung der Gelatine durch basische und saure Farbstoffe ist, bei niedriger Konzentration der Farbstofflsgg., direkt von der $[H^+]$ abhängig. Saure Farbstoffe färben mit steigender $[H^+]$ stärker, basische mit fallender; der isoelektrische Punkt liegt hier zwischen den Optima der beiden Färbungen. Färbt man elektroamphotere Substanzen mit Gemischen von sauren und basischen Farbstoffen, so überwiegt, je nach der Konzentration der H-Ionen, einmal die basophile, das andere Mal die acidophile Natur des färbbaren Substrats. Vf. halten demnach daran fest, daß die unspezifische Affinität zweier amphoterer Kolloide ein Optimum zeigt bei einer Rk., welche entgegengesetzte Ladung der Kolloide bewirkt, und daß dieses Gesetz bei den von ihnen untersuchten spezifischen Fällungen nicht bestätigt werden kann. (Biochem. Ztschr. 54. 316—29. 9. 8. [18/7.])
RIESSER.

Werner Mecklenburg, *Über affine Adsorptionskurven. Erste Mitteilung.* Anschließend an eine frühere Arbeit (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 215; C. 1912. I. 1691) definiert Vf. den Begriff der „affinen“ Adsorptionskurven: Eine Adsorptionskurve ist einer anderen, der „Einheitskurve“, affin, wenn sie sich aus dieser durch V_n -fachung der Ordinaten bei Konstanterhaltung der Abszissen ableiten läßt; die Zahl n ist die auf die Einheitskurve bezogene Konstante der abgeleiteten Kurve. Außer bei der *Adsorption von Phosphorsäure durch Zinnsäure* (Vf., l. c.) gibt nach Versuchen des Vfs. auch die *Adsorption von Arsenik durch Ferrioxydhydrat* affine Kurven. Das gleiche gilt für die *Adsorption von Eiweiß durch Ferrioxydhydrat* nach Verss. von BILTZ u. STEINER (Biochem. Ztschr. 23. 27; C. 1910. I. 455), von *Stärke durch Bariumsulfat* nach Verss. von MARC (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 656; C. 1913. I. 984). Die Deutung der Erscheinung kann man darin sehen, daß die verschiedenen Präparate desselben Adsorbens qualitativ identisch sind, sich aber durch die Größe ihrer spezifischen Oberfläche (Oberfläche von 1 g Adsorbens) unterscheiden. Die Konstanten n wären danach ein Maß für die relative spezifische Oberfläche der verschiedenen Präparate. Wenn sich über die reine Adsorption ein anderer Vorgang (feste Lsg. oder chemische Rk.) lagert, oder wenn es sich um qualitativ verschiedene adsorbierende Grenzflächen handelt (Kohle), können die Adsorptionskurven nicht affin sein. Unter bestimmten Bedingungen scheinen affine Adsorptionskurven auch dann aufzutreten, wenn das Adsorbens dasselbe bleibt,

der Adsorbend aber ein sich zeitlich veränderndes Kolloid ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 609—24. 17/6. [9/4.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakademie.)

GROSCHUFF.

V. Schaffers, *Die elektrische Leitfähigkeit in zylindrischen Feldern unter atmosphärischem Druck*. Um zu einer Theorie der *elektrischen Leitung in Gasen* bei Atmosphärendruck zu gelangen, empfiehlt es sich, die Form einer kontinuierlichen Entladung in einem Feld von bekannten Eigenschaften zu untersuchen, wie sie die Leuchterscheinung um einen Draht darbietet, der sich in der Achse eines Metallzylinders befindet. Von den hierbei beobachteten Resultaten seien folgende erwähnt: Das Verhältnis der positiven und negativen Anfangspotentiale ist nicht durch die Beweglichkeit der gewöhnlichen Ionen bestimmt; es ändert sich regelmäßig mit dem Radius r des Drahtes. Für $r = 0,01$ cm sind die beiden Potentiale gleich, für kleinere Werte von r ist das negative Potential kleiner als das positive, für größere Werte von r ist es größer. Die Natur des Metalls scheint ohne Einfluß zu sein, zumal wenn es sich um nicht sehr feine Drähte handelt. Die Ausdehnung der leuchtenden Schicht um den Draht scheint für alle untersuchten Drahradien (0,0003—0,35 cm) annähernd die gleiche zu sein (0,04—0,1 cm Dicke). Wahrscheinlich sind die Massen der in Frage kommenden Ionen verschieden, je nach dem Werte von r . Das Anfangsfeld strebt, wenn man den Drahtdurchmesser vergrößert, dem Wert 30000 Volt/cm zu; dies ist der bekannte Wert des Entladungsfeldes für Elektroden von großem Krümmungsradius. Der Mechanismus der anfänglichen Ionisation ist also bei der untersuchten Leuchterscheinung derselbe wie beim Funken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 203—6. [21/7.*].) BUGGE.

W. G. Duffield, *Der Niederschlag auf den Polen von Metallbogen*. Läßt man einen elektrischen Bogen zwischen Metallelektroden in Luft brennen, so beobachtet man nach einiger Zeit auf den Polen eigentümliche Metallndd., welche die Form von verzweigten, federartigen Gebilden haben u. ein deutliches Wachstum zeigen. Vf. untersuchte insbesondere die auf *Eisen-, Kupfer- und Silberpolen* erzeugten Ndd., von denen jeder ein charakteristisches Aussehen hat. Die Cu-Ndd. treten stets auf der Kathode auf, einerlei, welches die Stromrichtung ist; sie sind schwarz gefärbt und bestehen anscheinend aus CuO. Bemerkenswert ist das gesteigerte Wachstum beim Herankommen an die Anode und beim Ausbrechen von Metall dampf aus dem Elektrodenmetall. Die Fe-Ndd. bilden sich sowohl auf der Kathode, als auch auf der Anode, auf der letzteren aber in bedeutend geringerem Maße. Sie sehen rotbraun aus, sind magnetisch und enthalten Ferrioxyd. Die schwarzen Ag-Ndd. bestehen aus Silberoxyd. Aus Verss. mit verschiedenen Metallen als Elektroden (Cu u. Fe, Ag u. Fe etc.) geht hervor, daß der Ursprung der Substanz, aus der die Gebilde bestehen, im allgemeinen in der Kathode zu suchen ist. (Philos. Magazine [6] 23. 333—45. August. [25/2.] Reading. Univ. Coll.) BUGGE.

W. W. Strong, *Die Beziehungen zwischen Elektrisierung und chemischen Reaktionen und die Eigenschaften der Kondensationskerne*. Zusammenfassende Besprechung. (Amer. Chem. Journ. 50. 100—31. Aug.) ALEXANDER.

Nilratan Dhar und Devendra Nath Bhattacharyya, *Leitvermögen verdünnter Lösungen einiger Natriumsalze in Äthylalkohol*. Die Vf. haben versucht, ihre Beobachtungen bis zu außerordentlich starken Verdünnungen auszudehnen, um experimentell die Grenzwerte des molekularen Leitvermögens einiger Na-Salze in A. festzustellen. Aus den Tabellen ergibt sich, daß μ_{∞} für *Natriumbenzoat*, *Natriumpropionat*, *Natriumbutyrat* und *Natriumsalicylat* kleiner ist als 40, bei den anorganischen Salzen nähert sich der Wert 45. Es finden dieselben Beweglichkeits-

beziehungen wie in wss. Lsgg. auch in alkoh. Lsgg. statt. In wss. Lsgg. ist der Wert μ_{∞} fast 100 bei 30°, demnach μ_{∞} (in W.): μ_{∞} (in A.) nahezu 2,5. WALDENS Regel (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 129; 55. 207; C. 1906. I. 536. 1521) bedarf einer Abänderung, da selbst für bewegliche Ionen die experimentellen Zahlen sich dem Wert 60 nicht nähern. Die Zähigkeit der Lsg. bei sehr großer Verdünnung ist nahezu gleich der Zähigkeit des Lösungsmittels. Auch für langsam bewegliche Ionen ist der Wert entschieden niedriger. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 357—60. 29/7. [16/5.] Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.) JUNG.

A. Ungerer, *Über das Leitvermögen sehr dünner Flüssigkeitsschichten*. Es wurde eine Methode angewandt, die gestattet, durch Einstellung nach NEWTONSchen Farbenringen zwischen zwei Glasplatten bestimmte, sehr dünne, bequem reproduzierbare Flüssigkeitsschichten (Dicke etwa 10^{-4} mm) herzustellen. Es wurde mit Hilfe hiervon gezeigt, daß für NaCl und AgNO₃ das Verhältnis von Leitfähigkeit in dünner Schicht zur gewöhnlichen Leitfähigkeit von der Konzentration unabhängig ist mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$. (Physikal. Ztschr. 14. 685—88. 1/8. [22/5.] Straßburg in Elsaß.) BYK.

E. Wertheimer, *Messung der Stromkurve in Luft bei Ionisierung durch β - und γ -Strahlen*. Als Meßmethode wurde die Methode der konstanten Ausschläge mit Bronsonwiderstand benutzt. Zur Darst. der β - und γ -Strahlen diente ein Mesothoriumpräparat. Staub und Streuung der β -Strahlen übt einen Einfluß auf die Resultate aus. Die erhaltenen Stromspannungskurven werden mit einer Näherungsformel von GREINACHER (Ann. der Physik [4] 37. 561; C. 1912. I. 1355) und einer strengeren Formel von MIE berechnet. Die Ungültigkeit der letzteren wird darauf zurückgeführt, daß die Ionisierung eine gewisse Struktur besitzt. (Physikal. Ztschr. 14. 711—17. 1/8. [Mai.] Zürich. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

R. T. Beatty, *Ionisationspotential in Gasen*. Als Modell der Atome inaktiver Gase nimmt Vf. einen kugelförmigen positiven Kern, auf dem sich an den Enden eines Durchmessers zwei Elektronen vorfinden. Daraus berechnet sich das Ionisationspotential (zur Ionisation eines Atoms erforderliche Arbeit bezogen auf die Einheit der Ladung) umgekehrt proportional dem Atomradius. Da auch der Proportionalitätsfaktor aus der Theorie hervorgeht, so lassen sich die Absolutwerte der Ionisationspotentiale direkt mit der gemessenen vergleichen. Vf. findet für: He beobachtet 20,5 Volt, berechnet 19,4 Volt, Ne 16,0, bzw. 16,2, A 12,0, bzw. 11,6. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert. (Physikal. Ztschr. 14. 622. 15/7. [1/6.] Cambridge Cavendish Laboratory.) BYK.

Otto Stern, *Zur kinetischen Theorie des Dampfdruckes einatomiger fester Stoffe und über die Entropiekonstante einatomiger Gase*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 81. 441; C. 1913. I. 767.) Vf. leitet eine Dampfdruckformel für einen einatomigen festen Stoff in einem Temperaturgebiet ab, in dem er die DULONG-PETITSche spezifische Wärme besitzt. Er tut dies zunächst rein thermodynamisch, wobei die hiernach unbestimmt gelassene Entropiekonstante des Gases A durch die Quantentheorie ergänzt wird. Dann entwickelt er eine spezielle, molekulartheoretische Vorstellung, die so beschaffen ist, daß sie gerade zu der gleichen Dampfdruckformel führt. Es sollen sich dabei die Moleküle nur bis zu einer gewissen Entfernung mit einer elastischen, der Entfernung proportionalen Kraft anziehen; außerhalb dieser Entfernung sollen gar keine Kräfte herrschen, weil man nur so eine endliche Verdampfungswärme erhält. Aus der kinetischen Theorie kann, da sie den Vorgang vollständig beschreibt, die Entropiekonstante abgeleitet werden. Der

erhaltene Wert ist derjenige von SACKUR und TETRODE (Ann. der Physik [4] 38. 434; C. 1912. II. 224). (Physikal. Ztschr. 14. 629—32. 15/7. [Mai.] Zürich.) БУК.

A. Sommerfeld, *Unsere gegenwärtigen Anschauungen über Röntgenstrahlen*. Vortrag, gehalten bei der Versammlung des Vereins zur Förderung des Unterrichts in der Mathematik und den Naturwissenschaften, München, Pfingsten 1913. — Vf. bespricht, nach einer historischen Einleitung, die Impulstheorie der *X-Strahlen*, ihren transversalen Charakter, Polarisationsverhältnisse, Intensitäts- u. Härteunterschiede, Wellenlänge und Wirkungsgrad, Sekundärstrahlung der Kathoden- und X-Strahlen etc. Besonders berücksichtigt werden die neu entdeckten Interferenzerscheinungen an Krystallen. (Die Naturwissenschaften 1. 705—12. 25/7.) БУГГЕ.

J. Koenigsberger, *Lichtemission und elektrische Leitfähigkeit fester Körper*. Die Lichtemission von Salzen und Oxyden im sichtbaren Gebiet ist im allgemeinen nach MAXWELL mit einer metallischen Leitfähigkeit verbunden. Elektrolytische Leitfähigkeit könnte sich nur durch ultrarote Emission bemerkbar machen. Untersucht wurden speziell Auerbrenner und Nernststifte. (Physikal. Ztschr. 14. 643—46. 15/7. [16/6.]) БУК.

W. Seitz, *Bemerkung zu der Arbeit von Gyöző Zemplén: Schwingungszahl der Röntgenstrahlen und Quantenhypothese* (vgl. S. 10). Der von ZEMPLÉN angenommene Wert für den Wirkungsgrad im Röntgenrohr ist viel zu klein. Rechnet man mit dem richtigen Wirkungsgrade, so stimmt die Größenordnung des Elementarquantums der Röntgenstrahlen mit der von einem Elektron bei der Emission von Röntgenstrahlen abgegebenen Energie durchaus überein. (Physikal. Ztschr. 14. 659—60. 15/7. [Mai.] Aachen.) БУК.

A. Kailan, *Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte*. (Vgl. folgende Referate!) Vf. bestrahlte 0,5—2,0-n. Lsgg. von *Essigsäure*, *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Äpfelsäure* und *Weinsäure* in Quarztiegeln mit einer Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand. Bei sämtlichen SS. wurde eine Abnahme des Alkaliverbrauches, also eine Zers. wahrgenommen; am größten war diese Abnahme bei der Essigsäure (von den zweibasischen SS. ohne OH-Gruppe bei der Malonsäure), am geringsten bei der Oxalsäure. Durch Eintritt alkoh. OH-Gruppen in das Mol. scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit etwas erhöht zu werden. In farblosen Glasflaschen wird keine oder nur eine äußerst geringe Zers. beobachtet. Es kommt also nur die Wrkg. so kurzwelligen Lichtes in Betracht, wie es noch von Quarz, nicht aber von Glas, durchgelassen wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer zu. Sie wächst langsamer als die Säurekonzentration; die Abweichung von der Proportionalität ist hier aber geringer als bei der Zers. der Jodide oder der Oxydation der Aldehyde. Gelöster Luftsauerstoff kann, im Gegensatz zur Jodidzers., bei der Zers. der SS. nur eine untergeordnete Rolle spielen, da durch Auspumpen der S.-Lsgg. die Zers.-Geschwindigkeit nicht oder nur sehr wenig herabgesetzt wird. — Wird optisch-aktiver *Gärungsamylalkohol* 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bestrahlt, so ist keine Änderung des Drehungsvermögens zu konstatieren. Dagegen wurde die B. von S. beobachtet; auch tritt möglicherweise, wie aus der Veränderung der D. des bestrahlten Alkohols zu schließen ist, B. von Wasser ein.

Es wurde ferner die Zers. von neutralen und sauren Lsgg. von *Natrium-*, *Kalium-*, *Magnesium-*, *Barium-* und *Strontiumjodid* untersucht. Für die vier erstgenannten Jodide wurde diese Zers. in 0,1-n. Lsgg., die $\frac{1}{100}$ Mol. HCl pro Liter enthielten, annähernd gleich groß gefunden; für neutrale 0,1-n. KJ- und NaJ-Lsgg. ergab sie sich kleiner als für ebensolche Lsgg. von BaJ₂ und SrJ₂. Vf. zeigt, daß

bei den Verss. von ROSS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 786) mit neutralen KJ-Lsgg. die Zers.-Geschwindigkeit wenigstens angenähert proportional dem Logarithmus der in Millimolen pro Liter ausgedrückten Salzkonzentration anwächst, u. daß trotz der veränderten Versuchsanordnung die eigenen Verss. mit KJ diesbezüglich ein ungefähr gleiches Verhalten zeigen. Dies gilt nicht nur bei neutraler, sondern auch bei saurer Rk.; für die neutralen Ba- und Sr-Jodidlsgg. ergibt sich allerdings ein etwas rascheres Anwachsen der Zers.-Geschwindigkeit. Jodidlsgg., die an HCl ca. $\frac{1}{800}$ Mol. pro Liter enthalten, werden wesentlich rascher zers. als neutrale; bei weiterer Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration läßt sich beim SrJ₂ eher eine Abnahme, bei den übrigen Jodiden jedenfalls nur mehr eine sehr geringe Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit erkennen.

Die bei rasch hintereinander erfolgenden Bestrahlungen beobachtete Abnahme der Jodausscheidung ist hauptsächlich auf die Abnahme der Menge des gel. Luftsauerstoffs zurückzuführen. Der Einfluß des letzteren auf die Zers.-Geschwindigkeit wird dadurch nachgewiesen, daß die Zers.-Geschwindigkeit auf weniger als den halben Wert herabgedrückt werden kann, wenn man die Jodidlsgg. vor der Bestrahlung im Vakuum stehen läßt. Im voraus zugesetztes Thiosulfat, sowie Erhöhen der Rk.-Temp. übt keinen erheblichen Einfluß aus. Die sekundäre Jodidzers. durch primär gebildetes Wasserstoffsperoxyd spielt nur eine untergeordnete Rolle. *Kaliumfluoridlsgg.* werden unter den vom Vf. angewandten Versuchsbedingungen nicht zers. (Monatshefte f. Chemie 34. 1209—44. 18/8. [24/4.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.)

BUGGE.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden.* (Vgl. vorst. u. folgendes Ref., Abh. 5 vgl. C. 1913. I. 1501.) Vf. hat die Geschwindigkeit der Zers. der Jodide des *Magnesiums, Calciums, Strontiums* und *Bariums* unter dem Einfluß durchdringender *Radiumstrahlen* in neutralen und in sauren wss. Lsgg. gemessen. Im allgemeinen wurde dabei ein ähnliches Verhalten wie bei den Alkalijodiden beobachtet (vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 71; C. 1912. I. 1286). Bei einzelnen Jodiden sind Abweichungen in bezug auf die Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit zu konstatieren, welche teilweise die Versuchsfehlergrenzen überschreiten. Strontiumjodid zeigt in ursprünglich neutraler wss. Lsg. ein von dem der übrigen Jodide abweichendes Verhalten, nämlich eine abnorm hohe Zersetzungsgeschwindigkeit. Magnesiumjodid wird sowohl in neutraler, als auch in saurer, absol. alkoh. Lsg. rascher als in der entsprechenden wss. Lsg. zersetzt, wenn, wie stets, als Maß der Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiosulfatverbrauch angesehen wird. Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit und dem Molekular- oder Äquivalentgewicht der Jodide läßt sich nicht erkennen. Die Wrkg. der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Jodide weist gewisse Analogien mit der entsprechenden Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf. Von einer Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand wird in einer 200—800 mal kürzeren Zeit dieselbe Zers. hervorgerufen wie von den durchdringenden Strahlen von ca. 80—200 mg Radiummetall enthaltenden Präparaten. Bei den bisher untersuchten Rkk. ist die von den durchdringenden Radiumstrahlen und die von den ultravioletten Strahlen erzeugte Wrkg. ihrer Natur nach zwar die gleiche; hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten sind aber beide Wrkgg. — bisweilen sogar der Größenordnung nach — verschieden. (Monatshefte f. Chemie 34. 1245—68. 18/8. [24/4.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.)

BUGGE.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7.* (Vgl. die vorst. Referate.) Das Drehungsvermögen von ca. 200 cem

einer wss. *Traubenzuckerlsg.* erfährt unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlen von etwa 106 mg RaCl_2 im Verlauf von 2850 Stdn. bei 5—10° keine die Versuchsfehler übersteigende Änderung. Dies beweist, daß die bei *Rohrzuckerlsgg.* beobachtete Abnahme des Drehungsvermögens infolge Bestrahlung auf Inversion durch die Wasserstoffionen der bei der Bestrahlung gebildeten S. zurückzuführen ist. Bldg. von S. tritt auch beim Traubenzucker ein, und zwar in stärkerem Maße als beim Rohrzucker und in größerer Menge, als sich durch die Wrkg. des durch die Bestrahlung erzeugten Wasserstoffsuperoxyds erklären ließe. — Absol. *Äthylalkohol* wird unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlung zu Aldehyd und S. oxydiert; außerdem entsteht — und zwar zum größten Teil nicht durch Oxydation, sondern durch Abspaltung aus dem Alkohol — Wasser. Die Menge des gebildeten W., die sich durch die Best. der Veränderung der D. ergab, wurde durch einen Veresterungsvers. kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde mit dem bestrahlten Alkohol als Lösungsmittel noch die Geschwindigkeit der durch alkoh. HCl katalytisch beschleunigten Veresterung der Benzoesäure bestimmt. Da die so gemessene Veresterungsgeschwindigkeit organischer SS. vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols in hohem Maße abhängig ist, läßt sich dieser Wassergehalt aus der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten berechnen.

Lsgg. von *Bernsteinsäure* und von *Malonsäure* lassen unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlung von 245 mg RaCl_2 , bezw. 187 mg RaCO_3 in 11 Tagen bei 5—6° nur eine geringfügige, die Versuchsfehler nicht überschreitende Abnahme des Titers erkennen. Ebenso wurden unter denselben Bedingungen bemerkenswerte Änderungen der Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten nicht beobachtet. — Von ca. 5 g *Silbernitrat*, die in $\frac{1}{4}$ -n. Lsg. enthalten waren, wurde unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlung von 42 mg RaCl_2 in 4000 Stdn. bei 3—8° im Dunkeln etwa ein Tausendstel zu Silber reduziert. (Monatshefte f. Chemie 34. 1269—89. 18/8. [24/4.])

BUGGE.

E. Hupka, *Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle.* Bringt man ein Pt-Blech in den Gang von Röntgenstrahlen, so erhält man kein geometrisches Abbild der Blende, sondern eine große Zahl im allgemeinen regellos angeordneter, von dem Bild der Blende radial ausstrahlender Streifen verschiedener Intensität und Länge. Nach dem Ausglühen des Bleches ziehen sich die Streifen zu Pünktchen zusammen. Es hat den Anschein, als ob die Streifen, bezw. Pünktchen von Mikrokristallen herrühren, die vielleicht durch Fluoreszenzstrahlung der Pt-Antikathode zu Resonanzschwingungen erregt werden. (Physikal. Ztschr. 14. 623. 15/7. [20/5.] Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

BYK.

J. Franck, *Über den Einfluß der Elektronenaffinität auf die Ladung von Kanalstrahlen.* Im Gegensatz zu STARK, FISCHER und KIRSCHBAUM (Ann. der Physik [4] 40. 499; C. 1913. I. 1570) erklärt Vf. den hier bestehenden Zusammenhang nicht durch die Wechselwirkung der Elektronen und der positiven Kanalstrahlen, sondern durch den Zusammenstoß zweier Moleküle oder Atome, wobei im allgemeinen das elektropositivere Molekül ein Elektron oder mehrere verlieren, das elektronegativere sie gewinnen wird. (Physikal. Ztschr. 14. 623—24. 15/7. [Mai.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

V. F. Hess, *Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung.* In Höhen über 1000 m ist die von der Erdoberfläche kommende durchdringende Strahlung vollkommen unwirksam. Es wird eine Formel entwickelt, welche die Wrkg. der γ -Strahlung des in der Luft verteilten RaC auf einen in dieser Höhe befindlichen WULfschen Strahlungsapp. darstellt. Es stellte sich als notwendig heraus, die zu-

gehörigen Eichungen im Freien zu machen, da in geschlossenen Räumen die primäre γ -Strahlung sehr merklich durch die an den Mauern und am Fußboden erzeugten sekundären γ -Strahlen erhöht wird. Durch Einsenken des Strahlungsapp. unter W. wurde ein Mindestwert der von außen kommenden durchdringenden Strahlung gefunden, der indes noch 20-mal so groß bleibt, wie er sich aus dem Ra C-, bezw. Emanationsgehalt der Atmosphäre ergeben würde. Vf. schließt hieraus, daß auch in 1000—2000 m Höhe höchstens $\frac{1}{10}$ der durchdringenden Strahlung von den Ra C-Teilchen der Luft herrührt. Nach alledem gehört ein sehr großer Teil dieser Strahlung überhaupt nicht den bekannten radioaktiven Substanzen der Erde und der Atmosphäre an. (Physikal. Ztschr. 14. 610—17. 15/7. [5/6.] Wien. Inst. f. Radiumforschung d. Kaiserl. Akad. d. Wissenschaften.) BYK.

Tatiana Ehrenfest, *Zur Frage über die Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen.* (Vgl. SVEDBERG, Physikal. Ztschr. 14. 22; C. 1913. I. 878.) Die Ausgangsformeln von SVEDBERG postulieren implizite eine gewisse Abhängigkeit zwischen den Konzentrations- und Zerfallsschwankungen. (Physikal. Ztschr. 14. 675—76. 1/8. [20/3.] Leiden. Niederlande.) BYK.

H. A. Bumstead, *Über die Geschwindigkeiten der δ -Strahlen.* Wenn α -Strahlen auf ein Metall fallen, werden *Elektronen* emittiert, deren Geschwindigkeiten kontinuierlich von einem sehr niedrigen Wert bis über $2,7 \times 10^9$ cm/Sek. (entsprechend 2000 Volt) variieren. Vf. schlägt vor, unter dem Namen „ δ -Strahlen“ alle diejenigen Elektrodenstrahlen zusammenzufassen, die ihren Ursprung der direkten Wrkg. von α -Strahlen verdanken — sowohl die rascheren als auch die früher bekannten langsamen Strahlen. Es wird gezeigt, daß außer den δ -Strahlen beim Auftreffen von α -Strahlen auf ein Metall im hohen Vakuum noch positive Ionen erzeugt werden. Diese Ionen scheinen aus der Schicht adsorbierten Gases auf dem Metall herzurühren. Hält man das Vakuum mehrere Tage aufrecht, so kann der von diesen Ionen transportierte Strom auf einen kleinen Betrag reduziert werden (5 bis 10% des Betrages, den die α -Strahlen selbst transportieren). Ob diese Ionen in Abwesenheit eines elektrischen Feldes mit bemerkenswerter Geschwindigkeit aus treten, konnte nicht entschieden werden; jedenfalls kann es sich nur um sehr kleine Geschwindigkeiten handeln.

Wenn die schnelleren δ -Strahlen auf einen festen Körper fallen, emittiert dieser Elektronen von geringer Geschwindigkeit, die vom Vf. als „tertiäre“ Elektronen bezeichnet werden. Ihre Anzahl ist größer als die Zahl der sie erzeugenden δ -Strahlen. Die Existenz der tertiären Elektronen macht die Best. der Verteilung der Geschwindigkeiten der δ -Strahlen sehr schwierig. Eine große Anzahl der tertiären Elektronen kommt aus der Quelle der δ -Strahlen, und ihre Ggw. in dem δ -Strahlenbündel erschwert es, Schlüsse über die Zahl der wahren δ -Elektronen von niedriger Geschwindigkeit zu ziehen. — Die Ermittlung der Verteilung der Geschwindigkeiten der δ -Strahlen ergab, daß die langsameren Elektronen (< 20 Volt) nicht demselben Verteilungsgesetz gehorchen, wie die schnelleren. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 91—108; Philos. Magazine [6] 26. 233—51. August. [15/4.] YALE Univ. Sloane Lab.) BÜGGE.

A. Righi, *Neue Untersuchungen über die ionomagnetischen Drehungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1214; C. 1913. I. 498.) Zur Diskussion des an der zitierten Stelle angegebenen Vers. betrachtet Vf. die Bahn eines elektrisierten Teilchens zwischen koaxialen zylindrischen Elektroden bei Einw. eines Magnetfeldes. Die Art, wie das Magnetfeld den Mechanismus der Entladung beeinflußt, die dabei entstehende Krümmung der Elektronenbahnen und Ionenbahnen wird

durch eine Reihe von Verss. demonstriert. Es wird gezeigt, daß die Drehungen direkt durch Stöße der Ionen und Elektronen auf die beweglichen Teile zustande kommen und nicht etwa durch Vermittlung des Gases, das die beweglichen Teile unter Reibung mitnehmen könnte. Endlich stellt Vf. Betrachtungen über eine mögliche Elektronentheorie der hier wirksamen ponderomotorischen elektromagnetischen Kräfte an. (Physikal. Ztschr. 14. 688—703. 1/8. [10/6.]; Le Radium 10. 198—212. Juni. Lab. f. Physik. Univ. Bologna.) BYK.

H. E. Howe, *Einige Projektionsexperimente mit Spektren*. Eine Beschreibung der nötigen Apparatur, erläutert an Abbildungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 578—80. Juli. [3/5.] Rochester, N.-Y. BAUSCH & LOME Optical Co.) GRIMME.

L. Vegard, *Photographische Aufnahmen des Nordlichtspektrums mit einem Spektrographen von großer Dispersion*. Die in Bossekop in Finnmarken vorgenommenen Aufnahmen zeigen, daß die stark hervortretenden Linien des Nordlichtspektrums solche Bandenköpfe des N_2 -Spektrums sind, die die Anregung des N_2 mit elektrischen Entladungen charakterisieren. Diese Tatsache stimmt mit den herrschenden Ansichten über die Ursache des Nordlichts überein. (Physikal. Ztschr. 14. 677—81. 1/8. [12/6.]) BYK.

F. Burger und **J. Koenigsberger**, *Zu der Bemerkung von Herrn J. Stark zu unserer Mitteilung über Dämpfe mit Bandenabsorption*. (Vgl. S. 14.) Die Mitteilung der Vf. beabsichtigte keine Kritik der Ansichten von STARK, sondern eine Fortentw. derselben auf Grund ihrer eigenen Verss. (Physikal. Ztschr. 14. 725—26. 1/8. [16/6.]) BYK.

G. H. Livens, *Über die Absorption des Lichts durch Wasser*. (Vgl. GREY, SCHAEFFER u. JONES, Physikal. Ztschr. 14. 278; C. 1913. I. 1655.) Die von diesen Autoren gefundene Tatsache, daß w. Lsgg. unter Umständen schwächer absorbieren als reines W., leitet Vf. aus der Theorie der Dispersion und Absorption in der Form von H. A. LORENTZ ab. (Physikal. Ztschr. 14. 660—61. 15/7. [Mai.] Sheffield.) BYK.

Louis T. More und **S. J. Mauchly**, *Über die Wirkung eines Magnetfeldes auf die elektrische Entladung durch Gase*. (Vgl. MORE, RIEMAN, Philos. Magazine 24. 307; C. 1912. II. 1257.) Vf. kommen zu experimentellen Ergebnissen, die sich durch die RIGHI'sche Theorie (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 804; C. 1912. II. 1601) nicht erklären lassen. Die Hauptwrkg. des Magnetfeldes auf die elektrische Entladung in Gasen besteht nicht in der Erzeugung „magnetischer Strahlen“, sondern darin, daß der Potentialfall an der Kathode beträchtlich reduziert wird, u. daß geladene Teilchen in der Röhre gezwungen werden, sich von der Kathode in schraubenförmigen Bahnen fortzubewegen. (Philos. Magazine [6] 26. 252—67. August. [Febr.] Cincinnati. Univ.) BUGGE.

J.-A. Le Bel, *Über den katathermischen Strahl*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 129; C. 1911. I. 864.) Als *katathermischen Strahl* bezeichnet Vf. die Strahlung aus dem Innern einer aus gewissen metallischen oder nichtmetallischen Substanzen gebildeten Masse beim ungleichen Erhitzen. Als Detektor der Strahlung wurde ein modifiziertes LE CHATELIERSches Differentialthermometer benutzt. Mit Nickel erhält man beispielsweise bei geeigneter Versuchsanordnung einen Strom, der den Wert desjenigen Stromes erreichen kann, den der Detektor bei einer Temperaturdifferenz von $0,1^{\circ}$ zwischen den Lötstellen erzeugen würde. Ein Kupferzylinder, der katathermisch wirksam ist, wird bei fortgesetztem Erhitzen

inaktiv; dies beweist, daß die Fähigkeit, katathermische Strahlung zu emittieren, nicht im Atom selbst, sondern in der Textur des Metalles ihren Ursprung hat. Auch Sand liefert eine katathermische Strahlung, wenn er durch einen Draht von Ferronickel, der auf einem (inaktiven) Messingblech aufgerollt ist, auf 300° elektrisch erwärmt wird. Die von Sand ausgehenden katathermischen Strahlen durchdringen partiell einen Platinzylinder, der die aus dem Nickel kommenden Strahlen nicht durchläßt. Vielleicht lassen sich noch durchdringendere katathermische Strahlen auffinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 201—3. [21/7.*]) BUGGE.

P. H. J. Hoenen, *Gefrierpunktniedrigung reagierender Lösungsmittel*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 695; C. 1913. I. 2016; Diss., Leiden 1912.) Der Gefrierpunkt eines Salzes wird nur durch die „fremden“ Bestandteile eines gleich-ionigen Salzes (fremde Bestandteile sind solche Stoffe, die in der reinen Schmelze des Lösungsmittels nicht anwesend sind) erniedrigt; die Dissoziation des gelösten Salzes ist nicht vollkommen, aber auch nicht gleich Null. Nur wenn die Dissoziation des Lösungsmittels sehr klein ist, kann das gel. Salz in großer Verdünnung praktisch vollständig dissoziiert sein; dann erniedrigen auch die nicht absolut fremden Bestandteile den Gefrierpunkt. Das „modifizierte RAOULTsche Gesetz“ wurde theoretisch für eine beliebig komplizierte Lsg. bewiesen und gezeigt, daß dasselbe ein Sonderfall eines allgemeinen Gesetzes ist, das die Erniedrigung eines $(n + 1)$ -Phasenpunktes in einem n -Komponentensystem angibt. An zahlreichen experimentellen Beispielen aus der Literatur sucht Vf. die Richtigkeit seiner Theorie darzutun. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 513—45. 17/6. [10/4.] Amsterdam.)

GROSCHUFF.

N. M. Bell, *Über die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung aus Chlorkalklösungen bei Gegenwart kleiner Mengen von Kobaltnitrat, und über den Einfluß verschiedener Verbindungen auf diese. Ein Beitrag zum Studium der Katalyse*. Kleine Mengen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ beschleunigen sehr stark die Geschwindigkeit der O_2 -Entw. aus Chlorkalklsgg. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Komponenten. Im großen und ganzen entspricht die meßbare Geschwindigkeit einer unimolekularen Zerlegung. Das Schütteln und die Reihenfolge der Komponenten beim Mischen beeinflußt die Rk. Eine Erhöhung der Temp. um 10° verdreifacht die Geschwindigkeit nahezu. Weiter wurde der Einfluß von 27 Verbb. auf die Rk. bei Ggw. von Kobaltnitrat gemessen. SS. beschleunigen die Rk., und zwar ungefähr um 50% bei $\frac{1}{50}$ -n. Lsg. der S.; Alkalien verzögern sie, u. zwar um 50% bei $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg.; die Beschleunigung ist von der H-Ionen-, die Verzögerung von der OH-Ionenkonzentration abhängig. BaCl_2 , CuSO_4 , AgNO_3 , HgCl_2 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeSO_4 wirken beschleunigend, LiCl , Na_2CO_3 , KCN , Na_2S , KMnO_4 , SnCl_2 , KNO_3 verzögernd; KCl , NaCl üben keinen Einfluß aus. Es ist unmöglich, aus der chemischen Verwandtschaft eines beliebigen Metalles Schlüsse auf sein Verhalten bei dieser Rk. zu ziehen. — *Nickelsulfat*, bezw. *Eisensulfat* beschleunigen ebenfalls die O_2 -Entw. Ersteres wirkt ebenso stark wie Kobaltsalz. Die Wrkg. des Eisensalzes ist dagegen nur 1,5% von der des Kobaltnitrats. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 145—63. 8/7. [6/5.] Liverpool. MUSPRATT-Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Josef Jannek und Julius Meyer, *Eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Selens*. Nach einer eingehenden Beurteilung der bisher ausgeführten At.-Gew.-Bestat. des Selens wird die Festlegung des Verhältnisses $\text{Se} : \text{SeO}_2$ als beste Methode empfohlen. Die nach diesem Prinzip ausgeführten Bestat. leiden aber

unter der Unsicherheit, ein absolut wasserfreies Selendioxyd durch Dehydratation der selenigen Säure darzustellen, in welche das Selen nach den älteren Methoden durch Oxydation mit Salpetersäure zuerst übergeführt wurde.

Eine Best. des *Dampfdruckes der selenigen Säure* im Differentialtensimeter führte zu folgenden Werten:

t°	p mm	t°	p mm
20	0	70	37,0
30	0,8	80	60,0
40	2,0	90	92,0
50	3,0	100	127,0
60	20,0	110	178,0

Der *Dampfdruck des Selendioxyds* wurde in einem Hartglasspiralmanometer bestimmt:

t°	p mm	t°	p mm	t°	p mm
20	0	109	22,0	232	67,8
70	12,5	124	25,5	260	112,7
72	14,5	181	39,0	299	450,6
84	17,0	199	40,6	311	610,9
94	20,2	210	54,0	320	849

Die Dampfdruckkurven des Selendioxyds und der selenigen S. zeigen, daß es sehr schwer, wenn nicht unmöglich ist, selenige S. durch Umsublimieren ohne erhebliche Verluste in absolut wasserfreies Selendioxyd zu verwandeln.

Die Hydratationswärme der selenigen S. wurde durch Messung der Auflösungswärme des Selendioxyds u. der selenigen S. in W. in einem weithalsigen Dewargefäß, das mit Rührer und Thermometer versehen war, bestimmt. Die *molekulare Lösungswärme des Selendioxyds* in W. ergab sich zu -928 cal., die der *selenigen Säure* zu -4114 cal. Daraus ergibt sich die *Hydratationswärme des Selendioxyds* zu $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3192$ cal.

Der *Dampfdruck des Selens* wurde durch Überleiten eines bestimmten Volumens Kohlendioxyd über das auf bestimmte Temp. erhitzte, in einem U-Rohr enthaltene Selen festgelegt und ergab sich bei 200° zu $0,024$ mm, bei 230° zu $0,031$ mm.

Die *Löslichkeit des grauen, krystallinischen Selens in siedendem Wasser* ergab sich als unmeßbar klein.

Das verwendete Selen wurde zur Reinigung in reiner Salpetersäure aufgelöst, als Selendioxyd umsublimiert, nach dem Auflösen in W. entweder durch SO_2 oder durch Hydrazin oder durch Hydroxylamin in der Siedehitze gefällt. Ein Teil jeder Probe wurde dann noch einmal in Salpetersäure gelöst und nach dem Umsublimieren wieder mit demselben Reduktionsmittel gefällt.

Bei der *Reinigung der verwendeten Salpetersäure* zeigte es sich, daß nur die aus Quarzgefäßen destillierte Säure sich ohne jeden Rückstand verdampfen läßt, während Platingefäße angegriffen werden. *Reines Hydrazinhydrat* läßt sich aber leicht durch Dest. aus Platinkolben und Aufbewahren in Silbergefäßen darstellen.

Bei den Verss., Selen durch Oxydation mittels Salpetersäure in selenige Säure überzuführen, u. diese durch Umsublimieren in absolut wasserfreies Selendioxyd zu verwandeln, wurde ein *Verf. zum quantitativen Nachweis geringer Mengen seleniger Säure* und von *Selendioxyd* in W. und in konz. Schwefelsäure ausgearbeitet, über das bereits referiert worden ist (vgl. S. 614). Ein noch empfindlicheres, colorimetrisches Verf. beruht darauf, daß selenige S. aus angesäuerter Kaliumjodidlsg. Jod frei macht, während das ausgeschiedene Selen unter bestimmten Versuchsbedingungen kolloidal in Lsg. bleibt.

Wird reine Selensäure genügend hoch erhitzt, so zerfällt sie größtenteils und sublimiert als Selendioxyd fort. Es bleibt aber ein geringer, gelblicher Rest zurück, der auch beim Erhitzen mit freier Flamme nicht weiter zerfällt, in W. unlöslich, in Salz- u. Salpetersäure und in Königswasser swl. ist. In konz. Hydrazinhydrat löst er sich mit roter Farbe. Es scheint ein Oxyd des Selen vorzuliegen.

Erhitzt man reine Selensäure in Ggw. einer Spur Salzsäure, so zerfällt sie quantitativ in Selendioxyd, Wasser und Sauerstoff.

In konz. Hydrazinhydrat löst sich rotes und graues Selen mit dunkelroter Farbe sehr reichlich auf, indem sich Hydrazoniumselenit u. Hydrazoniumselenid bilden: $6\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_3\text{OH} + 3\text{Se} = 2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_3)_2\text{Se} + (\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_3)_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Selenid lagert dann noch mehr Selen unter B. von Hydrazoniumpolyseleniden an. Beim Verdünnen der roten, dickflüssigen Lsg. mit viel W. erhält man eine recht stabile, intensiv gefärbte *kolloidale Lsg. von Selen*. Ganz analog verhält sich Schwefel.

Da die Überführung des Selen in absolut wasserfreies Selendioxyd auf dem Umwege über selenige S. sich nicht durchführen ließ, wurden Verss. zur trockenen Oxydation des Selen unternommen. Als Oxydationsmittel erwiesen sich Ozon und vor allem Stickstofftetroxyd gut geeignet. Das Stickstofftetroxyd wurde nach dem Überdestillieren über Kupferoxyd und Behandeln mit Sauerstoff mit Phosphorpentoxyd getrocknet und mittels Silbernitrat von Chlor befreit.

Die Oxydation des Selen erfolgte in einem besonders konstruierten Quarzgefäß bei ungefähr 200—215° durch ein Gemisch von reinem Sauerstoff und Stickstoffdioxyddampf. Das so gewonnene, absolut wasserfreie Selendioxyd wurde zur Befreiung von anhaftenden Stickoxyden mehrere Male in dem Quarzapparate bis zur Gewichtskonstanz umsublimiert und gewogen, so daß das Verhältnis $\text{Se} : \text{SeO}_2$ bekannt war.

Zur Kontrolle wurde das Selendioxyd wieder in Selen übergeführt. Reduktionsverss. mit trockenen Gasen verliefen erfolglos, so daß das SeO_2 in einen besonderen Glasapparat mit geeigneten Auffangevorrichtungen gespült u. hier mittels verd. Hydrazinhydratlsg. reduziert wurde. Das abgeschiedene graue, krystallinische Selen wurde dann in einen Platin-Neubauertiegel zur Wägung gebracht.

Die aus den Oxydationsverss. mittels Sauerstoff-Stickstoffdioxyd sich ergebenden Atomgewichtswerte liegen bei 10 Verss. zwischen 79,132 und 79,152, und sind im Mittel $\text{Se} = 79,141$, auf das Vakuum bezogen. Die Reduktionsverss. zeigten, daß bei dem angewendeten Verf. keine Selenverluste eintreten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 51—96. 23/8. [14/8] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

H. S. Uhler und R. A. Patterson, *Das Bogenspektrum des Tellurs*. Folgende 15 Linien wurden im Bogenspektrum des Tellurs festgestellt: λ 3175,130 (9), 2769,653 (9), 2530,734 (7), 2431,771 (1), 2420,122 (1), 2385,783 (10), 2383,268 (10), 2265,515 (5), 2259,02 (8), 2255,50 (5), 2208,88 (6), 2160,12 (6), 2147,33 (8), 2143,0 (9), 2081,8 (8) (die eingeklammerten Zahlen hinter den in Angströmeinheiten angegebenen Wellenlängen bezeichnen die Intensität der Linien). Durch vergleichende Unters. der Bogenspektren von 17 Metallen, die als Verunreinigung des Tellurs in Betracht kommen, konnte nachgewiesen werden, daß die oben angeführten Linien reine Tellurlinien sind. Verschiedene dieser Linien liegen sehr nahe bei anderen Metalllinien; beispielsweise liegen bei λ 3175,130 (Tellur) die Linien λ 3175,044 (Zinn) u. 3175,447 (Eisen), bei λ 2769,653 (Tellur) die Linie λ 2769,94 (Antimon). — Eine spektroskopische Nachprüfung der Präparate, mit denen FLINT (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN 30. 209; C. 1910. II. 1861) eine At.-Gew.-Best. ausgeführt hatte, die einen verhältnismäßig niedrigen Wert für das At.-Gew. des Tellurs ergab, führte zu dem Resultat, daß diese Präparate — im Gegensatz zu FLINTS Angabe —

keineswegs rein waren, sondern Spuren von Fe und Cu enthielten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 135—40. August. [Juni.] New Haven, Conn. Sloane Phys. Lab. YALE Univ.)

BUGGE.

E. Goldstein, *Über ein noch nicht beschriebenes, anscheinend dem Helium angehörendes Spektrum.* Beseitigt man durch kräftige Entladung das Serienspektrum des He, so erscheint zwar nicht wie bei anderen Elementen das sogen. Grundspektrum (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 426; C. 1910. II. 137), wohl aber ein anderes, neues Spektrum, das hauptsächlich durch eine große Anzahl sehr dicht gedrängter Linien zu beiden Seiten der gelben He-Linie charakterisiert ist. Die Konfiguration des neuen Spektrums erinnert an das Ne oder das zweite H_2 -Spektrum, mit dem es aber nicht identisch ist. Reines He erhielt Vf. in genügender Menge durch Behandlung von Cleveit mit Salpeter. Wegen seiner Lichtschwäche muß man das Spektrum in der Längsachse der Röhre beobachten. Neben das mit Ni-Elektroden versehene Beobachtungsrohr wurde eine Leydener Flasche geschaltet, die namentlich in sehr weiten Röhren eine starke Erhöhung der Intensität bewirkt. Das neue Spektrum nimmt um so mehr gegenüber den Serienlinien an Helligkeit zu, je größer bis zu einer gewissen Grenze die D. des Gases ist. Daß es noch nicht gefunden wurde, rührt also wohl auch daher, daß die vom Handel gelieferten Spektralröhren meist mit He von sehr geringem Druck gefüllt sind. Es folgt eine eingehende Beschreibung des neuen Spektrums. (Physikal. Ztschr. 14. 624—29. 15/7. [9/6.] Berlin. Physikal. Lab. d. Sternwarte.)

BYK.

Alfred Holt und J. E. Myers, *Die Darstellung von Phosphonium- und Ammoniumjodid und die Wirkung der Hitze auf diese Stoffe.* Zur Darst. von Phosphoniumjodid bedienten sich die Vf. dreier Verf. Das erste Verf. bestand in der Behandlung einer Lsg. von Phosphor in möglichst wenig CS_2 mit Jod in fester Form, Verdampfen des Lösungsmittels und Behandlung des Rückstandes mit W. Phosphorlsg. und Jodlsg. mußten getrocknet werden, um vorzeitige B. von Phosphoniumjodid zu vermeiden. Wahrscheinlich bildet sich dabei roter Phosphor, der zur Erzeugung von Phosphoniumjodid notwendig zu sein scheint. Das so erhaltene Jodid kann ohne erkennbare Zers. sublimiert werden, ist jedoch immer feucht. Zur Trocknung wurde es durch reines P_2O_5 sublimiert in einem im Original näher beschriebenen, hierzu konstruierten App. — Das zweite Verf. entsprach dem von JOHNSON benutzten (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 877; C. 1912. II. 1094). Nur trocknete man die Verb. nicht durch Tonerde, sondern reinigte und trocknete die Gase vor ihrer Vereinigung. — Das dritte Verf. bestand in der direkten Vereinigung von Phosphor und Jod. Der Joddampf wurde über gelben Phosphor geleitet. Durch Zusatz von W. zu dem Prod. erhielt man eine große Ausbeute an Phosphoniumjodid. — Ammoniumjodid wurde durch direkte Vereinigung von trockenem Ammoniak und trockenem Jodwasserstoff dargestellt. Das aus seinen Komponenten hergestellte Phosphoniumjodid ist eine rein weiße, krystallisierte Substanz, während dieselbe Verb., durch Dest. und Trocknung des feuchten Präparates erhalten, stets gelb oder orange gefärbt ist. Spuren von freiem Jod konnten nicht nachgewiesen werden. Die gefärbten sowohl wie die farblosen Krystalle sind vollständig unter Zers. in k. W. l., während aber die Lsg. der letzteren beim Verdampfen keinen Rückstand gibt, erhält man aus der Lsg. der ersteren eine geringe Menge eines Stoffes, der Phosphorsäure enthält. Wahrscheinlich bildet sich beim Erhitzen von trockenem Phosphoniumjodid Phosphorjodid. Die Reinigung von Phosphoniumjodid durch Sublimation scheint daher nur bei solcher Temp. möglich zu sein, daß Phosphoniumjodid nur in geringer Weise dissoziiert und Jodwasserstoff nur bis zu einem Betrage dissoziieren kann, der zu vernachlässigen ist. Phosphoniumjodid

kann ohne augenscheinliche Änderung in einem feuchten, inerten Gase oder in Wasserdampf sublimiert werden. Bei trockenem Ammoniumjodid scheinen keine derartigen Veränderungen aufzutreten. Beim Erhitzen von Ammoniumjodid im Vakuum entsteht etwas Jod, aber nach dem Abkühlen konnte kein Jodstickstoff aufgefunden werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 278—82. 29/7. [27/5.] Chem. Lab. Univ. Manchester.)

JUNG.

H. V. Tartar und L. A. Bundy, *Lösliches Arsen in Mischungen von Bleiarseniat und Seife*. Bleiarseniat wird in jüngster Zeit vielfach in Suspension mit Seifenlsg. als Spritzmittel zur Bekämpfung landwirtschaftlicher Schädlinge benutzt. Die Verss. der Vf. bezwecken eine Klärung der Frage, ob durch die Seifenlsg. ein Teil des As in Lsg. gebracht wird. Die Verss. wurden angestellt mit neutralem Bleiarseniat $[Pb_3(AsO_4)_2]$ und saurem Arseniat $[PbHAsO_4]$. Als Versuchsseifen dienten sogen. Elfenbeinseife, Waltranseife (beide von neutraler Rk.) und schwach alkal., gelbe Schmierseife. Je 4,8 g Arsenverb. u. Seife wurden mit W. zu 1 l angerieben, die Lsg. unter häufigem Schütteln 6 Stdn. stehen gelassen und nach dem Absitzen filtriert, das Filtrat mit $K_2SO_4 + As$ -freier H_2SO_4 geklärt, abermals filtriert u. darin nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat das gel. As mit n. Jodlsg. titriert. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Werten ergibt es sich, daß durch Seifenlsg. vom neutralen Bleiarseniat nur Spuren in Lsg. gebracht werden, während das saure Salz beträchtlich l. ist (22,77—45,82%). Die Anwendung des letzteren als Spritzmittel birgt also nicht unbeträchtliche Gefahren in sich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 561—62. Juli. [7/4.] Corvallis, Oregon. Chem. Lab. d. landw. Vers.-Stat.)

GRIMME.

Georg Lockemann und Franz Lucius, *Über die Totaladsorption von Gasen durch Eisenhydroxyd*. (Vgl. LOCKEMANN u. PAUCKE, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 273; C. 1911. II. 417.) Natrium- und Ammoniumsalze haben je nach ihren Anionen verschiedenen Einfluß auf die Bildung löslicher basischer Ferrisalze (Eisenhydrosole); den geringsten Einfluß hat $NaNO_3$, den stärksten $(NH_4)_2SO_4$. Bei Ggw. von Salzen wird die günstigste Adsorptionswrkg. erzielt, wenn das Eisenhydroxyd nicht auf einmal, sondern durch Zusatz von $\frac{1}{3} + \frac{2}{3}$ Äquivalent NH_3 mit viertelstündiger Zwischenpause ausgefällt wird. Die Adsorption verläuft bei höheren Temp. bedeutend schlechter als bei niedrigen, und zwar ist dieser Unterschied bei geringen As-Konzentrationen größer als bei höheren. Die Totaladsorption von As durch Eisenhydroxyd wurde im allgemeinen entsprechend der bereits früher gefundenen Formel gefunden. Durch die Ggw. von Natrium- u. Ammoniumsalzen wird die Totaladsorption nicht wesentlich beeinflußt. Die Fällung des As durch Eisenhydroxyd ist daher sowohl für die Reinigung konz. Salzlsgg. als auch für den Nachweis kleinster Arsenmengen in Salpeterschmelzen u. Salzlsgg. brauchbar. Die Adsorption verläuft bedeutend günstiger (ist mit einer geringeren Menge quantitativ auszuführen), wenn zur Ausfällung des Eisenhydroxyds NH_3 nicht im Überschuß, sondern in genau äquivalenter Menge zugefügt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 735—58. 24/6. [22/4.] Berlin. Chem. Abt. des Inst. für Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)

GROSCHUFF.

J. Koenigsberger, *Thermokraft des Siliciums*. (Vgl. F. FISCHER, R. LEPSIUS und E. BAERWIND, S. 18.) Vf. betont die elektronentheoretischen Beziehungen der Thermokraft. Von chemischen Einflüssen auf dieselbe erwähnt er diejenigen des Fe. (Physikal. Ztschr. 14. 658—59. 15/7. [16/6.]

BYK.

Armand Gautier und P. Clausmann, *Über eine bemerkenswerte Bedingung der Einwirkung der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure auf Quarz*. Es wurde be-

obachtet, daß geschmolzener Quarz von der gleichen Menge HF-Gas nur $\frac{1}{10}$ so stark angeätzt wird, als Glas, wenn man in der früher beschriebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1753; C. 1912. II. 868) verfährt. Setzt man Quarz, welcher parallel zu seiner Achse gespalten worden ist, der Wrkg. des HF-Gases aus, so erhält man eine Ätzwirkung, welche hundertmal schwächer ist, als diejenige des Glases. Quarz, welcher senkrecht zu seiner Achse gespalten worden ist, wird endlich von HF-Gas kaum angeätzt; die Intensität der Ätzung entspricht hier etwa $\frac{1}{1000}$ der Wrkg. der gleichen HF-Menge auf Glas. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 176—79. [21/7.*]) DÜSTERBEHN.

C. H. Hampshire und W. R. Pratt, *Über Natriumthiosulfatlösungen*. Es wird allgemein angenommen, daß Natriumthiosulfatlsgg. unbeständig sind und häufiger Einstellung bedürfen. Die Verfasser prüften diese Annahme; ihre Aufmerksamkeit war besonders auf den Einfluß des Lichtes, der Zeit, des Flaschenmaterials und des Alkalis auf die Eigenschaften der Lsgg. gerichtet. Der Titer aller Lsgg. war nach 8 Monaten unverändert geblieben. Die von TREADWELL („Analytische Chemie“) angegebene anfängliche Veränderung (Zers. durch CO₂, unter B. von NaHCO₃, H₂SO₄ und S) konnte nicht beobachtet werden. In manchen Lsgg. hatte sich langsam ein geringer weißer Bodensatz von Schwefelkryställchen gebildet; die Lsgg. enthielten dann geringe Mengen von Sulfaten, aber keine nachweisbaren Mengen von Sulfiten. — Das Gesamtergebnis ist also, daß die Lsg. nach 8 Monaten zur volumetrischen Analyse ohne erneute Einstellung geeignet war. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 142—43. 26/7. Pharm. Soc. Res. Labb. London.)

BLOCH.

Karl Bergwitz, *Die Ablenkung der Rubidiumstrahlen im magnetischen Felde*. Die Strahlung des Rb ist, wie aus ihrer Ablenkbarkeit hervorgeht, eine β -Strahlung. Ihre Geschwindigkeit wird zu $1,85 \cdot 10^{10}$ cm/sec geschätzt. (Physikal. Ztschr. 14. 655—58. 15/7. [30/5.] Braunschweig. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

E. Wilke-Dörfurt, *Über das Vorkommen des Rubidiums in den Kaliumsalzlagertstätten*. Nach eingehender Besprechung der Methoden zur Best. des Rb neben viel K kommt Vf. zu dem Schluß, daß eine photographische Aufnahme des Spektrums des Salzgemisches, das in der Flamme eines geeigneten Spektralbrenners (BECKMANN'Sches Prinzip der elektrolytischen Zerstäubung) hervorgebracht wird, die zuverlässigste Messung der Rb-Mengen gestattet (Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 132; C. 1912. II. 546). So wurden Carnallite von Aschersleben, die auch fabrikatorisch auf Rb verarbeitet werden, untersucht. Auf 100 Teile Carnallitmineral kamen RbCl in der Kieseritregion 0,036, in der Carnallitregion liegender Teil 0,024—0,035, hangender Teil $< 0,024$, bei den posthumer Carnalliten 0,032—0,036, beim künstlichen Carnallit (Rohcarnallitverarbeitung) 0,112. Der Rb-Gehalt im Carnallit nimmt also nach dem Hangenden zu ab, entsprechend der Tatsache, daß Rb-Carnallit schwerer l. ist als K-Carnallit. (Kali 6. 245—54; N. Jahrb. f. Mineral 1913. II. 9—10. 9/8. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

Paul Pascal, *Die Elektrometallurgie des Aluminiums. I. Das ternäre System Tonerde-Fluorit-Kryolith*. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 610—13. — C. 1913. II. 124.) MEYER.

G. Charpy und A. Cornu, *Über die Verschiebung der kritischen Punkte des Eisens durch Zusatz von Silicium*. Nach den Angaben von VIGOUROUX (S. 222) soll die *Umwandlungstemperatur* A_2 des Eisens mit wachsendem Si-Gehalte steigen und bei 7% Si von 740 bis auf 900° gestiegen sein. Die Angabe steht mit den Beobachtungen von BAKER im Widerspruch, der für 1% Si eine Temperatur-

erniedrigung von 8° gefunden hatte. Zur Aufklärung dieses Widerspruches wurden die Verschiebungen der drei Umwandlungstemp. mit wachsenden Si-Gehalten bei genau analysierten Eisenproben nach der Methode der Abkühlungsgeschwindigkeiten untersucht. Dabei ergab sich, daß der Umwandlungspunkt A_3 (820°) mit steigendem Si-Gehalte ebenfalls ansteigt, aber schon bei 1,50% Si verschwindet. Der Punkt A_2 (740°) fällt dagegen, bewahrt aber dabei seine Intensität. In den wenig gekohlten Legierungen beträgt die Erniedrigung 10–12° für 1% Si. Der Punkt A_1 (660°) steigt mit wachsendem Si-Gehalte langsam an. Dabei hat er das Bestreben, infolge der Umwandlung des Kohlenstoffs in Graphit, die durch Si begünstigt wird (vgl. S. 223), zu verschwinden. Bei 3,20% Si fallen A_1 und A_2 zusammen, um bei noch mehr Si ihre gegenseitige Lage vertauscht zu haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 319–22. [4/8.*]) MEYER.

P. Laschtschenko, *Über den Polymorphismus von Zink*. Die Abkühlungskurven von in Quarzröhrchen erhitztem Zink zeigen bei $340\text{--}350^\circ$ einen scharfen Knick, was auf eine *polymorphe Umwandlung* schließen läßt. Dieses nach der pyrometrischen Methode erhaltene Resultat steht im Einklang mit den Beobachtungen anderer Autoren, welche andere Methoden angewandt hatten. Gleichzeitig konnte der Vf. durch die Aufnahme der *Abkühlungskurven von geschmolzenem Quarz* zeigen, daß derselbe keine Umwandlung erleidet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 552–57. 20/5. [8/2.] Nowotscherkask. Polytechn. Inst. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

Fritz Ephraim, *Über die Tension von Metallammoniakverbindungen*. Polemische Bemerkungen gegen BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 688; C. 1913. I. 2092), bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 98–100. 1/7. [7/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

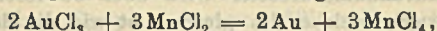
E. Rutherford und H. Richardson, *Analyse der γ -Strahlen aus Radium D und Radium E*. (Vgl. S. 342.) Die Unters. der Strahlen aus Radium D und E ist deshalb von besonderem Interesse, weil diese beiden Radioelemente zusammen γ -Strahlen emittieren, die von außerordentlich schwacher Intensität sind im Vergleich zu den β -Strahlen. Es ergab sich, daß *Radium D* zwei Typen einer γ -Strahlung emittiert, für die $\mu = 45$ und $0,99$ (cm) $^{-1}$ in Al ist. *Radium E* emittiert eine sehr weiche γ -Strahlung; nicht mehr als 2% der von Ra D und E im Gleichgewicht abgegebenen γ -Strahlen sind dem Ra E zuzuschreiben. Die Transformation jedes Atoms Ra D ist also im Durchschnitt von einer γ -Strahlenemission begleitet, die ca. 50 mal so groß ist wie die aus einem Atom Ra E. Die weichere Strahlenart ($\mu = 45$) aus Ra D u. E ist etwas weniger durchdringend als die entsprechende Strahlung des Ra B. Zweifellos entspricht diese Strahlung der charakteristischen Strahlung vom L-Typus, die aus einem Element vom Atomgewicht 210 zu erwarten ist. Die Werte der Absorptionskoeffizienten der γ -Strahlen aus Ra B, C, D u. E sind aus der folgenden Tabelle zu sehen (die D. des Al war 2,72):

	μ in Al	μ/D in Al
Ra B	{ 230 (cm) $^{-1}$ 40 "	85 (cm) $^{-1}$ 14,7 "
Ra C	{ 0,51 " 0,115 "	0,188 " 0,0424 "
Ra D	{ 45 " 0,99 "	16,5 " 0,36 "
Ra E	{fast die gleichen Strahlentypen wie aus Ra D, nur relativ sehr schwach	

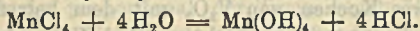
(Philos. Magazine [6] 26. 324–32. August. [Juni.] Manchester. Univ.) BUGGE.

G. Antonow, *Die Existenz des Uran Y*. Nach FLECK (vgl. S. 417) ist die Existenz des vom Vf. entdeckten Uran Y fraglich und die Ggw. von Thoriumprodd. in den untersuchten Präparaten die Ursache des abnormen anfänglichen Abfalls der weichen β -Strahlenaktivität des Uran X. Vf. weist darauf hin, daß, selbst wenn seine Präparate nicht ganz frei von Spuren von Thorium und dessen Prodd. gewesen sein sollten, es trotzdem unverständlich sein müßte, wie durch die Ggw. derartiger Th-Prodd. das Auftreten eines einzelnen Körpers mit weicher β -Strahlenemission und mit einer Periode von 1,5 Tagen vorgetäuscht werden könnte. Er vermißt in der Arbeit von FLECK die Mitteilung der Absorptions- und Abfallkurven für Uran X, das von thoriumhaltigem Uran abgetrennt wurde; ein Vergleich dieser Kurven mit den eigenen könnte die Streitfrage klären. Da Vf. sicher ist, daß sein Uran kein Th und keine Th-Prodd. enthielt, scheint ihm die Annahme der Existenz des Uran Y nicht widerlegt. (Philos. Magazine [6] 26. 332—33. August. [Juni.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BUGGE.

A. D. Brockaw, *Die Fällung von Gold durch Mangansalze*. Wird goldhaltiges Manganerz mit HCl behandelt, so beobachtet man die interessante Doppelfällung von metallischem Gold und Mangandioxydhydrat. Vf. hat den Chemismus dieser Rk. näher studiert und kommt zu folgenden Schlüssen: MnO_2 reagiert mit HCl nach der bekannten Gleichung: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das freie Chlor wirkt lösend auf das Gold: $3\text{Cl}_2 + 2\text{Au} = 2\text{AuCl}_3$. Letzteres reagiert mit dem gebildeten MnCl_2 im Sinne der Gleichung:



letztere erleidet sodann die hydrolytische Dissoziation:



(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 560—61. Juli. [14/4.] Chicago. Geolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

Organische Chemie.

Wilhelm Prandtl und Ludwig Hess, *Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen*. (Vgl. PRANDTL, Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 97; C. 1913. I. 690.) Feingepulvertes Vanadinpentoxyd löst sich in zahlreichen Alkoholen bei andauerndem Kochen mehr oder weniger beträchtlich auf; aus den in der Hitze farblosen, bei Zimmertemp. aber rotgelb gefärbten Lsgg. lassen sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum oder durch Konzentration u. Abkühlung Ester der Ortho-, Meta- und Hexavanadinsäure erhalten. — Die Orthovanadinsäureester sind klar l. in organischen Mitteln; einige verändern sich am Licht, durch W. werden alle zers. Bei der Einw. von wenig, in Form von wasserhaltigem A. zugesetzten W. liefern sie hellgelbe Ndd. von Metavanadinsäureestern, mit etwas mehr W. gelbrote Lsgg. von Hexavanadinsäureestern; auf Zusatz von reinem W. erhält man beim Erhitzen intensiv gelbrote Lsgg. von kolloidaler Vanadinsäure. Ein Teil der Orthovanadinsäureester ist gelb gefärbt, während andere (tertiärer Butyl- und tertiärer Amylester) ganz farblos sind; letztere sind gegen W. viel beständiger als die gelben, sie werden durch W. nur langsam und erst bei längerer Einw. gelb gefärbt. Es ist deshalb anzunehmen, daß in ganz reinem Zustand alle Orthovanadinsäureester ebenso wie die Orthovanadate farblos sind; die gelb gefärbten Orthovanadinsäureester verdanken ihre Farbe einem geringen Gehalt an Hexavanadinsäureester, der durch unvermeidliche Spuren von W. erzeugt wurde und sich auch durch wiederholte Dest. nicht entfernen läßt. Das Mol.-Gew. der

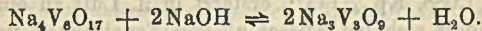
Orthovanadinsäureester entspricht der einfachen Formel R_3VO_4 . — Pyrovanadinsäureester konnten nicht beobachtet werden; bei der Einw. von Äthylbromid auf Silberpyrovanadat nach HALL (Journ. Chem. Soc. London 51. 751) wurde nur Orthovanadinsäureäthylester erhalten.

Metavanadinsäureester (Trivanadinsäureester) werden durch Einw. kleiner Mengen W. auf die Orthovanadinsäureester erhalten, ferner, wenn man die durch Kochen von V_2O_5 bereiteten alkoh. Lsgg. durch Verdampfen konz. u. dann abkühlt. Ihre kryoskopisch in Phenol bestimmten Mol.-Geww. entsprechen der Formel $R_3V_3O_9$; da auch für die Alkalimetavanadate die allgemeine Formel $R_3V_3O_9$ festgestellt ist, schlagen die Vf. vor, die *Metavanadate* künftig als *Trivanadate* zu bezeichnen. — Die Trivanadinsäureester sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und lassen sich infolgedessen nur schwierig ganz rein darstellen; sie gehen mit W. über in Hexavanadinsäureester und weiterhin in Vanadinsäure und Alkohol. Es ist anzunehmen, daß die Trivanadinsäureester ebenso wie die Triyanadate farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sind, und daß sie ihre gelbe Farbe nur einem unvermeidlichen Gehalt an Hexavanadinsäureester verdanken. — Hexavanadinsäureester lassen sich nicht in reinem Zustand darstellen, die Einw. von W. auf Ortho- und Trivanadinsäureester läßt sich nicht auf einem bestimmten Punkte festhalten; man erhält feste Gemische von Tri- u. Hexavanadinsäureestern mit kolloidaler Vanadinsäure, die sich nicht trennen lassen u. überdies rasch Zers. erleiden unter B. von niederen Vanadinoxyden und Oxydationsprodd. des Alkohols. Die Existenz der Hexavanadinsäureester wird aber bewiesen durch die gelbrote Farbe ihrer alkoh. Lsgg., welche die gleiche ist wie die der Alkalihexavanadatlsgg., und durch das Verhalten dieser Lsgg. beim Erwärmen.

Die durch längeres Kochen von V_2O_5 mit dem betreffenden Alkohol erhältlichen alkoh. Vanadinsäureesterlsgg. erscheinen bei Zimmertemp. rotgelb, etwa wie eine Kaliumdichromatlsg., gefärbt, werden beim Erwärmen aber heller und heller, gelb und schließlich farblos; beim Abkühlen verläuft der Farbwechsel in umgekehrter Richtung. In den gefärbten Lsgg. besteht ein Gleichgewicht zwischen Tri- und Hexavanadat: $(C_2H_5)_4V_6O_{17} + 2C_2H_5OH \rightleftharpoons 2(C_2H_5)_3V_3O_9 + H_2O$; die gefärbte Lsg. kann nur dann farblos werden, wenn das bei der B. von Trivanadat freiwerdende W. beseitigt wird. Es wird durch den überschüssigen Alkohol gebunden, und zwar mit steigender Temp. immer vollständiger, dementsprechend ist die Temp. der Umwandlung von Gelbrot in Farblos abhängig von der Konzentration des vorhandenen W., durch Zusatz von W. wird der Umwandlungspunkt nach oben hin verschoben, durch Zusatz von absol. A. nach unten, und die Entfärbung tritt schon bei gewöhnlicher Temp. ein, wenn das W. auf andere Weise, etwa durch entwässertes Kupfersulfat, dem Reaktionsgemisch entzogen wird. — Mit der Farbe ändert sich beim Erwärmen auch das elektrische Leitvermögen der äthylalkoh. Vanadinsäureesterlsgg. in auffallender Weise; in dem Maße, als mit steigender Temp. die Farbe verblaßt, nimmt das spezifische Leitvermögen ab, und erst wenn die Lsg. farblos geworden ist, wächst das Leitvermögen in gewöhnlicher Weise mit der Temp. Es kann sich bei der anfänglichen Verringerung des Leitvermögens nur um den Übergang des neutralen oder eines sauren Hexavanadinsäureesters, wie $(C_2H_5)_3HV_6O_{17}$, in Tri- oder Orthovanadinsäureester handeln. Reiner Orthovanadinsäureäthylester leitet den Strom nicht meßbar; eine ca. 1%ig. Lsg. in absol. A. hat eine zwar geringe, aber immerhin die des reinen A. übersteigende Leitfähigkeit. — Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung, bzw. Alkoholkonzentration wurde bei 20 u. 30° untersucht; die Kurven zeigen, daß der A. die Umwandlung einer leitenden Verb. in eine nichtleitende verursacht, und daß steigende Temp. sie begünstigt. Die Leitfähigkeit der äthylalkoh. Vanadinsäurelsg. nähert sich mit steigender Verdünnung und Temp. immer

mehr der einen Lsg. von Orthovanadinsäureäthylester in absol. A.; ob diese Lsg. den Ester als solchen, in Form von Trivanadinsäureäthylester oder in beiden Formen enthält, läßt sich nicht entscheiden. — Die Umwandlung der leitenden Verb. in eine nichtleitende erfordert Zeit, um so mehr, je niedriger die Temp. ist; beim Erwärmen einer Lsg. auf 20° dauert es ca. 3 Stdn., bis Gleichgewicht eingetreten und die Leitfähigkeit konstant geworden ist, beim Erwärmen auf 60° ist dies schon nach 15 Min. der Fall.

Ähnliche Erscheinungen wie bei den Vanadinsäureestern treten auch in den wss. Lsgg. *vanadinsaurer Salze* auf. Die Beobachtungen von BERZELIUS über weißes und gelbes „metavanadinsaures Ammoniumoxyd“ sind so zu erklären, daß aus V_2O_5 mit wss. NH_3 zuerst orangegelbes Hexavanadat entsteht, bezw. ein Gemenge von solchem mit Trivanadat; in Ggw. genügender Mengen Basis lagert sich das Hexavanadat bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei erhöhter Temp. rasch in reines, farbloses Trivanadat um. — Versetzt man eine Suspension von V_2O_5 in sd. W. tropfenweise mit NaOH, bis man nach längerem Sieden eine eben farblose Lsg. erhält, so färbt sich diese beim Abkühlen orangegelb wie eine Dichromatlg., und wird beim Erwärmen wieder farblos, allerdings langsamer als die Esterlsgg. und erst nach längerem Kochen. Auch diese Erscheinung läßt sich durch den Übergang von Hexavanadat in Trivanadat erklären:



Die Rk. verläuft nur bei einem Überschuß von NaOH vollständig von links nach rechts; bei erhöhter Temp. ist der zur völligen Entfärbung nötige Überschuß an NaOH kleiner als bei niedriger. Die Leitfähigkeit der sich entfärbenden Natriumvanadatlg. steigt proportional der Temp. regelmäÙig an; anscheinend ist die Verringerung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Entfärbung im Verhältnis zu deren Zunahme mit steigender Temp. viel zu geringfügig, um sich noch bemerkbar zu machen.

Diäthylsulfat reagiert mit einer Suspension von Natriumorthovanadat in Bzl. auch bei langem Kochen nicht, während Natriumäthylat auf $VOCl_3$ in Bzl. sofort unter Wärmetw. einwirkt; aus dem Filtrat ließ sich auch bei Anwendung eines Überschusses an $NaOC_2H_5$ kein chlorfreier Vanadinsäureester erhalten, dagegen wurden die Äthylester der Mono- und Dichlororthovanadinsäure, $C_2H_5O \cdot VOCl_2$ u. $(C_2H_5O)_2VOCl$, isoliert. — Eine der Arsanilsäure entsprechende Vanadanilsäure konnte durch Einw. von Anilin auf Orthovanadinsäureester nicht erhalten werden; anscheinend macht die Neigung der Orthovanadinsäure zur Kondensation und Komplexbildung im Verein mit ihrem großen Oxydationsvermögen die Existenz von Alkyl-, bezw. Arylvanadinsäuren unmöglich. Auch Verss., von einem Vanadinchlorid aus, etwa mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk., der FITTIGSchen Synthese etc. zu einer Organovanadinverb. zu gelangen, waren erfolglos. — Die Orthovanadinsäureester eignen sich gut zur *Darst. elektrolytfreier kolloidaler Vanadinsäurelösungen*. Versetzt man einen der Ester mit W., so erhält man zunächst einen gequollenen orangefarbenen Nd., der vermutlich aus einem sauren Hexavanadinsäureester besteht und beim Kochen mit W. eine sehr beständige, intensiv gelbrote, klare Lsg. von kolloidaler Vanadinsäure liefert. Besonders geeignet für diesen Zweck ist der Orthovanadinsäuretertiärbutylester, weil er selbst sehr lange haltbar ist und weil sich der bei der Verseifung gebildete tertiäre Butylalkohol durch Kochen aus der Lsg. fast vollständig austreiben läßt.

Spezieller Teil. Zur Darst. von *Orthovanadinsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2VO_4$, kocht man absol. A. 6—8 Stdn. unter Rückfluß mit feingepulvertem V_2O_5 , filtriert h. bei Ausschluß von Feuchtigkeit, dampft ein, bis sich das Destillat gelb zu färben beginnt, u. fraktioniert im Vakuum. Hellgelbe Fl., D.¹⁵ 1,167, Kp.₁₆ 98,5°,

Kp.₂₆ 108°, Kp.₈₀ 135°, Kp.₁₄₅ 152°; färbt sich bei Tageslicht allmählich, im Sonnenlicht rasch dunkel unter Entw. von Acetaldehyd; zers. sich über 100° unter B. von niederen Vanadinoxyden. In absol. A., Bzl., Toluol etc. klar l., scheidet beim Vermischen mit 96%_{ig}. A. Trivanadinsäureäthylester aus; zers. sich an feuchter Luft teils unter Abscheidung des letzteren Esters, teils unter Grünfärbung u. Entw. von Acetaldehyd. Beim Vermischen mit W. erstarrt er zu einer Gallerte, welche beim Kochen mit mehr W. eine klare, tiefrote Lsg. gibt. In fl. Luft erstarrt der Ester zu einer fast weißen, krystallinischen M. — Bei längerem Erhitzen des Orthovanadinsäureäthylesters auf ca. 160—170° unter gewöhnlichem Druck verflüchtigen sich außer etwas unverändertem Ester Acetaldehyd u. Ä., u. aus der zurückbleibenden Fl. scheidet sich ein grünschwarzes, krystallinisches Pulver der Zus. $V_2C_{10}H_{40}O_{12}$; die Verb. enthält das V in 4- und 5-wertiger Form, hat in gefrierendem Bzl. ein dieser Formel entsprechendes Mol.-Gew., ist an der Luft unverändert haltbar, in W., verd. SS. u. Laugen bei Zimmertemp. nahezu unl., gibt erst bei andauerndem Kochen an verd. SS. V ab. L. in den meisten organischen Mitteln, aus Ä. und Bzl. umkrystallisierbar; die Lsg. in Bzl. zersetzt sich allmählich unter Trübung; dunkelrot l. in Phenol. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schm.

Orthovanadinsäurepropylester, $(C_3H_7)_3VO_4$, entsteht durch ca. 2-stdg. Kochen von V_2O_5 mit Propylalkohol; Ausbeute 12 g aus 15 g V_2O_5 u. 210° Propylalkohol. Hellgelbe Fl., D.¹⁵ 1,088, Kp.₃₄ 143°; erstarrt in fl. Luft zu einer bernsteingelben, glasigen M. Verändert sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit im Licht nicht; verhält sich an feuchter Luft u. gegen W. ähnlich wie der Äthylester. — *Orthovanadinsäure-n-butylester*, $(C_4H_9)_3VO_4$, wird wie der Propylester dargestellt; hellgelbe Fl., Kp.₂₂ 175°. — *Orthovanadinsäureisobutylester*, $(C_4H_9)_3VO_4$, Darst. wie bei der vorigen; hellgelbe Fl., D.¹⁵ 1,033, erstarrt in fl. Luft zu einer schwefelgelben, glasigen M.; Kp.₁₈ 149°, Kp._{19,5} 153,5°, Kp.₂₉ 163°. — *Orthovanadinsäuretertiärbutylester*, $(C_4H_9)_3VO_4$, farblose Krystalle, F. 45—47°, Kp.₁₅ 117°, Kp.₃₃ 132°; zerfließt an feuchter Luft unter Gelbfärbung; ll. in Ä., A., CS₂, Chlf., Bzl., Aceton etc. Während der reine Ester mit W. nur langsam unter Gelbfärbung reagiert, wird die äthylalkoh. Lsg. durch W. sofort unter Abscheidung eines voluminösen, orangefelben Nd. zers. — *Orthovanadinsäureisoamylester*, $(C_5H_{11})_3VO_4$, Kp.₁₈ 185—187°, enthält selbst nach mehrfacher Dest. noch geringe Mengen von Amylalkohol oder Oxydationsprodd. desselben, weil sich auch bei sehr stark vermindertem Druck stets ein kleiner Teil beim Sieden zers. Der frischdest. alkoholhaltige Ester ist eine hellgelbe Fl., die sich am Licht allmählich dunkel färbt, u. aus der sich bei mehrtägigem Stehen in verschlossenem Gefäß und im Dunkeln der reine Ester in hellgelben Krystallen ausscheidet, F. ca. 70° unter teilweiser Zers. Gegen W. und verd. SS. ist der Isoamylester weniger empfindlich, als z. B. der Äthylester. Beim Vermischen mit wasserhaltigem A. scheidet der fl. Ester ein hellgelbes, nicht analysenrein zu erhaltendes Pulver ab, vermutlich Triyanadinsäureisoamylester. — Sd. Amylenhydrat löst bis zu 7—8 g V_2O_5 in 100°; die bei Zimmertemp. nur schwach gelbliche Lsg. reagiert mit W. nur langsam, erst auf Zusatz von wss. A. färbt sie sich rotgelb und läßt einen orangefelben Nd. fallen. — *Orthovanadinsäuretertiär-amylester*, $(C_5H_{11})_3VO_4$, farblose Fl., D.¹⁵ 0,993, Kp.₁₉ 161°, Kp.₂₈ 165°; zeichnet sich vor den anderen Orthovanadinsäureestern durch seine größere Beständigkeit gegen feuchte Luft und W. aus. Ll. in organ. Mitteln, verändert sich nicht am Licht. Bei ca. 100° färbt er sich allmählich hellgrün u. sd. unter Atmosphärendruck bei ca. 206° unter Zers. Wird bei —15° nicht fest, erstarrt in fl. Luft zu einem farblosen, klaren Glas.

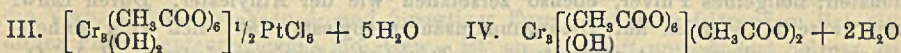
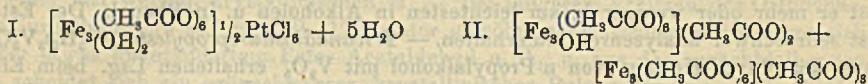
Silberpyrovanadat (aus $Na_4V_2O_7$, u. $AgNO_3$) gibt mit C_2H_5J in sd. Ä. nur Orthovanadinsäureäthylester. — *Trivanadinsäureäthylester*, $(C_2H_5)_3V_2O_9$, wird erhalten, wenn man Orthovanadinsäure- oder Chlororthovanadinsäureäthylester mit 96%_{ig}.

A. vermischt, ferner, wenn man amorphes, durch Rösten von Ammoniumtrivanadat erhaltenes V_2O_5 mit absol. A. 4—6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und die h., filtrierte Lsg. konz.; hellgelbes, feines Pulver, zers. sich auch bei Ausschluß von feuchter Luft rasch unter Grünfärbung u. Entw. von Acetaldehyd. Färbt sich bei Einw. von Wasserdampf, noch rascher mit fl. W., unter B. von Hexavanadinsäureester u. schließlich von Vanadinsäure gelbrot bis rot; beim Erhitzen wird er, ohne zu schm., grün, dann schwarz und hinterläßt schließlich V_2O_5 . In organ. Mitteln ist er mehr oder weniger l., am leichtesten in Alkoholen u. in Phenol. Der Ester ist sehr schwer analysenrein zu erhalten. — *Trivanadinsäurepropylester*, $(C_3H_7)_3V_2O_9$, aus der durch Kochen von n-Propylalkohol mit V_2O_5 erhaltenen Lsg. beim Eindunsten; hellgelbes Pulver, ebenso zersetzlich wie der Äthylester. Durch Einw. von wasserhaltigem A. auf Orthovanadinsäurepropylester läßt sich kein einheitlicher Trivanadinsäureester erhalten. — *Trivanadinsäureisoamylester*, $(C_5H_{11})_3V_2O_9$, aus der konz. Lsg. von V_2O_5 in Amylalkohol mit Ä.; hellgelbes Pulver, ebenso veränderlich wie der Äthylester. — *Chlororthovanadinsäureäthylester*, $VOCl(OC_2H_5)_2$, aus 35 g $VOCl_3$ in Bzl. mit 30 g Natriumäthylat; dunkelrote Fl., erstarrt in fl. Luft zu einer roten M.; Kp.₃₃ 103°, D.¹⁵ 1,366. Färbt sich am Licht unter Zers. dunkel, ebenso beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Klar l. in organischen Mitteln, scheidet mit wasserhaltigem A. Trivanadinsäureester ab; wird durch W. verseift. — *Dichlororthovanadinsäureäthylester*, $VOCl_2(OC_2H_5)$, aus 17 g $VOCl_3$ in Bzl. mit 8 g Natriumäthylat; rote Fl., Kp._{40,5} 102°, färbt sich am Licht unter Zers. dunkel.

Die gelbrote Lsg. von V_2O_5 in sd. CH_3OH wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nicht farblos, wohl aber im Rohr unterhalb 70°; ein bestimmter Methylester ließ sich nicht isolieren. — In Glycerin löst sich V_2O_5 beim Erwärmen mit gelber Farbe; bei längerem Kochen wird das Glycerin oxydiert. — Sd. Benzylalkohol gibt unter vermindertem Druck mit V_2O_5 eine bei gewöhnlicher Temp. gelbe, in der Hitze farblose Lsg.; über 100° wird der Benzylalkohol oxydiert. — *Anilinhexavanadat*, $(C_6H_5NH_2)_4V_6O_{16}$, aus der farblosen Lsg. von V_2O_5 in h. verd. NaOH mit einer Lsg. von salzsaurem u. etwas freiem Anilin; rotbraune, monokline (STEINMETZ) Prismen mit $2H_2O$, verwittert rasch an der Luft, in geschlossenem Gefäß unzers. haltbar. Zll. in W. mit gelber bis rotbrauner Farbe; die Lsgg. zers. sich bei längerem Erhitzen unter Abscheidung u. Oxydation von Anilin. Unl. in A., Ä., Bzl., etwas l. in h. Phenol mit hellgelber Farbe. — Extrahiert man das Prod. der Einw. von Na auf ein Gemenge von Vanadintetrachlorid u. Brombenzol mit Bzl., trocknet an der Luft u. extrahiert mit Ä., so färbt sich dieser tiefblau u. hinterläßt beim Verdunsten im Exsiccator tiefblaue Nadeln eines *Ätheradditionsproduktes von Vanadinoxylchlorid*, $VOCl_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O \cdot 2H_2O$. Bei sofortiger Behandlung des Reaktionsgemisches mit Ä. nach der Extraktion mit Bzl. entsteht die Verb. nicht, sondern erst nach Einw. der Luftfeuchtigkeit auf VCl_4 . Die Krystalle zerfließen an der Luft sehr leicht, sind aber in zugeschmolzenen, mit Ätherdampf gefüllten Röhren haltbar. Beim Erhitzen zers. sie sich, ohne zu schm., unter Entw. von Äther- u. Wasserdampf u. HCl. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 103—29. 17/6. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HÖHN.

B. F. Weinland und Hans Reihlen, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ferri- und Chrominitrate*. Nach SPATH (Monatshefte f. Chemie 33. 235; C. 1912. I. 1985) erhält man durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Nitrate das „normale“ *Ferri- u. Chromiacetat*, $Fe(CH_3 \cdot COO)_3$, bzw. $Cr(CH_3 \cdot COO)_3$, die als Verb. erster Ordnung angesehen werden. Da möglicherweise tertiäre Acetate von Fe-, bzw. Cr-Basen vorliegen konnten, haben Vf. die Salze einer näheren Prüfung unterzogen. — Es zeigte sich, daß das kristallisierte, ziegelrote

Acetat des Fe einen höheren Fe-Gehalt aufwies, als einem tertiären Acetat entspricht. Die Best. der Essigsäure ergibt das Verhältnis Fe : CH₃COO wie 3 : 8,5. Nach den Angaben von SPÄTH ließ sich ein tertiäres Ferriacetat nicht erhalten. Schon die ziegelrote Farbe, sowie die tief dunkelrot gefärbte wss. Lsg. weisen auf das Vorliegen der Triferrihexacetatobase hin. In der Tat gelang es leicht, aus der k., konz., wss. Lsg. eines nach SPÄTH dargestellten Acetats mittels Natriumplatinchlorids das für diese Base charakteristische Chloroplatinat (I.) (orangerote, vier-



seitige Prismen) zu erhalten. Hiernach stellen die Acetate von SPÄTH entweder ein Gemenge von tertiärem und sekundärem *Acetat der Hexacetatotriferribase* oder auch eine Verb. von je 1 Mol. dieser Acetate (II.) vor. — Bei der Unters. des grünen Chromiacetats fand man zwar für Chrom Werte, welche den berechneten nahe liegen, dagegen für Essigsäure nur 68—70%, während ca. 70% berechnet sind, d. h. Cr : CH₃·COO = 3 : 8. Auch hier ließ sich durch Darst. des Chloroplatinats (III.) nachweisen, daß ein Salz der *Hexacetatotrchrombase*, und zwar das *Diacetat* (IV.) (nicht ganz rein) vorlag. — Die Darst. dieser Acetate nach SPÄTH besitzt keinen Vorzug vor den bisherigen Methoden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 426—30. 12/8. [4/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Fr. Flade, *Über Gallerten aus malonsaurem Barium und ihre Mikrostruktur*. Durch Ausfällen aus methylalkohol. Lsg. kann man eine Reihe von Salzen der Erdalkalimetalle in Form von Gallerten erhalten, welche jedoch mehr oder minder schnell in pulverige Ndd. übergehen. Die Umwandlung der Gallerte aus malonsaurem Barium erfolgt besonders langsam. Durch Zusatz von Glycerin zur methylalkohol. Lsg. vor dem Ausfällen läßt sich die Gallerte praktisch vollständig stabilisieren. Diese Gallerten sind irreversibel und zeigen eine bei Dunkelfeldbeleuchtung (bei einigen Präparaten auch im Hellfeld) u. Mk. deutlich sichtbare Mikrostruktur (Netzwerk von Fasern aus BaC₃H₂O₄·2H₂O, in dessen Maschen sich die Fl. befindet; vgl. Mikrophotogramme im Original). Ihre mechanische Festigkeit ist nicht sehr groß, nimmt mit steigendem Glycerinzusatz ab und variiert beim Verdrängen des Glycerins und Methylalkohols durch andere Fl. (wird geringer durch reinen Methylalkohol, größer durch Bzl., Toluol, Xylol). Die Fl. läßt sich durch Auspressen und Verdunsten entfernen. Das optische Verhalten erinnert an das der Kieselsäuregallerten. Durch einzelne Farbstoffe (Eosin, Methylviolett) lassen sich die Gallerten anfärben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 173—91. 8/7. [24/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Julius Stoklasa, J. Šebor und W. Zdobnický, *Über die photochemische Synthese der Kohlenhydrate. II. Richtigstellung der Bemerkungen von Walther Löb*. Die Behauptung von W. LÖB (Biochem. Ztschr. 48. 257; C. 1913. I. 894), daß aus Eisenoxydulsulfat in Ggw. von KOH größere Mengen von H₂ entstehen, trifft nach den Verss. der Vff. nicht zu; sie beobachteten nur eine minimale Gasentw. Die sonstigen polemischen Ausführungen LÖBS werden zurückgewiesen. (Biochem. Ztschr. 54. 330—32. 9/8. [20/6.]) RIESSER.

G. A. Barbieri, *Über Eisen-Harnstoffverbindungen*. Vf. hat nach Analogie mit den von SELL (vgl. Proc. Royal Soc. London 45. 321) dargestellten Chrom-

Harnstoffverb. die entsprechenden Eisen-Harnstoffverb. dargestellt, in denen der Komplex $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ anzunehmen ist. Diese Fe-Verb. sind den Cr-Verb. sowohl chemisch wie kristallographisch vollkommen analog; das Perchlorat des Fe-Harnstoffs z. B. ist in festem Zustande in allen Verhältnissen l. in demjenigen des Cr-Harnstoffsalzes, und dasselbe gilt auch von den anderen Salzen. Die Fe-Harnstoffverb. werden ebenso wie die Cr-Verb. durch Ersatz des W. in den wasserhaltigen Salzen durch Harnstoff erhalten, aber während man bei den Cr-Verb. lange erhitzen muß, geht die Rk. bei den Fe-Salzen schon in der Kälte vor sich, die Wassermoleküle sind bei letzteren also weniger fest gebunden. Demgemäß ist auch der Komplex $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ weniger stabil als der Komplex $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$. Die verd. Lsgg. der Eisen-Harnstoffsalze sind gelb (die konz. Lsg., sowie die festen Verb. dagegen sind blaugrün) und geben mit NH_3 schon in der Kälte Ndd. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$; die dem Hydrat und Carbonat des Chromiharnstoffs entsprechenden Ferrisalze ließen sich nicht darstellen.

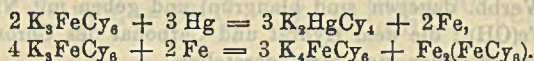
Experimenteller Teil. *Perchlorat des Ferriharnstoffs*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$, B. aus einer mit Perchlorsäure angesäuerten wss. Ferriperchloratlsg. u. einer konz. Lsg. von Harnstoff in W. (Die Ferriperchloratlsg. läßt sich auch durch Zufügen von NaClO_4 in konz. wss. Lsg. zur Lsg. eines beliebigen Ferrisalzes bereiten.) Hellblaue, nadelförmige Krystalle, wl. in k., ll. in w. W., liefert beim Umkrystallisieren aus W. viel hellere, blaugüne Krystalle. — Das zum Vergleich hergestellte *Perchlorat des Chromiharnstoffs* wurde erhalten durch Umsetzung von Chromiharnstoffchlorid — bereitet nach PFEIFFER — mit NaClO_4 ; $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$, grüne Nadeln, wl. in k., ll. in h. W.; smaragdgrüne Krystalle aus W. Bildet mit der analogen Ferriverb. Mischkrystalle. — *Nitrat des Ferriharnstoffs*, $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{NO}_3)_3$, B. durch Eindunstenlassen einer mit festem $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ versetzten wss. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. über konz. H_2SO_4 ; blaugüne Krystalle, ll. in W., etwas zerfließlich, bildet Mischkrystalle mit der analogen Chromiverb. — *Permanganat des Ferriharnstoffs*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{MnO}_4)_3$, B. aus dem Nitrat und NaMnO_4 ; dunkles Krystallpulver, l. in W. mit violetter Färbung, in festem Zustande in dem Perchlorat des Ferriharnstoffs, sowie in dem Permanganat des Chromiharnstoffs in jedem Verhältnis l. — *Bichromat des Ferriharnstoffs*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]_2 \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, orangegelbes, krystallinisches Pulver; wird am Licht grün. — *Ferriharnstoffchlorid*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, B. aus den Komponenten in konz. wss. Lsg.; weißes, sll. krystallinisches Pulver; wird im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei; bildet mit dem analogen Cr-Salz in jedem Verhältnis feste Lsgg., die ebenfalls mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisieren. — *Ferriharnstoffbromid*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, weißgrünliches, krystallinisches Pulver. Das *Perbromid*, $\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot \text{Br}_3 \cdot 3\text{Br}_2$, bildet ein braungelbes Pulver, verliert beim Trocknen Br und ist weniger stabil als das analoge Cr-Derivat. — *Nitratperjodid des Ferriharnstoffs*, $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6] \cdot (\text{NO}_3)_2\text{J} \cdot \text{J}_2$, B. aus Ferriharnstoffnitrat in konz. wss. Lsg. und J in NaJ -Lsg.; rotbraune, mkr. Prismen, beständig an der Luft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 867—70. 15/6. Ferrara. Allgem. Chem. Univ.-Lab.)

CZENSNY.

George Mc Phail Smith, *Über die Einwirkung verschiedener Metalle auf Ferricyankaliumlösungen*. (Vgl. BEUTEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 155; C. 1913. I. 16.) Bei längerem Erhitzen von Kaliumferricyanidlösung mit Eisenblech oder 3-stdg. Kochen mit reduziertem Eisenpulver entsteht ein blauer Nd. und in der Lsg. Kaliumferrocyanid: $4\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2(\text{FeCy}_6) + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6$. Metallisches Nickel überzieht sich beim Kochen oder längerem Stehen mit Ferricyankaliumlsg. mit einem grünlichen, leicht durch das Filter gehenden Nd.; das nach öfterem Kochen schließlich klar erhaltene Filtrat ist nickelfrei u. enthält Ferrocyanalium. — Silber verwandelt sich beim Stehen mit kalter Ferricyankaliumlsg. in eine

bräunlichweiße Substanz der Zus. Ag_4FeCy_6 ; das silberfreie Filtrat enthält Ferrocyan-
kalkium. Kocht man feinverteiltes Ag mit Ferricyankaliumlsg., so entsteht ein
dunkelgrüner Nd., und das Ag geht zum Teil als KAgCy_2 in Lsg. Die Rk. ist
kompliziert, denn Ag_4FeCy_6 gibt mit konz. Ferricyankaliumlsg. Ag_3FeCy_6 , u. dieses
liefert mit Ferrocyanalkiumlsg. Ag_4FeCy_6 zurück; auch wird Ag_3FeCy_6 beim Er-
hitzen mit Ferrocyanalkiumlsg. gelöst unter Reduktion des letzteren zu Ferrocyan-
alkium und B. eines schmutzigen Nd.

Quecksilber reagiert mit Ferricyankaliumlsg. augenblicklich unter Reduktion zu
 K_4FeCy_6 u. Ausscheidung von metallischem Fe, das auf der Quecksilberoberfläche
einen dünnen, steifen Überzug von seidenartigem Metallglanz bildet u. durch seine
weitere Einw. auf das Ferricyanid die Rk. kompliziert:



Bei Anwesenheit von KOH wird ferner noch $\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)$ unter B. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$
und K_4FeCy_6 , Ferricyankalium zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und K_4FeCy_6 zers.; infolge der Oxy-
dationswrkg. des Ferricyankaliums in alkal. Lsg. geht ferner weiteres Hg als HgCy_2
in Lsg.: $7 \text{K}_3\text{FeCy}_6 + 3 \text{KOH} + 3 \text{Hg} = 6 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{HgCy}_2$. —
Metallisches Gold löst sich bei längerem Stehen mit Ferricyankaliumlsg. bei Ggw.
oder Abwesenheit von KOH unter B. von K_4FeCy_6 allmählich auf. (Ztschr. f.
anorg. Ch. 82. 63—70. 17/6. [5/4.*] Urbana. Chem. Lab. der Univ. von Illinois.)

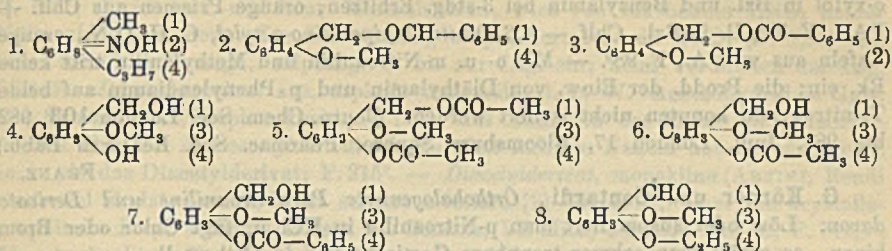
HÖHN.

Ernald George Justinian Hartley, *Ein Fall von Isomerie bei den methylierten
Ferrocyaniden*. Aus der Lsg. des durch Erhitzen von Hexamethylferrocyanchlorid
auf $140\text{--}150^\circ$ unter vermindertem Druck dargestellten Tetramethylferrocyanids
(Journ. Chem. Soc. London 97. 1729; C. 1910. II. 1373) in Chlf. scheidet sich
Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Fe}$ ab, die α -Tetramethylferrocyanid genannt wird, da sich beim Ein-
dampfen der Chlf.-Lsg. noch eine isomere, nun in Chlf. unl. Verb., β -Tetramethyl-
ferrocyanid, in viel geringerer Menge gewinnen läßt. Die α -Verb. ist ll. in W.,
Methylalkohol, A., Chlf., unl. in anderen organischen Fl.; aus W. erhält man
kleine Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$, aus Chlf. rechtwinklige Tafeln mit Krystallchlf., das
an der Luft schnell abgegeben wird; die wss. Lsg. wird durch FeCl_3 rot gefärbt;
mit AgNO_3 entsteht Verb. $(\text{CH}_3)_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot \text{AgNO}_3$, weiße Krystalle aus W. Bei
 $6\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit CH_3J auf 98° entsteht Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{J}_2\text{Fe} = (\text{CH}_3)_6\text{FeC}_6\text{N}_6\text{J}_2$,
gelbliche Nadeln aus A., l. in W., Methylalkohol, h. A. Die β -Verb. ist l. in W.,
Methylalkohol, unl. in A., Chlf. u. anderen Fl.; aus W. erhält man gelbe Nadeln
mit $6\text{H}_2\text{O}$; FeCl_3 färbt die wss. Lsg. rot; mit AgNO_3 entsteht Verb. $(\text{CH}_3)_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot$
 AgNO_3 , l. in h. W.; bildet ein swl. Nitrat; liefert kein Jodmethylat. Eine gegen-
seitige Umwandlung der beiden Formen ineinander war bisher nicht möglich.
(Journ. Chem. Soc. London 103. 1196—1201. Juni. Foxcombe. Lord BERKELEYS
Lab.)

FRANZ.

A. Duffour, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen*.
Die untersuchten Verbb. wurden von VAVON dargestellt und zum Teil bereits C.
r. d. l'Acad. des sciences 154. 359; C. 1912. I. 1005 beschrieben. *Tetrahydro-*
carvoxim. Formel 1. Monokline, kurze, plumpe Säulen, $1,3891 : 1 : 1,0650$, $\beta =$
 $110^\circ 11'$. — *Anisylbenzoat*. Formel 2. Monokline Prismen oder Nadeln, $1,2148 :$
 $1 : 0,8187$, $\beta = 100^\circ 6'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$. — *Methylsaligenin-*
benzoat. Formel 3. Monoklin, $0,7937 : 1 : 0,7307$, $\beta = 102^\circ 13,5'$. — *Vanillinalkohol*.
Formel 4. Monoklin, $1,3158 : 1 : 1,2614$, $\beta = 103^\circ 16'$. Vollkommene Spaltbarkeit
nach $\{100\}$. — *Vanillindiacetat*. Formel 5. Monokline, dicke Tafeln, $1,4767 : 1 :$
 $1,9176$, $\beta = 111^\circ 17'$. — *Acetylvanillinalkohol*. Formel 6. Tetragonale Doppel-

pyramiden durch die Basis abgeplattet, $a : c = 1 : 4,5609$. Einachsigt positiv. — *Benzoylvanillinalkohol*. Formel 7 (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 473; C. 1913. I. 1228). — *Äthylvanillin*. Formel 8. Ziemlich große, monokline Krystalle, mit



vollkommener Spaltbarkeit nach (101), $0,9527 : 1 : 1,1745$, $\beta = 97^\circ 7'$. Die Krystalle sind so plastisch, daß sie schon durch den leichtesten Stoß Veränderungen erleiden. (Bull. Soc. franc. Minéral 36. 25—38. Januar.) ETZOLD.

Arthur William Crossley und Walter Ryley Pratt, *Derivate des o-Xylols*. Teil III. *Die Anwesenheit einer beweglichen Nitrogruppe in jedem der beiden Trinitro-o-xylol*. Bei Einw. von NH_3 und einigen Aminen auf *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und *3,4,6-Trinitro-o-xylol* (Journ. Chem. Soc. London 99. 2345; C. 1912. I. 568) wird je eine Nitrogruppe durch einen Aminrest (vgl. MELDOLA, Journ. Chem. Soc. London 93. 1659; C. 1908. II. 1921) unter Abspaltung von salptryger S. ersetzt. Die Konstitution der Amine folgt daraus, daß bei der Entamidierung der beiden primären Amine dasselbe *3,5(4,6)-Dinitro-o-xylol* erhalten wird; es wird also im ersten Falle die zu den beiden anderen Nitrogruppen o,o-ständige, im zweiten Falle die o,p-ständige NO_2 -Gruppe verdrängt. — *3,5-Dinitro-4-methylamino-o-xylol*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und Methylamin in k. A., rote Tafeln aus A., F. 143° , swl. in A. — *3,5-Dinitro-4-dimethylamino-o-xylol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und Dimethylamin beim Erhitzen in A. in 10 Min., orangerote Nadeln aus A., F. $103\text{—}104^\circ$. — *3,5-Dinitro-4-äthylamino-o-xylol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und Äthylamin bei 3-stdg. Erhitzen in A., orange Nadeln aus A., F. 115° , ll. in Bzl., Chlf. — *3,5-Dinitro-4-anilino-o-xylol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und Anilin in Ä. bei 3-tägigem Stehen, orangerote Nadeln aus A., F. 134° . — *3,5-Dinitro-4-p-toluidino-o-xylol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* u. p-Toluidin bei vorsichtigem Erwärmen in A., orange Nadeln aus A., F. 133° . — *3,5-Dinitro-4-o-anisidino-o-xylol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* u. o-Anisidin in A. in 7 Tagen, rote Nadeln aus A., F. $138\text{—}139^\circ$. — *3,5-Dinitro-4-p-anisidino-o-xylol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, rote Nadeln aus A., F. 131° . — *3,5-Dinitro-4-benzylamino-o-xylol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* in A. suspendiert, und Benzylamin, orange Tafeln aus A., F. $128,5^\circ$, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in A. — *3,5-Dinitro-4-piperidino-o-xylol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,5-Trinitro-o-xylol* und Piperidin bei 2-stdg. Erhitzen in Bzl., orangerote Nadeln aus A., F. $137\text{—}138^\circ$.

4,6-Dinitro-3-methylamino-o-xylol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,6-Trinitro-o-xylol*, in A. suspendiert, und 30% ig. alkoh. Methylamin, orange Nadeln aus A., F. $90\text{—}91^\circ$. — *4,6-Dinitro-3-dimethylamino-o-xylol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,6-Trinitro-o-xylol* und Dimethylamin in A., orange Nadeln aus A., F. $91\text{—}92^\circ$. — *4,6-Dinitro-3-äthylamino-o-xylol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,6-Trinitro-o-xylol* und Äthylamin in A., orange Nadeln aus A., F. $75\text{—}76^\circ$. — *4,6-Dinitro-3-anilino-o-xylol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,6-Trinitro-o-xylol*, in A. suspendiert, und 3 Mol. Anilin in 48 Stdn., hellrote Tafeln aus A., F. 137° , sil. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in PÄe. — *4,6-Dinitro-3-p-toluidino-o-xylol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *3,4,6-Trinitro-o-xylol* und p-Toluidin in A. in 12 Stdn., orangerote

Tafeln aus A., F. 111°. — 4,6-Dinitro-3-o-anisidino-o-xylyl, $C_{15}H_{15}O_5N_3$, rote Nadeln aus A., F. 126—127°. — 4,6-Dinitro-3-p-anisidino-o-xylyl, $C_{15}H_{15}O_5N_3$, rote Nadeln aus A., F. 118°. — 4,6-Dinitro-3-benzylamino-o-xylyl, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, aus 3,4,6-Trinitro-o-xylyl in Bzl. und Benzylamin bei 3-stdg. Erhitzen, orange Prismen aus Chlf. + PAe., F. 59°, ll. in Bzl., Chlf. — 4,6-Dinitro-3-piperidino-o-xylyl, $C_{15}H_{17}O_4N_3$, orange Tafeln aus wss. A., F. 98°. — Mit o- u. m-Nitroanilin und Methylanilin tritt keine Rk. ein; die Prodd. der Einw. von Diäthylamin und p-Phenylendiamin auf beide Trinitroxylyle konnten nicht isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 982 bis 988. Juni. London 17, Bloomsbury Square. Pharmac. Soc. Research Labb.)

FRANZ.

G. Körner und Contardi, *Orthohalogenierte Paranitroaniline und Derivate davon*. Löst oder suspendiert man p-Nitroanilin in HCl u. fügt Chlor oder Brom hinzu, so erhält man schwer trennbare Gemische von in Orthostellung mono- und dihalogenierten Anilinen. Leitet man in die sd. HCl-Lsg. gasförmiges Cl im Molekularverhältnis 1 : 1 auf p-Nitroanilin ein, so erhält man fast ausschließlich o-Chlor-p-nitroanilin. Mit etwas Dichlorderivat gemischt erhält man diese Verb., wenn man die Chlorierung bei Temp. unter 0° vornimmt (CASELLA & Co., DRP. 109189; C. 1900. II. 360). Bei gewöhnlicher Temp. und langsamem Einleiten in die HCl-Lsg. des Anilins erhält man direkt das Dichlorderivat neben *Chinon*. Auch Chlorierung mit Calciumhypochlorit nach NOELTING ergibt Gemische. Analog liegen die Verhältnisse bei der *Bromierung* des p-Nitroanilins. Auch Einw. von Chlorjod auf p-Nitroanilin in Eg.-Lsg. ergibt Gemische, welche sich aber wegen der verschiedenen Löslichkeit des entstandenen Mono- und Dijod-p-nitroanilins in A. leicht trennen lassen, so daß diese Methode zur Darst. des o-Jod-p-nitroanilins brauchbar erscheint. Die Darst. der entsprechenden Cl- und Br-Derivate wird besser durch Erwärmen von 1-Nitro-3,4-dibrom- (oder -dichlor)-benzol mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 190° ausgeführt. Die Aminogruppe tritt zur Nitrogruppe in p-Stellung. Durch weitere Halogenierung der so entstandenen Monohalogenderivate nach den oben erwähnten Methoden gelingt es ebenfalls leicht, zwei verschiedene Halogene in denselben Kern einzuführen.

Experimenteller Teil. 1-Nitro-3-chloranilin-(4), hellgelbe Nadeln aus sd. W., F. 104,5°. Acetylderivat, leicht strohgelbe, flache Nadeln oder Prismen aus A., F. 139°. Die entsprechende Diazoverb., erhalten durch Diazotieren in verd., schwefel- oder salpetersaurer Suspension mit gasförmiger, salpetriger S., läßt sich über das Perbromid überführen in 1-Nitro-3-chlor-4-brombenzol, Nadeln oder Prismen aus Chlf., F. 62°. Analog entsteht 1-Nitro-3-chlor-4-jodbenzol, fast farblose Nadeln aus A., F. 103°. — 1-Nitro-3-bromanilin-(4), hellgelbe Nadeln aus W., F. 104,5°. Acetanhydrid führt über in das Mono- und Diacetylderivat. Monoacetylderivat, flache Prismen, ähnlich wie das analoge Chlorderivat, F. 114°. Diacetylderivat, entsteht aus dem Monoacetylderivat durch Acetanhydrid u. Spuren von $POCl_3$, kurze, dicke Prismen, F. 132°; viel leichter l. in A. als das vorhergehende. Durch Ersatz der Aminogruppe durch Cl über die Diazoverb. gelangt man zum 1-Nitro-3-brom-4-chlorbenzol, weiße Nadeln oder fast farblose Prismen, leicht flüchtig mit Wasserdampf, sl. in A., Ä., Essigester, F. 61°; identisch mit der aus 1-Nitro-4-chloranilin-(5) durch Ersatz der Aminogruppe durch Brom erhaltenen Verb. — 1-Nitro-3-brom-4-jodbenzol, B. aus 1-Nitro-3-bromanilin-(4) über die Diazoverb.; Nadeln oder Prismen aus Essigester, F. 106°.

1-Nitro-3-jodanilin-(4), ist dimorph, gelbrote Prismen oder goldgelbe Plättchen; die rote Form ist die stabile, die labile Form wird nur aus Bzl. unterhalb 17° erhalten; F. 109°. Monoacetylderivat, Nadeln oder hellgelbe Prismen; das leichter l. Diacetylderivat krystallisiert in dünnen, weißen Nadeln. 1-Nitro-3-jod-4-chlorbenzol, B. aus 1-Nitro-3-jodanilin-(4) über die Diazoverb.; farblose Nadeln aus A., F. 78°;

identisch mit der aus 1-Nitro-4-chloranilin-(5) durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Jod erhaltenen Verb.

1-Nitro-3,5-dichloranilin-(4), citronengelbe, glänzende Nadeln aus A. oder Bzl., F. 195°; sll. in verd. und konz. Mineralsäuren, wird von rauchender HNO_3 in der Kälte nicht verändert. Zur Diazotierung suspendiert man in HNO_3 (D. 1,38) und leitet bei 0° gasförmige, salpetrige S. bis zur Lsg. ein; beim Verdünnen der Lsg. fällt das *Diazoniumnitrat* aus, explosiv und mäßig l. in W. Acetanhydrid in Ggw. von Spuren von Phosphoroxchlorid führt das Anilin in das Mono- und Diacetyl-derivat über. — *Monoacetylderivat*, flache, fast farblose Nadeln aus A., weniger l. in A. als das Diacetylderivat; F. 215°. — *Diacetylderivat*, monokline (ARTINI, Rendiconto del R. Ist. Lombardo di scienze e lettere [2] 45. 1912; Über die krystallographische Form einiger Derivate des Benzols, VI. Mitt.) Prismen aus A., F. 142,5°, über beobachtete Formen vgl. Original, D. 1,565. — *1-Nitro-3,5-dichlorbenzol*, B. aus 1-Nitro-3,5-dichloranilin-(4) in absol. A. + etwas konz. H_2SO_4 und Äthylnitrit. Transparente Plättchen aus A., F. 65,4°. Liefert bei der Reduktion mit Zinn + HCl *3,5-Dichloranilin*, dünne Nadeln oder Prismen aus A., F. 51,5°. Durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Cl erhält man *1,3,5-Trichlorbenzol*, weiße Nadeln, F. 63,5°; mäßig l. in A.; entsteht auch aus 2,4,6-Trichloranilin (F. 77,5°) durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch H. — *1-Brom-3,5-dichlorbenzol*, B. aus 3,5-Dichloranilin durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Br; glänzende Nadeln aus A., F. 75,8°. Analog entsteht *1-Jod-3,5-dichlorbenzol*, in Aussehen und Eigenschaften ähnlich den bisher beschriebenen symm. Trihalogenderivaten des Bzl., F. 54°; identisch mit der auf analogem Wege erhaltenen Verb. aus 1,3-Dichlor-5-jodanilin-(6) vom F. 84°.

Die mit identischen Halogenatomen in 2,4,6-Stellung substituierten Trihalogenaniline werden leicht durch direkte Halogenierung des Anilins erhalten, da sie das Endprod. dieser Rk. bilden. Zur Darst. der gemischten Halogensubstitutionsprod. geht man von einem bereits in p-Stellung halogenierten Anilin aus und führt in o-Stellung je 2 Atome Halogen ein, z. B. durch Einw. von Brom oder Chlorjod auf die Eg.-Lsg. des betreffenden Anilins. Man kann auch von o,p-Dihalogenanilinen ausgehen, in manchen Fällen sogar von o,o-Dihalogenanilinen, nur muß man darauf achten, daß dabei keine Verdrängung des schwächeren Halogens durch das stärkere eintritt. Durch Elimination der Aminogruppe kann man sodann zu den symm. Trihalogenbenzolen gelangen und lassen sich alle theoretisch möglichen auf diesem Wege darstellen. — *1-Nitro-3,4,5-trichlorbenzol*, B. aus 1-Nitro-3,5-dichloranilin-(4); hellgelbe Prismen aus A., F. 72,5°; mäßig flüchtig mit Wasserdampf. Durch Reduktion zum Anilin und Elimination der Aminogruppe entsteht *1,2,3-Trichlorbenzol* vom F. 50,8°; identisch mit der Verb. aus 1,3-Dichloranilin-(2) vom F. 39° durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Cl. — *1-Nitro-3,5-dichlor-4-brombenzol*, B. aus 1-Nitro-3,5-dichloranilin-(4) wie das Trichlornitrobenzol; leicht gelbliche Prismen aus A., F. 88°; mäßig flüchtig mit Wasserdämpfen. — *1-Nitro-3,5-dichlor-4-jodbenzol*, B. aus 1-Nitro-3,5-dichloranilin-(4); gelbliche Prismen aus A., F. 154,8°; ziemlich wenig flüchtig mit Wasserdampf. — Durch Reduktion mit Ferrosulfat + NH_3 u. Elimination der entstandenen NH_2 -Gruppe entsteht *1,3-Dichlor-2-jodbenzol*, dünne Tafeln aus A., F. 68°; destilliert leicht mit Wasserdampf; entsteht auch aus o,o'-Dichloranilin durch Substitution der NH_2 -Gruppe durch Jod.

1-Nitro-3,5-dibromanilin-(4), B. aus p-Nitroanilin und Br; glänzende, goldgelbe Blättchen aus A., F. 202,5°; zeigt im übrigen alle Eigenschaften des analogen Dichlorderivats. Acetanhydrid in Ggw. von etwas POCl_3 liefert ein Gemisch von Mono- und Diacetylderivat. *Monoacetylderivat*, fast farblose Nadeln aus A. oder auch trikline Prismen, isomorph mit dem analogen Dichlorderivat; F. 232°; weniger l. als das *Diacetylderivat*, Prismen oder Tafeln aus A., F. 136°; triklines System, pinakoidal, $a : b : c = 1,0901 : 1 : 0,8325$, $\alpha = 88^\circ 43' 4''$, $\beta = 70^\circ 49' 34''$, $\gamma =$

93° 25' 39", beobachtete Formen vgl. Original, D. 1,939. Durch Diazotierung mit Äthylnitrit in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. und Eliminierung der Diazogruppe oder auf demselben Wege aus 1-Nitro-3,5-dibromanilin-(6) entsteht *1-Nitro-3,5-dibrombenzol*, weniger flüchtig mit Wasserdämpfen als das analoge Dichlorderivat und weniger l. als dieses in A. und Essigester; dünne, fast farblose Nadeln aus A. oder Essigester, F. 104,5°; durch Reduktion mit Sn + HCl und Ersatz der NH₂-Gruppe durch Cl entsteht symm. *Dibromchlorbenzol* vom F. 119°. Analog entsteht *Dibromjodbenzol-(1,3,5)* vom F. 124,8°. Beide Verb. sehen fast identisch aus und bilden glänzende, dünne Nadeln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sie lassen sich auch darstellen aus den entsprechenden trihalogenierten Anilinen durch Eliminierung der NH₂-Gruppe. So erhält man aus 2,5-Dibrom-4-chloranilin vom F. 102° das *1,3,5-Dibromchlorbenzol* u. aus 2,5-Dibrom-4-jodanilin vom F. 147° Nadeln aus A. *1,3,5-Dibromjodbenzol*, welch letzteres auch aus *2-Jod-4,6-dibromanilin*, Nadeln aus A., F. 123,5°, auf analogem Wege entsteht.

1-Nitro-3,4,5-tribrombenzol, B. aus o,o-Dibrom-p-nitroanilin; gelbliche Prismen aus A., F. 111,9°; sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf. Liefert bei der Reduktion und Eliminierung der entstandenen NH₂-Gruppe *1,2,3-Tribrombenzol* vom F. 87,8°. — *1-Nitro-3,5-dibrom-4-chlorbenzol*, B. aus o,o-Dibrom-p-nitroanilin über die Diazoverb.; gelbliche Tafeln oder Prismen aus A., Blättchen aus Ä. und A., F. 92,7°; liefert bei der Reduktion mit Sn + HCl u. Eliminierung der Aminogruppe *1,3-Dibrom-2-chlorbenzol*, Blättchen oder rhombische Tafeln aus A., F. 71°; identisch mit der aus o,o-Dibromanilin durch Ersatz der NH₂-Gruppe durch Cl erhaltenen Verb. — *1-Nitro-3,5-dibrom-4-jodbenzol*, B. aus 1-Nitro-3,5-dibromanilin-(4), Prismen aus A., F. 135,5°; läßt sich nicht zum entsprechenden Anilin reduzieren. Das entsprechende *1,3-Dibrom-2-jodbenzol* wurde daher aus o,o-Dibromanilin durch Ersatz von NH₂ durch Jod gewonnen. Prismen oder Tafeln aus A., F. 72°.

o,o'-Dijod-p-nitroanilin, B. aus p-Nitranilin und Chlorjod in Essigsäure. Goldgelbe Flitter oder flache, glänzende Nadeln aus Bzl., F. 245°. — *Monoacetylderivat*, durch Einw. von Acetanhydrid in Ggw. von etwas POCl₃ neben wenig Diacetylderivat; leicht gelbliche Nadeln oder Prismen aus A., F. 249°; weniger l. in A. als das Diderivat. — *Diacetylderivat*, Prismen aus A., heller als das Monoderivat, F. 171°, leichter l. in A., triklin, pinakoidal, a : b : c = 0,9682 : 0 : 0,7260, α = 83° 6' 43", β = 76° 8' 29", γ = 99° 42' 44", beobachtete Formen vgl. Original, D. 2,290. — *1-Nitro-3,5-dijodbenzol*, B. aus dem eben beschriebenen Nitrodijodanilin; destilliert schwierig mit Wasserdämpfen; leicht gelbliche Prismen aus A., F. 104,5°; liefert bei der Reduktion mit FeSO₄ + NH₃ *3,5-Dijodanilin*, Nadeln, F. 110°. — *1,3-Dijod-5-chlorbenzol*, B. aus 2,6-Dijod-4-chloranilin; farblose Nadeln aus A., F. 101°; färbt sich am Licht bräunlich. — *1,3-Dijod-5-brombenzol*, B. aus dem o,o-Dijod-p-bromanilin vom F. 136°; Nadeln; F. 140°; wl. in A., wenig flüchtig mit Wasserdampf. — *1,3,5-Trijodbenzol*, B. aus o,o',p-Trijodanilin oder aus 3,5-Dijodanilin vom F. 110°; opake Nadeln, F. 184,2°; wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

1-Nitro-3,5-dijod-4-chlorbenzol, B. durch Zers. der wss. Lsg. des Diazoniumnitrats aus o,o'-Dijod-p-nitranilin mit einer sd., wss. Lsg. von Cu₂Cl₂; fast weiße Nadeln aus A., F. 110°; wenig flüchtig mit Wasserdämpfen; wird beim Erwärmen mit FeSO₄ + NH₃ nur teilweise und in schlechter Ausbeute zum Anilin reduziert. Besser gelingt die Reduktion mit Ammoniumsulfid in absol. A.; gleichzeitig entstehen dabei geringe Mengen einer S-haltigen Verb. — *1,3-Dijod-2-chlorbenzol*, B. aus 3,5-Dijod-4-chloranilin durch Zers. einer Diazoverb. mit absol. A.; rhombische Plättchen aus A., F. 82°. — *1-Nitro-3,5-dijod-4-brombenzol*, B. aus 3,5-Dijod-4-nitroanilin; fast weiße Nadeln aus A.; Prismen mit 1 Mol. Bzl. aus Bzl., welche an der Luft langsam verwittern und undurchsichtig werden; hellgelbe Prismen aus Chlf.;

F. 125,4°. — *1-Nitro-3,4,5-trijodbenzol*, B. aus o, o'-Dijod-p-nitranilin; gelbliche Prismen aus A., prismenförmige Krystalle mit Krystallbenzol aus Bzl.; swl. in A., sl. in Bzl., l. in Chlf.; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; die Reduktion mit $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$ zu *3,4,5-Trijodanilin* verläuft schwierig; Ammoniumsulfid führt in *symm. Dijodanilin* über. Das Trijodanilin liefert bei Eliminierung der NH_2 -Gruppe *1,2,3-Trijodbenzol* vom F. 116°; identisch mit der aus 1,6-Dijodanilin (F. 122°) durch Ersatz von NH_2 durch Jod gewonnenen Verb.

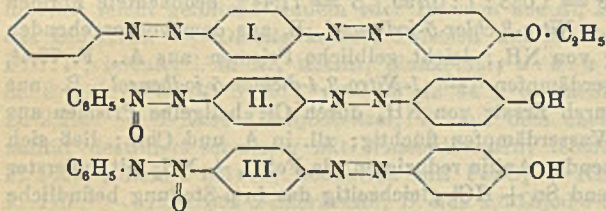
1-Nitro-3-chlor-5-bromanilin-(4), B. aus 1-Nitro-3-chloranilin-(4) und Brom; hellgelbe, glänzende Nadeln aus A., goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 177,4°. Acetanhydrid + etwas POCl_3 gibt das Gemisch beider Acetylderivate. — *Monoacetylderivat*, weniger l., leicht strohgelbe Nadeln aus A., F. 224°; wl. in h. A. — *Diacetylderivat*, leichter l.; Prismen oder Tafeln, F. 139°; monoklin-prismatisch, $a : b : c = 1,1127 : 1 : 0,8509$, $\beta = 70,36^\circ$, beobachtete Formen vgl. Original, D. 1,749. — *1-Nitro-3-chlor-5-brombenzol*, B. aus 1-Nitro-3-chlor-5-bromanilin-(4) durch Eliminierung von NH_2 ; Plättchen aus A., F. 81,2°. — *3-Chlor-5-bromanilin*, B. durch Reduktion von 1-Nitro-3-chlor-5-brombenzol mit $\text{Sn} + \text{HCl}$; Nadeln oder Prismen aus A., leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — *1,3,5-Chlorbromjodbenzol*, B. aus 3-Chlor-5-bromanilin; Nadeln aus A., F. 85,8°; entsteht auch aus *2-Brom-4-chlor-6-jodanilin*, Nadeln aus A., F. 110,5°, durch Eliminierung von NH_2 . — *1-Nitro-3,4-dichlor-5-brombenzol*, B. aus 1-Nitro-3-chlor-5-bromanilin-(4) durch Ersatz von NH_2 durch Cl; gelbliche Prismen aus A., F. 82,4°. — Analog entsteht *1-Nitro-3,4-dibrom-5-chlorbenzol*, gelbliche Prismen aus A., F. 99,5°. — *1,2-Dibrom-3-chlorbenzol*, B. durch Reduktion des 1-Nitro-3,4-dibrom-5-chlorbenzols und Eliminierung von NH_2 ; rhombische Plättchen aus A., F. 72,6°. — *1-Nitro-3-chlor-4-jod-5-brombenzol*, Nadeln aus A. oder Chlf., F. 159°.

2-Jod-4-nitro-6-chloranilin, B. aus 2-Chlor-4-nitroanilin in Essigsäure u. Chlorjod; hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 195°. — Gemisch der Acetylderivate durch sd. Acetanhydrid + wenig POCl_3 . *Monoacetylderivat*, weniger l., Nadeln oder fast weiße Prismen aus A., F. 207°. — *Diacetylderivat*, leichter l., Prismen aus A., F. 113°; monoklin, $a : b : c = 1,038 : 1 : 0,799$, $\beta = 71,44^\circ$, beobachtete Formen vgl. Original, D. 1,913. — *1-Nitro-3-chlor-5-jodbenzol*, B. aus dem vorhergehenden Anilin, durch Eliminierung von NH_2 , leicht gelbliche Prismen aus A., F. 70,4°, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — *1-Nitro-3,4-dichlor-5-jodbenzol*, B. aus 2-Jod-4-nitro-6-chloranilin durch Ersatz von NH_2 durch Cl; hellgelbe Prismen aus Chlf., F. 59°; wenig mit Wasserdämpfen flüchtig; zll. in A. und Chlf.; ließ sich bis jetzt nicht zum entsprechenden Anilin reduzieren, da $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$ mit äußerster Langsamkeit reagiert, während $\text{Sn} + \text{HCl}$ gleichzeitig das in p-Stellung befindliche Cl-Atom eliminiert und so überführt in *3-Chlor-5-jodanilin*, Plättchen, F. 69,8°; flüchtig mit Wasserdämpfen. — *3,4-Dichloranilin*, B. aus 1-Nitro-3,4-dichlor-5-jodbenzol und Ammoniumsulfid in A. — *1-Nitro-3-chlor-4-brom-5-jodbenzol*, B. aus 2-Jod-4-nitro-6-chloranilin durch Ersatz von NH_2 durch Br; fast farblose Nadeln aus A. und aus Chlf., F. 95°; wenig flüchtig mit Wasserdampf. — *1-Nitro-3-chlor-4,5-dijodbenzol*, fast weiße Nadeln aus A. oder aus Chlf., F. 146,5°.

2-Brom-4-nitro-6-jodanilin, B. aus 2-Brom-4-nitroanilin und Chlorjod in essigsaurer Lsg.; hellgelbe, glänzende Nadeln aus Bzl., flache Nadeln aus A., F. 221°; durch Behandeln mit Acetanhydrid + wenig POCl_3 entsteht das Gemisch der Acetylderivate. — *Monoacetylderivat*, weniger l., glänzende, gelbliche Prismen aus A., F. 226°. — *Diacetylderivat*, Prismen aus A., viel leichter l. in A., F. 134°; triklin-pinakoid, $a : b : c = 0,9470 : 1 : 0,7288$, $\alpha = 83^\circ 59' 54''$, $\beta = 77^\circ 30' 18''$, $\gamma = 99^\circ 6' 14''$, beobachtete Formen vgl. Original, D. 2,112. — *1-Nitro-2-jod-5-brombenzol*, B. aus o-Brom-o'-jod-p-nitranilin durch Eliminierung von NH_2 ; Nadeln aus A. oder Chlf., F. 97,5°. — *1-Nitro-3-jod-4-chlor-5-brombenzol*, B. aus o-Brom-

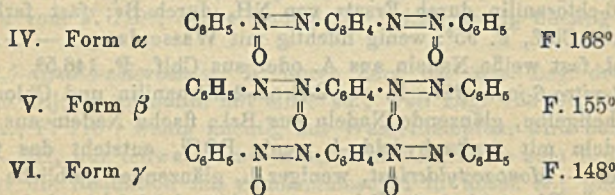
o'-Jod-p-nitranilin durch Ersatz von NH_2 durch Cl ; gelbliche Prismen aus A., farblose Nadeln aus Chlf. , F. 84°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 823 bis 836. 15/6.) CZSENSNY.

A. Angeli, Über die Polyazoxyverbindungen. II. vorläufige Mitteilung. Das in der ersten Mitteilung (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 356; C. 1913. I. 1761) erwähnte, aus dem Bisazobenzol von MILLS (vgl. Journ. Chem. Soc. London 67. 929) hergestellte Bisazoxybenzol hat Vf. durch Reduktion wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt und damit seine Struktur als Bisazoxyverb. sichergestellt. Für das bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Bisazoxybenzol bei 100° als Hauptprod. entstehende, als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ formulierte Prod. wurde der Konstitutionsbeweis durch seine Synthese aus diazotiertem Aminoazobenzol (in Ggw. von HCl) und Phenol erbracht. Die freie OH-Gruppe ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in den Äthyläther (I.) vom F. 138°. Die WALLACHSche Umlagerung ist demnach von einem Reduktionsprozesse begleitet. Anders verläuft die Einw. der konz. H_2SO_4 bei 0°. Nach einigen Stunden ist das Ausgangsmaterial verschwunden, u. man erhält zwei orangegelbe, alkaliuml. Prodd., sowie ein drittes, rotgefärbtes Prod., das in Soda ll. ist unter Rotbraunfärbung. Von den beiden ersten Prodd. ist das in Bzl. weniger l. vom F. 168° ein Isomeres des Ausgangsmaterials vom F. 155°, da es durch Reduktion mit Aluminiumamalgam dasselbe Bisazobenzol liefert, wie das ursprüngliche Bisazoxybenzol. Konz. H_2SO_4 bei 0° läßt es unverändert, bei 100° entstehen dieselben Prodd. wie aus dem Isomeren vom F. 155°. Br wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen werden geringe Mengen einer polybromierten Verb. gebildet. Das in Bzl. leichter l. Prod. vom F. 148° sieht aus wie das Vorbergehende, ist nur etwas mehr orange gefärbt als dieses und entsteht auch nur in sehr geringer Menge. Im Gegensatz zu dem Isomeren vom F. 155° wird es von konz. H_2SO_4 bei 0° nicht verändert, weiter konnte es seiner geringen Menge halber nicht untersucht werden. Das alkalilösliche Prod. vom F. 203° ist ebenfalls ein Isomeres, das Ausgangsmaterial enthält aber eine freie



OH-Gruppe; man muß also annehmen, daß die WALLACHSche Umlagerung nur bei der einen Hälfte des Moleküls eingetreten ist, so daß der Verb. wohl eine der beiden Formeln (II. und III.) zukommen dürfte. Für das Bisazoxy-

benzol selber und seine oben erwähnten Isomeren werden, allerdings mit allem Vorbehalt, die folgenden Formeln aufgestellt:

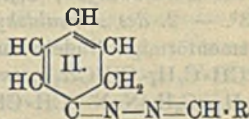
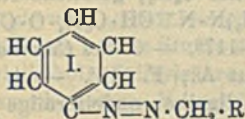


Experimenteller Teil. Bei der Reduktion von *Bisazoxybenzol* (F. 155°) (V.) mit Aluminiumamalgam nach WISLICENUS in Ä. wird Bisazobenzol, identisch mit der Verb. von MILLS, erhalten. — *p-Oxybisazobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_4$ (Formel analog I.). B. aus *p*-Aminoazobenzolchlorhydrat in Eg. diazotiert mit NaNO_2 u. Phenol in Essig-

säure. Krystalle aus Bzl., identisch mit der Verb. vom F. 185° aus Bisazoxybenzol (F. 155°) durch die WALLACHsche Umlagerung. — Äthyläther, $C_{20}H_{18}ON_4$ (= I.). B. aus p-Oxybisazobenzol durch Kochen mit Natriumäthylat und Äthyljodid in absol. A.; rote, glänzende Blättchen aus Bzl., F. 138° zu einer trüben Fl., wird bei weiterem Erhitzen von neuem fest und schm. erst wieder bei ca. 210°. — Einw. von konz. H_2SO_4 bei 0° auf Bisazoxybenzol. Man löst unter Eiskühlung in der 10-fachen Menge S. Das sich beim Verdünnen abscheidende violette Pulver wird beim Waschen mit W. gelb. Aus ihm l. Soda einen Teil unter Rotfärbung. Soda-lösl. Teil. Verb. $C_{18}H_{14}O_2N_4$ vom F. 203° (= II. oder III.), rubinrote Krystalle aus Bzl. — Monobenzoylderivat, $C_{25}H_{18}O_3N_4$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 178°. — Monoäthylderivat, $C_{20}H_{18}O_3N_4$, B. beim Kochen mit Natriumäthylat und Äthyljodid in absol., alkoh. Lsg.; orangerote Prismen aus Bzl., wahrscheinlich liquokrystallin, erster F. 142°, zweiter F. 180°. — Das in Soda unl. Pulver wird durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. und nachher A. getrennt. — α -Bisazoxybenzol vom F. 168°, $C_{18}H_{14}O_2N_4$ (IV.), weniger l. in Bzl.; glänzende, orangegelbe Blättchen, ll. in h. Bzl. — γ -Bisazoxybenzol vom F. 148°, $C_{18}H_{14}O_2N_4$ (VI.), sl. in Bzl., orangefarbene, glänzende Blättchen aus Lg., dunkler wie das α -Isomere, bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und darauffolgender Oxydation mit HgO wird ebenfalls das MILLSSche Bisazobenzol gebildet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 844 bis 850. 15/6.)

CZENSNY.

F. Graziani und F. Bovini, *Beitrag zum Studium der Phototropie*. II. Mitteilung. Da sowohl Hydrazone vom Typus $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > N=N-CH \cdot R$, bei denen R' und R'' identisch sind (vgl. I. Mitteilung, S. 953), wie auch solche, bei denen R' und R'' verschiedene Radikale bedeuten (siehe die vorliegende Arbeit: experimenteller Teil), keine Phototropie aufweisen, ziehen Vff. den Schluß, daß zum Zustandekommen von Phototropieerscheinungen die Anwesenheit eines freien labilen Hydrazinwasserstoffs erforderlich ist. Da die Gruppe $\cdot N=CH$ eine ziemlich schwache chromophore Gruppe ist, in dem derartige Verbindungen meist ziemlich schwach gefärbt, manchmal sogar farblos sind, durch Einw. des Lichts aber eine Farbvertiefung eintritt, so liegt der Schluß nahe, daß diese Farbvertiefung durch den Übergang der stabilen Form in eine desmotrope labile, welche ihrer dunkleren Farbe halber mehr u. wirksamere chromophore Gruppen aufweisen muß, verursacht wird. Von den unter Wanderung des oben erwähnten labilen Wasserstoffs formulierbaren desmotropen Formen sind natürlich solche auszuschließen, welche keine chromophore Gruppe mehr enthalten. Von den beiden dann noch übrig bleibenden Formeln (I. und II.) bevorzugen Vff. die zweite, weil diese unter



anderem auch die kräftig chromophor wirkende o-chinoide Gruppierung enthält, u. weil die B. dieser o-chinoiden Gruppierung in guter Übereinstimmung mit der Regel von PADOA und GRAZIANI steht, wonach beide o-Stellungen unsubstituiert sein müssen, wenn bei Hydrazonen vom obigen Typus Phototropie eintreten soll. Vergegenwärtigt man sich dabei, daß nach der KEKULÉschen Benzoltheorie die Doppelbindungen im Ring nicht fest, sondern „fließend“ sind, so wird man leicht einsehen, daß beide o-Stellungen im Kern frei sein müssen. Demnach würde also das Wesen der Phototropie hier darin bestehen, daß durch Strahlen kürzerer

Wellenlänge der Übergang der stabilen, weniger gefärbten Hydrazoneform in die tiefer gefärbte labile Form (II.) erfolgt unter gleichzeitiger Wanderung des Hydrazinwasserstoffs in den Ring in o-Stellung u. B. eines o-chinoiden Ringes, während durch Strahlen größerer Wellenlänge, also auch durch Wärme, eine Rückverwandlung in die stabile, weniger gefärbte Form eintritt. In einer Anmerkung erörtern Vf. noch einen ganz merkwürdigen Fall von Phototropie, nämlich den, des Di-(10-oxypheanthryl)-9-amins von SCHMIDT und LUMPP (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4223; C. 1909. I. 181), welches in äth. Lsg. im Dunkeln eine rotbraune, am Lichte eine hellgelbe Färbung annimmt. Im Anschluß an diesen Fall wird die Frage aufgeworfen, ob dieser Fall noch unter das Gebiet der Phototropie falle, da die von MARCKWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 140) gegebene Definition sich hier als zu eng erweise, da sie nur den festen kristallinischen Zustand im Auge habe.

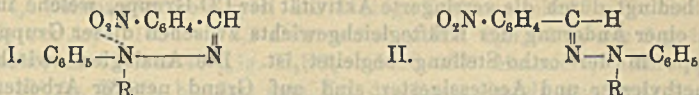
Experimenteller Teil. Die untersuchten Hydrazone leiten sich vom Methylphenyl-, Benzylphenyl- und Phenyl- β -naphthylhydrazin ab. Keines derselben ist phototrop. I. *Methylphenylhydrazone* 1. *des Benzaldehyds*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5$, strohgelbe Nadeln aus A., F. 106°. — 2. *des Anisaldehyds*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 115°. — 3. *des Cuminols*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$, kaum gelbliche Nadeln aus A., F. 54°. — 4. *des Zimtaldehyds*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 114°. — 5. *des Salicylaldehyds*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, leicht gelbliche Blättchen aus A., F. 74°. — 6. *des Piperonals*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5 <O_2>CH_2$, etwas grünliche, leicht gelbliche Nadeln oder Blättchen aus A., F. 88°. — 7. *des p-Toluyaldehyds*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbgrünliche, glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen aus A., F. 122°. — 8. *des Vanillins*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5(OH) \cdot O \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus A., F. 122°.

II. *Phenylbenzylhydrazone* 1. *des Benzaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5$, gelbliche Nadeln aus A., F. 110°. — 2. *des Anisaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, kaum gelbliche Nadeln aus A., F. 130,5°. — 3. *des Cuminols*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$, weiße Nadeln mit gelblichem Schimmer, F. 88,5°. — 4. *des Zimtaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, wl. in sd. A., ll. in h. Bzl.; citronengelbes Pulver aus A. + Bzl., F. 167—168°. — 5. *des Salicylaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, leicht gelbliche, glänzende Nadeln, F. 116,5°. — 6. *des Piperonals*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5 <O_2>CH_2$, leicht gelbliche, glänzende Nadeln, F. 124°. — 7. *des p-Toluyaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weiße, seideglänzende Nadeln, F. 123—124°.

III. *Phenyl- β -naphthylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot (C_{10}H_7)N \cdot NH_2$, B. nach E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 190. 174) durch Reduktion des entsprechenden Nitrosamins von STREIFF (LIEBIGS Ann. 209. 159) mit Zink + Essigsäure. — *Phenyl- β -naphthylhydrazon* 1. *des Benzaldehyds*, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_5$, gelbliche Nadeln aus A., F. 92—93°. — 2. *des Anisaldehyds*, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, leicht gefärbte, prismenförmige Nadeln aus A., F. 116—117°. — 3. *des Cuminols*, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$, weiße Nadeln aus A., F. 118°. — 4. *des Zimtaldehyds*, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, hellgelbe, nadelförmige Kristalle aus Bzl. + A., F. 156°. — 5. *des p-Toluyaldehyds*, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)N \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbe, nadelförmige Kristalle aus A., F. 154°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 32—41. 6/7. Turin. Organ.-chem. Lab. des Polytechnikums.) CZENSZNY.

L. Vecchiotti, *Untersuchungen über Hydrazone*. Vf. untersucht das Auftreten von *Chromoisomerie* bei den verschiedenen *Nitrohydrazone*n. Nach ihm entspricht der roten Form die malenoide I., der gelben Form die fumaroide II. Formulierung (vgl. CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 20. II. 578; C. 1912. I. 649). Doch nicht von allen Nitrohydrazone n lassen sich beide Formen darstellen. Dieses

Fehlen der Chromoisomerie läßt sich in einigen Fällen nach den Anschauungen



CIUSAS (l. c.) restlos erklären, in anderen wieder nicht. Die erhaltenen Resultate werden in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nitrohydrazone	Beobachtete Formen u. Farben	
<i>o</i> -Nitrobenzalphenylhydrazin	rot	—
<i>m</i> -Nitrobenzalphenylhydrazin	orangerot	gelb?
<i>p</i> -Nitrobenzalphenylhydrazin	rot	gelb
<i>o</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -bromphenylhydrazin	rot	—
<i>m</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -bromphenylhydrazin	orangerot	gelb
<i>p</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -bromphenylhydrazin	rot	—
<i>o</i> -Nitrobenzal- <i>o,p</i> -dibromphenylhydrazin	} orangerot, F. 204 bis 206°	—
<i>m</i> -Nitrobenzal- <i>o,p</i> -dibromphenylhydrazin		—
<i>p</i> -Nitrobenzal- <i>o,p</i> -dibromphenylhydrazin	orangerot, F. 205°	gelb
<i>o</i> -Nitrobenzalmethylphenylhydrazin	lebhaft rot	—
<i>m</i> -Nitrobenzalmethylphenylhydrazin	rot	gelb
<i>p</i> -Nitrobenzalmethylphenylhydrazin	rot, F. 135°	gelb, F. 132°
<i>o</i> -Nitrobenzalbenzylphenylhydrazin	rot, F. 105—106°	gelb(?)
<i>m</i> -Nitrobenzalbenzylphenylhydrazin	—	gelb
<i>p</i> -Nitrobenzalbenzylphenylhydrazin	rot(?)	gelb, F. 130°
Benzal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	rot	orangerot gelb
<i>o</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	orangerot	orange gelb
<i>m</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	orangerot	gelb
<i>p</i> -Nitrobenzal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	ziegelrot	orange gelb
Cinnamal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	dunkelrot, F. 194°	orange gelb, F. 193°
<i>p</i> -Dimethylaminobenzal- <i>p</i> -nitrophenylhydrazin	} cantharidengrün, F. 186°(m. 1/2 C ₆ H ₅)	lebhaft rot
<i>p</i> -Nitrophenylhydrazon des Benzophenons		—
<i>p</i> -Nitrophenylhydrazon des Acetophenons	—	orange gelb.

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 75—76. 27/7. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

A. D. Gibbs und D. S. Pratt, *Über den wechselseitigen Einfluß der Hydroxyl- und Carboxylgruppe, sowie einiger zu diesen in Beziehung stehenden Gruppen in der ortho-Stellung.* (Eine Studie über die Absorptionsspektren von Phenol, *o*-Kresol, *o*-Oxybenzylalkohol, Salicylsäure, Salicylsäuremethylester, den Methyläther des Salicylsäuremethylesters, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylmethyläther, Benzylchlorid und Benzoesäuremethylester.) Wenn die Stärke der Carboxylsäuren hauptsächlich von der Reaktivität der >C=O-Gruppe abhängt, so müßte es nach Ansicht der Vff. möglich sein, spektroskopisch einige analoge SS., die ein ultraviolettes Absorptionsband geben, zu vergleichen. Nach BALY und SCHÄFER (Journ. Chem. Soc. London 93. 1814; C. 1909. I. 169) wird die Affinität der CO-Gruppe in den Carboxylsäuren durch die Natur des benachbarten C-Atoms, sowie die Eigenschaften des O-Atoms der (OH)-Gruppe bedingt. Demnach wäre zu erwarten, daß diese Einflüsse die relative Stellung und die Dauer der ultravioletten Absorptionsbanden ändern würden. Die außerordentlich große Differenz zwischen den Ver-

seifungsverhältnissen von Salicylsäuremethylester und seinem Natriumsalz (6,63 und 0,161) ist bedingt durch die verringerte Aktivität der CO-Gruppe, welche in diesem Falle von einer Änderung des Kräftegleichgewichts zwischen dieser Gruppe u. der (OH)-Gruppe in der ortho-Stellung begleitet ist. Die Analogien zwischen Salicylsäuremethylester und Acetessigester sind auf Grund neuerer Arbeiten (vergl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3053; C. 1910. II. 1882) eingehend auseinandergesetzt. Salicylsäuremethylester verhält sich in Ggw. von Alkali sehr verschieden von den anderen beschriebenen Phenolverbb.

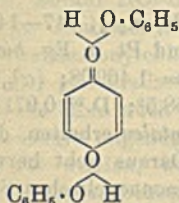
Phenol, o-Kresol, Salicylsäure u. o-Oxybenzylalkohol zeigen in Ggw. von Alkali eine Verringerung der Dauer des charakteristischen Absorptionsbandes, während Acetessigester bei Abwesenheit von Alkali kein Absorptionsband gibt, wird mit steigender Alkalikonzentration ein Absorptionsband von steigender Dauer gebildet. Salicylsäuremethylester wird bei steigenden Alkalimengen das Band gegen Rot verschoben. Die Wrkg. des Alkalis reduziert die phenolartigen Eigenschaften, ja kann dieselben sogar praktisch aufheben. Dies ist der Fall bei Phenol, o-Kresol, o-Oxybenzylalkohol und salicylsaurem Na. Der primäre Effekt des Alkalis auf Salicylsäure beruht in der B. des Na-Salzes und wird in dem Absorptionsspektrum durch eine Verschiebung des Bandes gegen die kürzeren Wellenlängen, einer Stellung näher dem charakteristischen Phenolband ausgedrückt. Es ist augenscheinlich, daß die CO-Gruppe in dem basischen, salicylsauren Na nicht die Wrkg. des Natriumsalzes des Salicylsäuremethylesters hat. Die freien Affinitäten des Natriumsalzes des Salicylsäuremethylesters sind so gebunden, daß die Verb. eher einem Äther als einem Ester ähnelt. Salicylsäure bietet keine dem Acetessigester analoge Eigenschaften, obwohl die Absorptionsspektren der freien Säure und des Esters identisch sind. Wird Methyl in den Salicylsäuremethylester an Stelle von Na eingeführt unter B. des *Methyläthers* des *Salicylsäuremethylesters*, so wird das Absorptionsband gegen die kürzeren Wellenlängen verschoben, und die Dauer wird verringert. Die verringerte Aktivität kann nicht dem Phenolteil des Moleküls zugeschrieben werden, denn das Absorptionsspektrum des Phenols ändert sich nicht in dieser Weise beim Übergang in Anisol, sondern es muß die Verringerung der Verminderung des Einflusses auf die CO-Gruppe zugeschrieben werden. Die Stärke der Salicylsäure wird durch die Umwandlung der (OH)-Gruppe in die Methoxylgruppe verringert. Die Absorptionsbanden dieser Verb. werden nicht durch Übergang in den Methylester geändert. Die Stärke der S. wird beeinflusst durch irgend eine benachbarte Gruppe, die die Potentialaktivität der CO-Gruppe der S. beeinflusst. Die Absorptionsspektren der Salicylsäure, des Methyläthers derselben und der Benzoesäure beweisen, daß die Stärke dieser SS. in genannter Reihenfolge anzuordnen ist, diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit den Affinitätskonstanten derselben. Die Verseifungskonstanten liegen nicht in der gleichen Reihenfolge wie die Affinitätskonstanten, wie aus den dem Original beigegebenen Tabellen folgt. Zum Vergleich sind Verb. studiert, bei denen die CO-Gruppe durch CH₃ ersetzt ist. In bezug auf die Resultate der Absorptionsspektren der genannten Verb. muß auf die zahlreichen Tabellen und Kurven des Originals verwiesen werden. (The Philippine Journ. of Science **8**. A. 33—47. Februar. Manila. P. S. Lab. of org. Chem. Bureau of Science.)

STEINHORST.

Arthur William Crossley und Sydney Smith, *Derivate des o-Xylols*. Teil IV. *Synthese des 4,5-Dibrom-3-o-xylenols*. Das aus 4,5-Dibrom-o-xylo synthetisierte 4,5-Dibrom-3-o-xylenol ist mit dem Dibromxylenol aus Dimethyldihydroresorcin (Journ. Chem. Soc. London **83**. 127; C. 1903. I. 448) identisch, womit dessen Konstitution erwiesen ist. — *4,5-Dibrom-3-nitro-o-xylo*, aus 10 g 4,5-Dibrom-o-xylo, F. 87—88°, bei 1-stdg. Erhitzen mit 25 ccm eines Gemisches von 3 Vol. rauchender

HNO_3 und 1 Vol. Eg., Krystalle aus A., F. 143—144°. — 4,5-Dibrom-3-o-xylydin, aus 5 g 4,5-Dibrom-3-nitro-o-xylyl bei 4-stdg. Erhitzen mit 15 g Fe und 50 g Eg., Krystalle aus A., F. 103°. — 4,5-Dibrom-3-o-xylenol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{OBr}_2$, aus 5 g 4,5-Dibrom-3-o-xylydin, in 75 ccm 40%ig. H_2SO_4 bei 50—60° diazotiert, beim Erhitzen mit 125 ccm 40%ig. H_2SO_4 bis fast zum Kp. der Lsg., Nadeln aus wss. A., F. 97°, ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Ä., k. wss. KOH, unl. in Na_2CO_3 . — Acetylderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus dem Dibromxylenol beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid, hexagonale Prismen aus PAe., F. 78°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., l. in A. — Benzoylderivat, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$, Rhomben aus A., F. 153°, ll. in Chlf., w. Aceton, l. in Essigester, Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 103. 989—92. Juni. London 17, Bloomsbury Square. Pharmac. Soc. Research Labb.) FRANZ.

D. S. Pratt und H. D. Gibbs, *Die Absorptionsspektren von Phenochinon, 2,5-Dianilidochinon, 2,5-Dianilidochinonanil und 2,5-Dianilidochinondianil (Azophenin)*. GIBBS (The Philippine Journ. of Science 3. A. 364; C. 1909. II. 1092) ist beim Studium der Verb., welche die rote Farbe des Phenols hervorrufen, zu der Ansicht gekommen, daß die Färbung durch die Oxydation zum Chinon und nachherige Kondensation zum Phenochinon hervorgerufen wird. Aus den Unterss. des Absorptionsspektrums des Phenochinons folgt, daß die Isorropesis desselben von der des Chinons verschieden ist. Der Unterschied scheint durch den Verlust der freien Affinitäten der beiden CO-Gruppen bedingt zu sein, und dürfte der Verb. demnach nebensteh. Oxoniumstruktur zukommen. Das Absorptionsband des Chinons kommt bei dem 2,5-Dianilidochinon, 2,5-Dianilidochinonanil und dem Azophenin voll zum Ausdruck. Beim Azophenin ruft die Isorropesis zwischen den beiden ungesättigten N-Atomen in der para-Stellung den gleichen Effekt hervor wie bei den CO-Gruppen. In bezug auf die Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 51 bis 56. Febr. Manila. P. I. Lab. of Organ. Chem. Bureau of Science.) STEINHORST.



H. D. Gibbs, R. R. Williams und A. S. Galajikian, *Salicylsäuremethylester*. Teil IV. *Die Verseifung von Salicylsäuremethylester, Benzoessäuremethylester und des Methyläthers des Salicylsäuremethylesters*. (Teil III., The Philippine Journ. of Science 7. A. 79; C. 1912. II. 2084.) Die Resultate der Unters. über die Verseifung einiger schwer löslicher Ester mit NaOH, bezw. reinem W. in homogenen, bezw. nicht homogenen Lsgg., sowie die mathematischen Betrachtungen darüber sind von den Vff. wie folgt zusammengefaßt. CO_2 entsteht in geringen Mengen bei der alkal. nicht aber bei der sauren Verseifung des Salicylsäuremethylesters, und zwar bei Zimmertemp. Der Betrag ist ein so geringer, daß der Wert bei der Berechnung vernachlässigt werden kann. Die Konstante für die hydrolytische Dissoziation vom Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters ist 0,001. Die Löslichkeiten von Benzoessäuremethylester und dem Methyläther des Salicylsäuremethylesters in W. sind bei 30° 0,01568, bezw. 0,0371. Die Löslichkeit von Salicylsäuremethylester in W. ist bei 30° 0,005 u. bei 100° 0,0117. Die Berechnung der Verseifungskonstante ist aus dem Original zu ersehen. Die Verseifung von Benzoessäuremethylester u. Salicylsäuremethylester ist auch des Vergleiches wegen mit Na_2CO_3 ausgeführt. Die Hydrolyse von Salicylsäuremethylester ist bei 30 und 100° bestimmt worden, und zwar durch Messung der Leitfähigkeit. In bezug auf die Apparatur u. Anordnung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 1—30. Febr. Manila. P. I. Lab. of Organ. Chem. Bureau of Science.) STEINHORST.

F. W. Semmler und Felix Risse, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Reduktionsversuche in der Sesquiterpenreihe.)* Das aus Eudesmol über das Eudesmoldihydrochlorid hergestellte *Eudesmen*, $C_{15}H_{24}$ (vgl. S. 503), hatte folgende Eigenschaften: $Kp_{.7}$ 122—124°; $D_{.20}$ 0,9196; $n_D = 1,50874$; $[\alpha]_D = +54^{\circ} 6'$. Zur Reduktion wurde *Eudesmen* in Eg. gel. und bei Ggw. von Platinmohr unter Einleiten von reinem H 24 Stdn. geschüttelt. Wenn man das Platin unter reinem Eg. aufhebt und gegen das Eindringen von Luft schützt, so kann man mit derselben Platinmenge mehrere Reduktionen ausführen. Das reduzierte Prod. erwies sich als *Tetrahydroeudesmen*, $C_{15}H_{28}$, $Kp_{.7.5}$ 122—122,5°; $D_{.20}$ 0,8893; $n_D = 1,48278$; $[\alpha]_D = +10^{\circ} 12'$. Bei der Reduktion von *Eudesmol* mit H u. Pt in Ä. entsteht *Dihydroeudesmol*, $C_{15}H_{28}$ (vgl. S. 503); reduziert man dagegen das sorgfältig gereinigte *Eudesmol*, $Kp_{.7}$ 146—149°; F. 84°, in Eg.-Lsg. mit Pt und H, so bildet sich ein *KW-stoff* $C_{15}H_{28}$, $Kp_{.5.5}$ 117°; $D_{.20}$ 0,8896; $n_D = 1,48425$; $[\alpha]_D = +11^{\circ} 48'$, der mit *Tetrahydroeudesmen* identisch zu sein scheint. Durch Ozonisation des Eudesmens wurde festgestellt, daß das *Eudesmen* mit *Selinen*, trotz der ähnlichen physikalischen Konstanten, nicht identisch ist, da es andere Oxydationsprodd. liefert. Eine Fraktion $Kp_{.7}$ 180—200°, $D_{.20}$ 1,081; $n_D = 1,49429$; $[\alpha]_D = +13^{\circ}$, gab ein schon beim Umkrystallisieren sich zers. Semicarbazon.

Ein sorgfältig gereinigtes *Guajol*, F. 91°, gab nach eintägigem Behandeln mit H und Pt *Tetrahydroguajen*, $C_{15}H_{28}$, Kp_7 118—119°; $D_{.20}$ 0,8806; $n_D = 1,47840$; $[\alpha]_D = +10^{\circ} 36'$.

Reduktion bei den Santalolen. A. *Santalol (tricyclisch)*, $Kp_{.4.5}$ 147—148°; $D_{.20}$ 0,9745; $n_D = 1,50552$; $[\alpha]_D = +0^{\circ} 36'$, lieferte mit H und Pt in Eg. *bicyclisches Tetrahydrosantalen*, $Kp_{.9}$ 115—116°; $D_{.20}$ 0,8655; $n_D = 1,46908$; $[\alpha]_D = +5^{\circ} 36'$. — B. Aus dem *bicyclischen Santalol*, $Kp_{.8}$ 153—158,5°; $D_{.20}$ 0,97174; $n_D = 1,51357$; $[\alpha]_D = -41^{\circ} 47'$, wurde ebenfalls *Tetrahydrosantalen* erhalten, dem ein *Hexahydrosantalen* in geringer Menge beigemischt war. Daraus geht hervor, daß das hochsd. bicyclische Santalol, $Kp_{.8}$ 153—158,5°, etwas monocyclisches Santalol, $C_{15}H_{24}O$, enthalten hatte. Das Gemenge der KW-stoffe zeigte $Kp_{.10}$ 119°; $D_{.20}$ 0,8550; $n_D = 1,46612$; $[\alpha]_D = +2^{\circ} 48'$. Ferner wurde aus dem *bicyclischen β -Santalol* nach der Reduktion ein gesättigter *bicyclischer Alkohol*, $C_{15}H_{28}O$, erhalten, $Kp_{.10}$ 155—160°; $D_{.20}$ 0,9380; $n_D = 1,48471$; $[\alpha]_D = +4^{\circ} 24'$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2303—8. 26/7. [3/7.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochschule.)

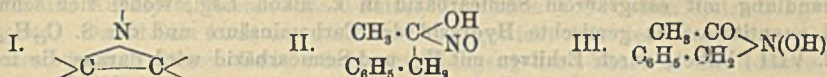
ALEFELD.

Peter Pooth, *Zur Chemie der Harze und Kopale*. Vf. berichtet in einer für die Praxis geeigneten Form über die Ergebnisse der unter Leitung von TSCHIRCH im Pharm. Inst. zu Bern ausgeführten Arbeiten von RACKWITZ, ENGEL, WILLNER, KAHAN und MACHENBAUM (Arch. der Pharm. 245. 415; 246. 293; 248. 265. 433; 250. 6. 13; C. 1907. II. 1911; 1908. II. 250; 1910. II. 159. 1296. 1297; 1912. I. 654. 655). (Farbenzeitung 18. 2280—81. 19/7. 2321—22. 26/7. 2369—70. 2/8.)

DÜSTERBERGH.

A. Angeli, *Noch zwei Worte an Prof. L. Balbiano*. Vf. wehrt sich gegen die Behauptungen BALBIANOs (vgl. S. 508), daß die *Angeli-Riminische Rk.* nicht geeignet sei zur Erkennung der *Aldehyde*. Das von BALBIANO analysierte Prod. mit einem Gehalt von 27,6% Cu kann nach Vf. sehr wohl ein Gemisch der Cu-Salze der *Acetylhydroxamsäure* und der *Benzhydroxamsäure* sein, da ein Gemisch beider, sowohl der Substanzen, wie der Cu-Salze, die von BALBIANO für seine Prodd. angegebenen Eigenschaften besitzt. Mit der von BALBIANO für das Auftreten von *Acetylbenzhydroxamsäure* gegebene Erklärung ist Vf. ebenfalls nicht einverstanden, besonders erklärt er das Auftreten eines Ringes (I.) für sehr wenig glaubhaft. Nach des Vf. Meinung hat sich die Rk. folgendermaßen abgespielt: Durch Anlagerung von HNO an das Carbonyl bildet sich die Verb. (II.), welche weiterhin

eine der BECKMANNschen analoge Umlagerung erleidet (III.); zur Bekräftigung dieser Ansicht werden einige analoge Rkk. herangezogen. Schließlich wird die Behauptung

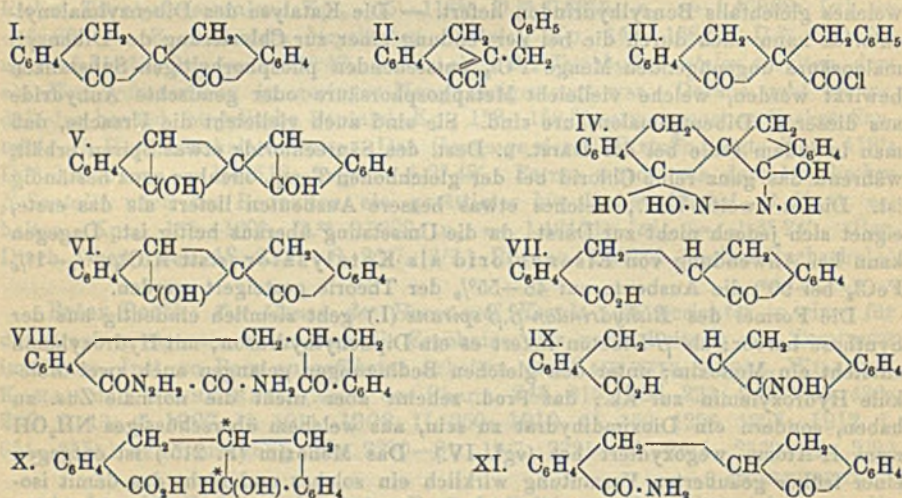


über nicht genügend präziserte Bedingungen der Alkalinität zurückgewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 851—54. 15/6.) CZENSNY.

Hermann Leuchs und **Johannes Wutke**, *Über Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Spirane und über asymmetrische Umlagerung.* (Über Spirane III., II. vgl. S. 771.) Die *Darst. des Bis- α -hydrindon- β , β -spirans* (I.) durch Salzsäureabspaltung aus Dibenzylmalonylchlorid mit AlCl_3 als Katalysator verläuft unter B. von Nebenprod. In reichlichen Mengen entstehen als solche β -Benzyl- α -chlorinden, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}$ (II.), etwa zu 19% der Theorie, und β -Benzylhydrindon, das zweite wohl in noch größerer Menge, aber teilweise sich harzig kondensierend. Wahrscheinlich erfolgt die B. der beiden Stoffe derart, daß das einfache Salzsäureabspaltungsprod. des Dibenzylmalonylchlorids bei Ggw. von AlCl_3 u. bei der hohen Temp. mit HCl reagiert und ein Ketochlorid (III.) liefert; das dabei entstehende W. wird die Gruppe $\cdot\text{COCl}$ des Ketochlorids verseifen, welche dann sofort als CO_2 abgespalten wird, worauf HCl -Abgabe erfolgt. Das W. kann auch Keton (III.) verseifen, wobei in ähnlicher Weise Benzylhydrindon entstehen muß, oder kann dies mit Dibenzylmalonylchlorid tun und es so in Dibenzylessigsäurechlorid überführen, welches gleichfalls Benzylhydrindon liefert. — Die Katalyse des Dibenzylmalonylchlorids kann auch durch die bei Verwendung einer zur Chlorierung der Dibenzylmalonsäure ungenügenden Menge PCl_5 entstehenden phosphorhaltigen Substanzen bewirkt werden, welche vielleicht Metaphosphorsäure oder gemischte Anhydride aus dieser u. Dibenzylmalonsäure sind. Sie sind auch vielleicht die Ursache, daß man in jedem Falle bei der Darst. u. Dest. des Säurechlorids etwas Spiran erhält, während das ganz reine Chlorid bei der gleich hohen Temp. offenbar ganz beständig ist. Dieses zweite Verf., welches etwas bessere Ausbeuten liefert als das erste, eignet sich jedoch nicht zur Darst., da die Umsetzung überaus heftig ist. Dagegen kann bei Anwendung von Eisenchlorid als Katalysator (statt AlCl_3 ; $\frac{3}{4}$ —1% FeCl_3 bei 90°) die Ausbeute auf 48—55% der Theorie gesteigert werden.

Die Formel des *Bishydrindon- β , β -spirans* (I.) geht ziemlich eindeutig aus der Synthese hervor; als β -Diketon liefert es ein Diphenylhydrazon; mit Hydroxylamin entsteht ein Monoxim; unter den gleichen Bedingungen gelangen auch zwei Moleküle Hydroxylamin zur Rk.; das Prod. scheint aber nicht die normale Zus. zu haben, sondern ein Dioximidhydrat zu sein, aus welchem überschüssiges NH_2OH zwei H-Atome wegoxydiert hat (vgl. IV.). Das Monoxim (F. 215°) ist entgegen einer früher geäußerten Vermutung wirklich ein solches und nicht das damit isomere Amid, denn es gelang, das Monoxim durch BECKMANNsche Umlagerung in ein solches Amid umzuwandeln, welches ein α -Hydrindondihydrocarbostyryl- β , γ -spiran oder -isocarbostyrylspiran sein kann. Eine Tautomerie des Bishydrindonspirans im Sinne der Formeln V. oder VI. erscheint ausgeschlossen, da das Spiran zwar ein unbeständiges Dibromid bildet, dieses jedoch auch bei höherer Temp. nicht HBr abspaltet. Ebensovienig findet sich beim Monoxim eine Neigung zur Isoxazolbildung. Die β -Stellung der Carbonylgruppen mit dazwischen befindlichem quartären C gibt Anlaß, daß an dieser Stelle mit Alkali leicht und glatt eine Aufspaltung bewirkt wird, welche zu dem Salz einer Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ führt. Dieser muß die Konstitution VII. zukommen, eine Ringöffnung unter B. einer β -Ketosäure mit Carboxyl am mittleren quartären C ist weniger wahrscheinlich, da die S. beim

Erhitzen nicht CO_2 verliert, vielmehr unter Wasserabspaltung Spiran zurückbildet. Diese ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit des Carboxyls bekundet sich auch bei der Behandlung mit essigsäurem Semicarbazid in k. alkoh. Lsg., wobei sich schnell und quantitativ das gemischte Hydrazid der Carbaminsäure und der S. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (vgl. VIII.) bildet; durch Erhitzen mit Eg. und Semicarbazid wird daraus die freie S. zurückgewonnen, so daß das Carbonyl auch dann nicht reagiert. Mit Hydroxylamin bildet die S. eine Oximsäure (IX.), was ein weiterer Grund gegen die Formel einer β -Ketosäure ist, da diese mit NH_2OH ein isoxazolartiges Anhydrid geben müßte. Die Ketosäure kann reduziert werden, wobei sich ein neues asymmetrisches C-Atom bildet, so daß die erhaltene Oxysäure (X.) ein Gemisch zweier Racemformen darstellt. Die Oxysäure zeigt keine Neigung zur B. eines Anhydrids, welches ein ε -Lacton sein würde. Die Ketosäure kann in ein Säurechlorid verwandelt werden; dieses spaltet leicht HCl ab und gibt Bishydrindonspiran zurück, ein Übergang, welcher bei der S. erst bei viel höherer Temp. stattfindet. — Das Spiran hatte mit alkoh. NH_3 bei $105-130^\circ$ zwei Stoffe geliefert, den einen von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}$, den anderen von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, welche letzterer durch k. konz. HCl in den ersteren übergeführt werden kann. Aus dem Chlorid der Ketosäure entsteht nun mit trockenem NH_3 ein mit der Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ identisches Amid, so daß die Formel dieser Verb. bewiesen erscheint (vgl. XI.). Auffallend ist, daß das Amid durch konz. HCl in der Kälte nicht verseift, sondern in ein Anhydrid verwandelt wird, welches kaum etwas anderes sein kann als das entsprechende Nitril; dieses liefert bei der Verseifung nicht die S. selbst, sondern ihr spiranartiges Anhydrid.



Der leichte Übergang des Ketosäurechlorids in das Bishydrindonspiran sollte die Möglichkeit bieten, diese molekülasymm. Verb. in optisch-aktiver Form darzustellen. Dies gelingt durch die Krystallisation des Brucinsalzes der S. aus Aceton. Unter milden Bedingungen — Acetonlsg. u. $0-20^\circ$ Temp. — lassen sich aus dem ausgeschiedenen Teil und dem Rest 100% dl-Säure in 100% d-Säure verwandeln. Dem Vorgang geben die Vff. folgende Deutung: Das asymm. C-Atom der Ketosäure trägt H und ist mit der Ketogruppe verbunden; es ist also die Möglichkeit zur Enolisierung gegeben; auf diesem Wege würde sich eine Autoracemisation leicht erklären lassen. Eine solche Möglichkeit kann aus theoretischen Gründen nicht eintreten. Da das Salz der d-Säure auskristallisiert, kann nur das in Lsg.

bleibende Salz der l-Säure enolisiert werden. Das Enol wird aber weiter nur zu d-Säuresalz ketisiert werden, denn im vorhandenen Gleichgewicht wird dieses stets durch das Auskrystallisieren des d-Salzes zugunsten von dessen Entstehung verschoben. Das d-Salz kann nie bis zum Gleichgewicht mit dem Enol angereichert werden, denn in diesem Falle würde ein Übergang der l-Säure in die d-Säure unmöglich sein. Es kann also zu keiner Zeit nach Beginn der Krystallisation ein Gemenge gleicher Teile d- und l-Salz in der Lsg. vorhanden sein. Es handelt sich also um eine *asymm. Umlagerung*, da aus der Enolsäure als einer Verb. ohne *asymm. C-Atom* ausschließlich die eine optisch-aktive S. entsteht, oder, wie man den Vorgang auch bezeichnen könnte, um eine vollständige *asymm. Synthese*. Die Folge dieser Anschauungen ist, daß die optisch-aktive S. auf dem Weg über das Enol allmählich ihre Aktivität verlieren muß. Das ist in der Tat der Fall: die d-Ketosäure verliert in Chlf.-Lsg. ihre Aktivität in mehreren Wochen vollständig, viel schneller in neutraler oder alkal., wss. Lsg. Diese geringe Beständigkeit ist der Grund, warum es nicht gelang, auf dem Weg über das Säurechlorid zum aktiven Bishydrindonspiran zu gelangen; möglicherweise ist der Grund aber der, daß die Abspaltung von HCl selbst unter Racemisation verläuft, oder aber, daß die theoretischen Voraussetzungen für die Aktivität des Spirans nicht zutreffen.

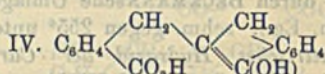
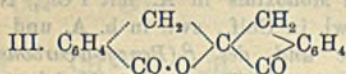
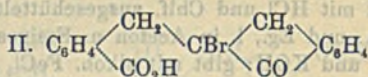
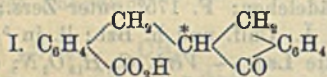
Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Bromid des Bishydrindonspirans*; entsteht mit Br in Chlf.; bromfarbige Prismen; riechen nach Brom und geben dieses beim Erhitzen ab. — *Dioximidhydrat des Bishydrindonspirans*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (IV.); findet sich im Filtrat von der Herst. des Monoxims und wird mit HCl und Chlf. ausgeschüttelt; feine Nadelchen; F. 175° unter Zers.; ll. in A. und Eg., l. in Aceton u. Essigester, wl. in Ä., Chlf. und h. Bzl.; ll. in $\frac{5}{1}$ -n. HCl und KOH; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine violette Lsg. — *Verb. $C_{17}H_{15}O_2N$* ; entsteht durch BECKMANNsche Umlagerung des Monoxims in Ä. mit PCl_5 ; Nadeln (aus h. Eg.); schm. gegen 255° unter Zers.; wl. in Chlf., swl. in h. A. und Ä. — *Symmetrisches Hydrazid der Carbaminsäure und des β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons*, $C_{18}H_{17}O_2N$ (VIII.); swl. Polyeder (aus 20 Thn. h. Eg.); Nadeln (aus h. W.); schm. gegen 245° unter Zers.; swl. in h. A. und Aceton; unl. in Alkali und verd. SS. — *Oxim des β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons*, $C_{17}H_{15}O_3N$; findet sich in der Mutterlauge von der Herst. des Dioximidhydrats des Bishydrindonspirans; domatische Prismen (aus 15 Thn. 80% ig. A.); schm. gegen 189° unter Zers.; ll. in Eg. und Aceton, zll. in Ä., wl. in Chlf. und Bzl. — *Oxysäure $C_{17}H_{16}O_5$ (X.)*; aus β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindon mit Na-Amalgam; fast farblose, amorphe M.; sintert von 80° an, schäumt bei 120° und ist gegen 140° geschmolzen; ll. außer in PAe. und Lg.; unl. in W. — *Amid des β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons*, $C_{17}H_{15}O_2N$ (XI.); aus der S. über das Chlorid mit äth. Ammoniak; massive Prismen (aus verd. A.); schm. bei 124 – 128° unter Entw. von Wasserdampf u. NH_3 ; ll. in Eg.; zll. in Chlf., Aceton und Bzl.; geht beim Umkrystallisieren aus verd. A. in die krystallwasserhaltige Form, prismatische Säulen vom F. 124 – 128° , über, welche identisch ist mit dem früher aus Bishydrindonspiran und alkoh. NH_3 erhaltenen Nebenprod.; die Angabe, daß es beim Schmelzen in das Anhydrid $C_{17}H_{13}O_2N$ übergeht, trifft nicht zu.

Brucinsalz des δ - β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons, $C_{40}H_{40}O_7N_2 + H_2O$; massive Krystalle (aus Aceton) vom Schmelzbereich 180 – 183° ; ll. in Chlf. und h. A., zll. in h. Bzl., wl. in Essigester, swl. in Ä. und h. W. — Drehung des δ - β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons bei 20° in 3% ig. Lsg. in Chlf. $+64^\circ$; Drehung in Bzl. etwa 10% höher. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2420–35. 26/7. [14/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Hermann Leuchs, *Die stereochemische Behandlung der Keto-Enolfrage.* (Über

Spirane IV.) Die Ketone reagieren leicht und glatt mit Brom oder Chlor, wenn dem Carbonyl benachbarter Kohlenstoff Wasserstoffatome trägt. Nach LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 85. 30; C. 1904. I. 787) findet dabei zunächst ein Übergang der Ketone in Enole, dann eine Anlagerung von Brom an die so entstehende Doppelbindung und schließlich Abspaltung von HBr statt. Auf Grund dieser Voraussetzungen hat K. H. MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1536) ein quantitatives Bestimmungsverf. von Enolen in einem alleotropen Gemisch von Keton- und Enolform ausgearbeitet, welches auf dem verschiedenen Verhalten beider gegen Brom beruht. Die Darst. des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons, dessen Konstitutionsbeweis im vorbergehenden Referat wiedergegeben ist, liefert die Möglichkeit, diese theoretischen Voraussetzungen experimentell zu prüfen. — In der Formel desselben (vgl. I.) läßt sich H leicht durch Br ersetzen. Die *d,l*-Ketosäure liefert hierbei in Chlf. in kurzer Zeit eine bromierte Ketosäure, deren Formel kaum eine andere sein kann, als II. Denn die S. enthält das Br in leicht abspaltbarer Form, also nicht in aromatischer Bindung, u. weiter in solcher Stellung zum Carboxyl, daß sich dieses damit leicht unter Lactonbildung umsetzen kann. Nach der wahrscheinlichen Formel der bromierten S. mußte die HBr-Abgabe ein δ -Lacton geliefert haben, welches zugleich ein Spiran, das *Dihydroisocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran* (III.) vorstellt. Die Bromierung der inaktiven Ketosäure läßt sich nach dem LAPWORTH-K. H. MEYERSchen Schema leicht erklären; für die Übertragung der Rk. auf die optisch-aktive Form ergeben sich jedoch gewisse Folgerungen, welche vom Vf. experimentell geprüft werden.



Das asymmetrische C-Atom der Ketosäure muß dasjenige sein, welches bei der Enolisierung beteiligt ist, da von den dem Carbonyl benachbarten nur dieses H trägt. Mit der Enolisierung (IV.) verschwindet aber jede Asymmetrie des Moleküls und bei der Anlagerung von Br und Abspaltung von HBr, wobei ein neues asymmetrisches C-Atom entsteht, bezw. das alte zurückgebildet wird, muß deshalb ein optisch-inaktives Prod. entstehen. Der Vers. hat gegen diese Erwartungen entschieden. Bei der Bromierung der optisch-aktiven Ketosäure in verd. Chlf. zeigte das Reaktionsprod. in Bzl. gelöst, eine spezifische Drehung von etwa $+6,5^\circ$, welche nicht etwa von unveränderter aktiver Ketosäure herrührte, da sie konstant blieb und nicht den für diese S. charakteristischen Abfall beim Stehen zeigte. Die Aktivität konnte erhöht werden, dadurch, daß die reichlich entstandene inaktive bromierte S. durch Krystallisation aus Bzl. entfernt wurde. Es gelang zwar auch so nicht, die drehende S. als solche rein zu isolieren; ihr Vorliegen geht aber einwandfrei aus dem Verhalten des Rückstandes gegen Sodalsg. hervor. Durch diese wird die S. in ein neutrales Prod. übergeführt, während sich gleichzeitig die abgelesene Rechtsdrehung von $+0,40^\circ$ in eine Linksdrehung von $-0,11^\circ$ verwandelte. Dabei wurde von der Sodalsg. HBr aufgenommen. Diese Änderung der chemischen Natur und parallel damit die Umkehrung der optischen Drehung war mit dem Übergang des *d-2-Brom-2-(benzyl-*o*-carbonsäure)-1-hydrindons* (II.) in das *l-Dihydroisocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran* (III.) zu erklären. Es gelang in der Tat, letztere Verb. in reiner Form zu isolieren. Das aktive Spiran unterscheidet sich von der *dl*-Form durch den höheren F., durch eine andere Ausbildung der Krystalle und durch die starke optische Aktivität. Letztere wurde durch das Erhitzen oder

längeres Stehen in Lösungsmitteln nicht vermindert oder zum Verschwinden gebracht. Dieses Verhalten spricht dafür, daß in ihr die enolisierbare Gruppe: $\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ nicht mehr vorhanden ist, und ist für die angenommene Konstitution beweisend. — Das 1-Dihydroisocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran dürfte die *erste optisch-aktive Substanz* sein, bei welcher das *Spirankohlenstoffatom zugleich die Rolle des asymmetrischen* spielt. Da schon bei Gleichheit der beiden Ringe Aktivität zu erwarten wäre, so liegt hier eine verstärkte Asymmetrie vor. Ein besonderer Einfluß auf die Größe der Drehung, zu deren Erhöhung auch die von VAN'T HOFF festgestellte Wrkg. der Ringbildung beitragen sollte, ist jedoch nicht zu erkennen.

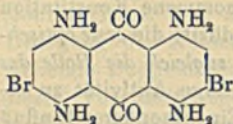
Aus den Verss. geht also hervor, daß, entgegen K. H. MEYER, die Bromierung von Ketonen durchaus nicht immer u. ausschließlich über die Enolformen erfolgt. Auch der bei der geringen Menge der entstehenden optisch-aktiven bromierten Ketosäure verbleibende inaktive Rest braucht keineswegs auf dem Wege über das Enol bromiert worden zu sein, da zwar das Enol inaktives Prod. liefern muß, das aktive Keton dies aber auch tun kann. Der Vf. ist indessen der Ansicht, daß die Bromierung hier doch überwiegend über das Enol geht. Noch eher wird dies bei leicht enolisierbaren Verbb. der Fall sein. Aber auch bei diesen dürfte die Neigung zur Umlagerung eine für die Substitution durchaus nicht störende Rolle spielen insofern, als im Vorstadium der Enolisierung der Ketosauerstoff schon eine gewisse Anziehung auf das benachbarte H-Atom ausüben u. damit dessen Lockerung bewirken muß, so daß es aus dem Molekül losgelöst werden kann. Die tatsächlich vorhandene und bewiesene Möglichkeit der Substitution ist also nicht zu vernachlässigen.

β -Brom- β -(benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindon, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}$ (II.); einseitig zugespitzte Prismen (aus 20 Tln. h. Bzl.); schm. gegen 154° unter Abspaltung von HBr und Übergang in das Lacton; sll. in A. u. Aceton, ll. in Eg., zll. in Chlf. u. Ä.; wird am Licht oberflächlich gelb; die alkoh. Lsg. gibt mit AgNO_3 , AgBr ; geht mit NH_3 oder mit Soda über in *Dihydroisocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3$ (III.); Nadeln oder gestreifte Prismen (aus h. A.); Nadeln, welche sich in rechtwinklige Tafeln umwandeln (aus Eg.); F. 153 — 154° ; sll. in Aceton, h. Bzl. und Eg., zll. in Chlf., wl. in Ä. u. W.; l. in h. Alkali. — Die *aktive Verb.* wird aus der mit Brcin erhältlichen aktiven bromierten Ketosäure dargestellt; sie bildet leichte Nadeln (aus h. Eg.) vom F. 175 — 176° ; ll. in Chlf. und Aceton, wl. in h. A. und Ä.; die gesättigte benzolische Lsg. hat $[\alpha]_D^{20} = -65,3^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2435—42. 26/7. [14/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

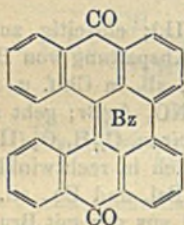
Alois Zinke, *Über die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon*. Bei der Einw. von sd. Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-2,5-dinitraminoanthrachinon werden nach SCHOLL u. KRIEGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4686; C. 1905. I. 370) die Nitraminogruppen zunächst durch Azoxydimethylanilingroupen $-\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ersetzt; das so entstandene Prod. tauscht beim Erhitzen über 200° oder Kochen mit Nitrobenzol die Azoxydimethylanilinreste unter der reduzierenden Wirkung der Methyle, die dabei in Formaldehyd übergehen, gegen Aminogruppen aus u. liefert 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,8-diaminoanthrachinon. Vf. hat gefunden, daß die Einw. von sd. Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon nach 2 Stdn. noch nicht beendet ist; das nach $4\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen ausgeschiedene Rohprodukt enthält Dimethylanilinreste, wahrscheinlich in Form von Azodimethylanilingroupen $-\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Zweifellos spielen in der Rk. Reduktionsvorgänge eine Rolle, denn durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rohprod. läßt sich 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraaminoanthrachinon isolieren, entstanden aus 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-diaminoanthrachinon.

Experimentelles. Das Ammoniumsalz des 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitro-

aminoanthrachinon wird mit der 10-fachen Menge Dimethylanilin $4\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, wobei zunächst NO_2 , nach $1-1\frac{1}{2}$ Stdn. NH_3 entweicht. Die Zus. des dunkelblauen, in kugeligen Aggregaten krystallisierenden Reaktionsprod. (fast unl. in tiefsd. Mitteln, zwl. in sd. Anilin und Chinolin mit blauer Farbe) liegt dann in der Mitte zwischen den Werten für 2,6-Dibrom-4,8-diamino-1,5-bis-azoxydimethylanilin u. 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraaminoanthrachinon. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus sd. Anilin und Chinolin läßt sich 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraaminoanthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$ (Formel nebenstehend) isolieren; Nadeln oder Rhomboeder von blauem Strich u. dunkelbronzeglänzender Oberfläche, schm. nicht bis 360° ; die gelbbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei Zusatz von W. sukzessive rot, violett u. blau u. scheidet schließlich das freie Amin wieder aus. (Monatshefte f. Chemie 34. 1007—10. 22/7. [24/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.



B. Scholl, *Bemerkungen über meso-Benz- und meso-Naphthodianthron*. Die Verküppbarkeit des meso-Benzdianthrone (Helianthrone) durch alkal. Natriumhydro-sulfit läßt erkennen, daß es von anthrachinoider Natur ist, entsprechend nebenstehender Formel. Dem Einwand von MEYER, BONDY und ECKERT (Monatshefte f. Chemie 33. 1447; C. 1913. I. 1028), daß dem meso-Benzdianthron die für Benzanthrone sonst typische Fluorescenz der schwefelsauren Lsg. abgeht, läßt sich hauptsächlich entgegenhalten, daß der ein-, bezw. angegliederte Bz-Kern im meso-



Benzdianthron u. Benzanthron ganz verschiedene Bindungsverhältnisse aufweist, indem er im ersten Falle eine, im zweiten Falle aber zwei Doppelbindungen enthält, in Benzanthron also einen geringeren Sättigungsgrad aufweist als im meso-Benzdianthron. Diese Verschiedenheit ist groß genug, um das verschiedene optische Verhalten der schwefelsauren Lsgg. zu erklären. — Daß meso-Naphthodianthron in schwefelsaurer Lsg. wieder Fluorescenz aufweist, dürfte mit der Eingliederung eines weiteren Kernes und der dadurch bedingten engeren Gruppierung der Atome zu begründen sein. — Die Darst. von meso-Naphthodianthron aus Helianthron bietet bei Verwendung von frischem AlCl_3 keine Schwierigkeiten. (Monatshefte f. Chemie 34. 973—75. 22/7. [24/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

E. Rimini und T. Jona, *Neue Derivate des Artemisins und des Santonins*. Mitteilung IIa. (I. Mitteilung s. C. 1913. I. 1773; vgl. dazu auch BARGELLINI, Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 443; C. 1913. I. 1883; WIENHAUS und OETTINGEN, WEDEKIND u. BENIER, CUSMANO, s. S. 50, sowie ASAHINA, s. S. 157.) In Fortsetzung ihrer bisherigen Studien haben Vff. durch *katalytische Hydrierung des Artemisins* ein α - und ein β -Tetrahydroartemisin erhalten, welche beide den Keton- und Lactoncharakter des Ausgangsmaterials bewahrt haben. Dagegen sind sie zum Unterschied von dem linksdrehenden Artemisin beide rechtsdrehend. Von den entsprechenden freien Oxysäuren ist die β -Verb. die beständigere, die α -Säure geht leicht unter Wasserabspaltung in das entsprechende Lacton über, ist infolgedessen nicht in reinem Zustande zu erhalten. Wird das Artemisinnoxim auf analoge Weise reduziert, so entsteht neben NH_2 α -Tetrahydroartemisin. Aus dem Auftreten eines Tetrahydroderivates auf die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen im Molekül des Artemisins u. Santonins zu schließen, halten Vff. für unangebracht, da bei derartigen Hydrierungen auch Ringsprengungen nicht ausgeschlossen sind (vgl. dazu auch CUSMANO, s. S. 50 u. 966).

Experimenteller Teil. α -Tetrahydroartemisin, $C_{15}H_{22}O_4$, entsteht neben viel weniger (ca. $\frac{1}{3}$) des β -Isomeren beim 24-stdg. Einleiten eines H_2 -Stromes bei gewöhnlicher Temp. in die mit kolloidalem Palladium (nach PAAL und AMBERGER) versetzte alkoh. Lsg. von Artemisin. Man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl., das α -Derivat ist das weniger l. Glänzende Blättchen aus Bzl., F. 192 bis 193°; gibt in Mischung mit Artemisin starke Schmelzpunktsdepression. Ist im Gegensatz zu Artemisin permanganatbeständig. $[\alpha]_D^{25} = +49,60^\circ$ (in 2,671%ig. alkoh. Lsg.). Der Wert für Artemisin unter analogen Bedingungen beträgt dagegen: $[\alpha]_D^{25} = -84,93^\circ$ (in 2,637%ig. alkoh. Lsg.). — β -Tetrahydroartemisin, $C_{15}H_{22}O_4$, sehr viel leichter l. als das α -Derivat in Bzl.; glänzende Krystalle aus Bzl., F. 165—167°; l. in A., permanganatbeständig; $[\alpha]_D^{25} = +65,15^\circ$ (in 2,670%ig. Lsg.). — Semicarbazon des α -Tetrahydroartemisins, $C_{15}H_{22}O_3 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, B. bei 1-stdg. Kochen von α -Tetrahydroartemisin mit Semicarbazid in A., weiße Krystalle aus A.; wl. in Bzl. u. A.; zers. sich bei 245° unter lebhafter Gasentw. — Semicarbazon des β -Tetrahydroartemisins, $C_{15}H_{22}O_3 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, glänzende Krystalle, Zers.-Punkt 257—258° unter lebhafter Gasentw.; wl. in A. — Oxim des α -Tetrahydroartemisins, $C_{15}H_{22}O_3 : N \cdot OH$, Krystalle aus A., zers. sich bei 248° unter Gasentw. — Oxim des β -Tetrahydroartemisins, $C_{15}H_{22}O_3 : N \cdot OH$, Krystalle, zers. sich bei 242° unter lebhafter Gasentw.

Hydrierung des Artemisinoxims in Methylalkohol in Ggw. von kolloidalem Pd liefert neben NH_3 nur α -Tetrahydroartemisin. — α -Tetrahydroartemisinsäure, B. aus einer Lsg. von α -Tetrahydroartemisin in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge durch überschüssige $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 unter starker Kühlung und sofortiger Extraktion mit Chlf. Durch rasches Verdampfen der Chlf.-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. erhält man die S.; l. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl.; erweicht bei ca. 55° unter Wasserabspaltung und zers. sich bei 118° unter lebhafter Gasentw. Zers. sich leicht freiwillig unter Rückbildung von α -Tetrahydroartemisin und ist infolgedessen nur schwierig rein zu erhalten. Das Na-Salz krystallisiert aus W. in glänzenden Nadeln. — β -Tetrahydroartemisinsäure, $C_{15}H_{22}O_3 \cdot CO_2H$, B. analog wie das α -Isomere; viel stabiler als dieses, das Chlf. läßt sich abdestillieren, ohne Zers. befürchten zu müssen; glänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. bei raschem Erhitzen 218—220° unter Zers.; l. in W. u. A., wl. in Chlf., unl. in Ä. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 28—32. 6/7. Pavia. Chem.-pharm. und Toxikol. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

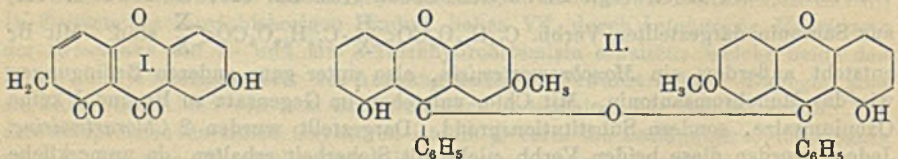
E. Rimini und T. Jona, *Einwirkung der Halogene auf Artemisin*. Mit Brom u. Jod gibt Artemisin analoge Prodd. wie Santonin, wenn man unter bestimmten Bedingungen und in Ggw. der entsprechenden Wasserstoffsäuren arbeitet. Unter diesen Bedingungen treten 2 Mol. Artemisin mit 2 Halogenatomen und 1 Mol. Halogenwasserstoffsäure zu Additionsprodd. zusammen, welche analog den von WEDEKIND und KOCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 429; C. 1905. I. 747) aus Santonin dargestellten Verbb. $C_{14}H_{18}O_3CO < \frac{H}{X} \cdot C_{14}H_{18}O_3CO < \frac{X}{X}$ sind. Mit Br entsteht außerdem ein *Monobromartemisin*, also unter ganz anderen Bedingungen wie das Monobromsantonin. Mit Chlor entstehen im Gegensatz zu Br und J keine Oxoniumsalze, sondern Substitutionsprodd. Dargestellt wurden 2 *Chlorartemisine*. Jedoch wurden diese beiden Verbb. nicht mit Sicherheit erhalten, da unmerkliche Veränderungen in den Bedingungen genügen, um andere Prodd. oder untrennbare Gemische solcher zu gewinnen.

Experimenteller Teil. *Dibromidbromhydrat des Artemisins*, $C_{30}H_{37}O_8Br_3$, B. durch Zufügen von HBr und Br enthaltendem Eg. zur Eg.-Lsg. des Artemisins. Man muß die sich abscheidenden Krystalle rasch abfiltrieren, da sie sich sonst alsbald unter Rückbildung von Artemisin zers.; viel unstabiler als das analoge Santonin-

derivat; rote, glänzende, mkr. Krystalle, zers. sich bei 94° unter lebhafter Gasentw.; sll. in A., fast unl. in Ä., in Bzl. und W.; mit verd. KOH, auch schon mit W. wird Artemisin zurückgebildet. — *Monobromartemisin*, $C_{15}H_{17}O_4Br$, B. durch Eintropfenlassen von Br gel. in Eg. in eine HBr enthaltende Eg.-Lsg. von Artemisin. Man läßt stehen, bis sich die anfangs abgeschiedenen Krystalle des obigen Additionsprod. wieder gel. haben, und gießt dann in W. Gelbe Flocken; unl. in W.; sll. in A.; wird bei ca. 70° rot und zers. sich bei 95° unter Gasentw.; ist im Gegensatz zum Dibromidbromhydrat beständig. — *Dijodidjodhydrat des Artemisins*, $C_{30}H_{37}O_8J_3$, B. aus Artemisin, HJ und J in Eg.; braune Krystalle; beständig in Berührung mit der Mutterlauge; F. $118-119^{\circ}$ unter Zers.; verändert sich an der Luft und im Vakuum, aber weniger rasch als das analoge Santoninderivat; l. in A.; bei Berührung mit W. wird Artemisin zurückgebildet. — *Chlorartemisine*. Verb. $C_{15}H_{13}O_3Cl_3$ (?). B. wurde nur einmal erhalten beim Einleiten eines trockenen Cl-Stromes in die Chlf.-Lsg. des Artemisins. Glänzende Nadeln aus A.; Zers.-Punkt 212° unter lebhafter Gasentw. Diese Verb. wäre als Analogon der von KLEIN aus Santonin erhaltenen Verb. $C_{15}H_{16}Cl_2O$ aufzufassen. — Beim Einleiten bei 20° unter Rühren nur bis zur vollständig klaren Lsg. wurde eine glasige M. erhalten, die beim Umkrystallisieren aus A. + Bzl. ein krystallinisches Pulver von der Zus. $C_{15}H_{20}O_4Cl_2$ lieferte, das sich bei 133° unter Gasentw. zersetzte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 71-74. 6/7. Pavia. Chem.-pharm. u. Toxikol. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

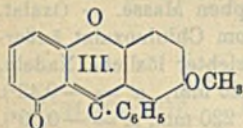
Ernst Zerner und Carl v. Löti, *Zur Kenntnis des Euxanthons*. Die Farbe des Euxanthons u. seiner gefärbten Derivate wird auf o-chinoide Struktur zurückgeführt, doch sind in allen Fällen der Alkylierung und Acylierung nur die normalen, benzoiden Prodd. erhalten worden. Auch mit Organomagnesiumverb. reagiert Euxanthon in seiner normalen Form; es entsteht *Dioxyphenylxanthidrol*, identisch mit dem Entmethylierungsprod. des Dimethoxyphenylxanthidrols (v. BAEYER, DIEHL, AICHELIN, LIEBIGS Ann. 372. 148; C. 1910. I. 1522). — Eine zweite Umlagerungsmöglichkeit des Euxanthons unter B. einer reaktionsfähigen Methylengruppe entsprechend der Formel I. ließ sich nicht nachweisen; in alkal. Lsg. erfolgt mit Benzaldehyd weder bei Zimmertemp., noch bei 50° Kondensation, und Amylnitrit gibt auch in Eg.-Salzsäure weder ein Oxim, noch ein Isonitrosoderivat. — Die durch Einw. von Organomagnesiumverb. auf Euxanthon entstehenden Verb. spalten spontan intramolekular W. ab unter B. farbiger, chinoider Prodd. Das vakuumtrockene Prod. aus dem gelben 7-Methyläther des Euxanthons und Phenylmagnesiumbromid entspricht einem Körper, der auf 2 Mol. $1 H_2O$ verloren hat, und besitzt in Anbetracht seiner geringen Farbe vermutlich die oxydartige Konstitution II.; durch Erhitzen gelangt man zu einer tiefblauen Substanz, die



auf 1 Mol. $1 H_2O$ abgespalten hat, zweifellos ein o-Chinoid von etwa der Struktur III. darstellt, jedoch annähernd das 4-fache Mol.-Gew. hat. Der weiße Euxanthon-1-methyläther gibt mit C_6H_5MgBr das normale, farblose, krystallisierte Carbinol, das keine Tendenz zur intramolekularen Wasserabspaltung zeigt. — Auch bei der Reduktion liefern das unmethylierte Euxanthon und der 7-Methyläther gefärbte Prodd., die durch Wasserabspaltung aus dem ursprünglichen Reaktionsprod. ent-

standen sind und im lufttrockenen Zustand etwa die Zus. 2 Mol. — 1 H₂O haben; dagegen entstehen aus dem Dimethyl- und dem 1-Monomethyläther die normalen, farblosen Reduktionsprodd.

Experimenteller Teil. *Dioxyphenylxanthhydrol*, C₁₉H₁₃O₃, aus Euxanthon in viel Bzl. mit C₆H₆MgBr bei 5—6-stdg. Kochen, dann Zers. mit verd. Essigsäure; Ausbeute 100% des Ausgangsmaterials. Hellgrünes, nicht krystallisierbares Pulver, färbt sich beim Erhitzen über Grün blauschwarz, F. ca. 260° (Block MACQU.); blau l. in Bzl. (sehr verd. Lsgg. sind gelbgrün), Aceton, Pyridin, Ä. etc., unl. in PAe. L. in KOH mit rasch vergänglicher, grüner Farbe, wird aus der dauernd gelben Lsg. durch verd. SS. flockig gefällt; die Lsg. zeigt dabei die erst bei sehr starker Verd. verschwindende, violettrote Farbe der Xanthyliumsalze. — C₁₉H₁₃O₃·HCl, aus der Lsg. des Dioxyphenylxanthhydrols in Bzl. mit HCl-Gas; krystallinischer, grüner Nd. mit blauvioletttem Stich. — *7-Methoxy-1-oxyphenylxanthhydrol* entsteht aus Euxanthon-7-methyläther in ganz analoger Weise wie der methylfreie Körper; aus der äth. oder benzolischen Lsg. fällt durch PAe. die Verb. C₄₀H₃₀O₇ = II.; amorph hellgrün, sl. in organ. Mitteln außer Lg., färbt sich beim Erwärmen über Grün u. Lichtblau dunkelblau; Lsgg. der Verb. sind in der Kälte hellblau und färben sich beim Erwärmen dunkel. — Trocknet man bei 90°, so entsteht unter weiterer Polymerisation (Mol.-Gew. gef. 1152) die dunkelblaue, o-chinoide Verb. (C₃₀H₁₄O₃)_x = III.



1-Methoxy-7-oxyphenylxanthhydrol, C₃₀H₁₆O₄, aus dem weißen Euxanthonmethyläther u. C₆H₆MgBr; farblose, rhombische Tafeln (aus Bzl.), F. 179° unter Zers.; l. in

konz. H₂SO₄ mit tieferer Farbe, die erst bei sehr starker Verd. mit W. verschwindet. — *Dioxyphenylxanthhydrol*. Das nahezu farblose, amorphe Prod. der Einw. von CH₃MgJ auf Euxanthon in Bzl. (Ausbeute 66% des Ausgangsmaterials) hat, aus Bzl. mit PAe. gefällt, die Zus. C₂₆H₂₂O₇, entsprechend einer Abspaltung von 1 H₂O aus 2 Mol.; hält anscheinend 1 Mol. Krystallbenzol fest, sintert unter Dunkel-färbung bei 83°, F. 136° unter Zers. zu dunkelgrüner Fl. Tiefrot l. in konz. H₂SO₄, ebenso, nur schwerer, in konz. HCl; die Färbung verschwindet erst bei sehr starker Verd. Konz. HNO₃ löst zunächst rot, dann sofort grün, beim Verd. gelb. Die Lsg. in Eg. ist in der Kälte hellgelb und wird beim Erwärmen hellviolettrot mit grüner Fluoreszenz; bei allmählichem Wasserzusatz schlägt die Farbe in Weinrot um, wird erst intensiver und verschwindet schließlich. Aus der hellgelben Lsg. in KOH wird die Substanz, die auch in w., verd. Na₂CO₃ l. ist, durch SS. gefällt; ll. in k., organ. Mitteln, unl. in PAe.; die alkoh.-wss. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine grüne Färbung. — Die äth. Lsg. des Carbinols gibt mit HCl-Gas das Hydrochlorid, C₁₄H₁₀O₃·HCl; dunkelrote Krystalle mit blauem Reflex, sintert bei 193°, F. 195 bis 197° unter Zers. zu dunkelroter Fl.

Bei der Reduktion von 7-Methyleuxanthon mit Natriumamalgam erhält man einen schmutzig grauvioletten Nd. einer Verb., die durch Wasserabspaltung aus der CH(OH)-Gruppe des primär gebildeten Reduktionsprod. mit dem benachbarten freien OH entstanden ist. — Reduktion des Euxanthondimethyläthers mit Natriumamalgam in sd. 50%ig. A. (1/2 Stde.) ergibt das *Hydrol* C₁₆H₁₄O₄; weiße Nadeln (aus h. A. mit W.), F. 74—76°, ll. in organischen Mitteln außer Ä. und PAe.; gibt mit Mineralsäuren u. Eg. eine blutrote Färbung. — Bei der analog in wss.-alkoh. Lsg. durchgeführten Reduktion des weißen Euxanthon-1-methyläthers wurde ein unscharf schm. Gemisch von unreduziertem u. reduziertem, farblosem Prod. erhalten. (Monatshefte f. Chemie 34. 981—94. 22/7. [24/4.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

M. Pfannl † und E. Wölfel, *Über Isochinicin, ein dem Chinicin analoges Umwandlungsprodukt aus Isoconchinin*. (Vgl. PFANNL, Monatshefte f. Chemie 32. 241;

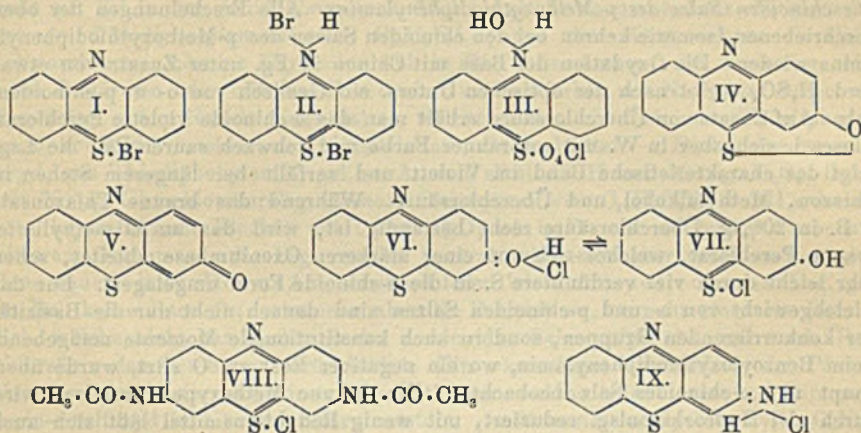
C. 1911. II. 150.) Beim Erhitzen von *Conchinin* mit $\frac{1}{25}$ -n. H_2SO_4 entsteht kein Chinicin, sondern ausschließlich *Isoconchinin*. Isoconchinin liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 nach der PASTEURSchen Methode ein rotbraunes, öliges, gut krystallisierende Salze bildendes Prod., für das der Name „*Isochinicin*“ eingeführt wird.

Experimenteller Teil. 2-stdg. Erhitzen von *Conchinindisulfat* auf 140–150° ergibt *Chinicin*; dickes, rotbraunes Öl, erstarrt nach längerer Zeit zu einer gelbrotten, amorphen M. Oxalat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 9H_2O$, lange Nadeln, $[\alpha]_D = +10,0^\circ$ (2%ige wss. Lsg., $l = 200$ mm, $\alpha = +0,40^\circ$), bezw. $[\alpha]_D = +18,49^\circ$ (2%ige Lsg. in Chlf.-A., $l = 200$ mm, $\alpha = +0,74^\circ$). — Zur Darst. von *Isoconchinin* erhitzt man *Conchininsulfat* mit $\frac{1}{25}$ -n. H_2SO_4 2 Stdn. auf 100° (auf 1 g Sulfat 5 cem S.) und trennt vom unverändert gebliebenen *Conchinin* durch fraktionierte Krystallisation der Jodhydrate. Diese läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn man zur alkoh. Basenlsg. nur wenig mehr als jene Menge HJ fügt, welche zur Neutralisation des durchschnittlich unverändert bleibenden *Conchinins* nötig ist; es fällt dann fast reines *Conchininjodhydrat* aus. *Isoconchinindisulfat* + $2H_2O$, $[\alpha]_D = +10^\circ$; *Isoconchinin*, F. 141,5°. — Durch 2-stdg. Erhitzen von *Isoconchinindisulfat* auf 135–145° entsteht *Isochinicin* in 80% Ausbeute; rötlichbraunes, dickes Öl, erstarrt im Vakuum nach längerer Zeit zu einer amorphen Masse. — Oxalat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$; rein weiße, lange, spitze, vom Chininoxalat äußerlich nicht unterscheidbare, aber in W. und A. bedeutend leichter lösliche Nadeln, $[\alpha]_D = -9,79^\circ$ (0,5130 g Substanz in 25,7 cem W., $l = 220$ mm, $\alpha = -0,43^\circ$). *Isochinicinsulfat*, $[\alpha]_D = -8,7^\circ$ (0,5907 g in 29 cem W., $l = 220$ mm, $\alpha = -0,39^\circ$). — Aus W. krystallisiertes *Chinicin*oxalat ist schwach gelblich. — *Isoconchinin* reagiert mit Phenylhydrazin in wss. Essigsäure bei 60–70° nicht. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf *Isochinicin* zeigt das Reaktionsgemisch bald eine intensive Verfärbung nach Rot. Ein krystallisierbares Reaktionsprod. ließ sich nicht isolieren, doch sprechen verschiedene Gründe dafür, daß ein Hydrazon entstanden ist. (Monatshefte f. Chemie 34. 963–72. 22/7. [24/4.*]) HÖHN.

Rudolf Pummerer und Sebastian Gaßner, *Über die Desmotropie o- und p-chinoider Salze in der Thiazinreihe*. Hinsichtlich der Konstitution der Oxazine, Pyronine und besonders Thiazine sind die Ansichten noch sehr geteilt. Die Vff. haben sich der Thiazinreihe zugewandt, zunächst die einfachsten Phenazthioniumsalze chemisch und optisch untersucht und dann die *Salze aus Phenazthion (IV), Thiazon (V.)* nach NIETZKI und *Methoxythiodiphenylamin* studiert.

I. Die einfachsten Phenazthioniumsalze. Das grüne Eisenchloriddoppelsalz des Phenazthioniumchlorids (KEHRMANN, VESELÝ, LIEBIGS Ann. 322. 34; C. 1902. II. 222) ist merichinoid, seine grünlichorange Farbe ist nicht für die Phenazthioniumsalze charakteristisch, sondern nur für die merichinoiden Salze. Aus Thiodiphenylamin und Br in alkoh. Lsg. erhielten die Vff. nicht olivgrünes Phenazthioniumbromid (I.), sondern ein kernbromiertes Gemisch. Das unzersetzte primäre Reaktionsprod. wird bei -15° erhalten, wobei keine Spur HBr auftritt. Es ist durch Addition eines Mol. Brom entstanden, läßt sich zum Ausgangsmaterial reduzieren und entspricht der Formel II. Das dem *Thiodiphenylamin* dibromid entsprechende Dichlorid ist kaum zu fassen, das Dijodid dagegen ziemlich beständig. Die Phenazthioniumbase tritt also auch zweiseitig auf. Neben dem bereits beschriebenen grünen (Mono)pikrat isolierten die Vff. das auch bereits beobachtete, unbeständige Zwischenprod., welches sich als braunes Pikrat von derselben Zus. erwies. In gekühltem Nitrobenzol kann man vorübergehend eine grüne, bezw. braune Lsg. erhalten; sehr rasch stellt sich ein Gleichgewicht der beiden Formen ein, das von der Verdünnung u. von der Temp. abhängig ist. Die beiden Salze dürften holochinoid sein, das grüne ein Polymeres des braunen, da es nur bei tiefer Temp.

u. in ziemlich konz. Lsg. existiert. — Wasserlösliche, einsäurige Phenazthioniumsalze stellen die Vf. nach BARNETT und SMILES (Journ. Chem. Soc. London 97. 186; C. 1910. I. 1602) aus dem Sulfoxyd des Thiodiphenylamins dar, z. B. das braunrote Perchlorat (III.). Lösungsfarbe und Eigenschaften des Perchlorats sind denen des Dibromids äußerst ähnlich. Alle beschriebenen Phenazthioniumsalze zeigen im grünen Teil des Spektrums noch in sehr verd. schwach salzsaurer Lsg. eine schmale, scharf begrenzte, charakteristische Absorptionsbande.



II. Die Desmotropie der o- und p-chinoiden Salze des Thiazons. Das Phenazthion von KEHRMANN (vgl. IV.) sollte als Phenolbetain auch das Spektrum der o-chinoiden Phenazthioniumsalze zeigen; seine Absorption ist aber viel weniger intensiv. Ferner reagiert es momentan mit C_6H_5MgBr im Gegensatz zum Isorosindon. Klarer erweist sich noch seine p-chinoide Konstitution bei der Salzbildung. In Benzollsg. mit äth. HCl versetzt, liefert es zwar ein violettes Salz, welches sich in verd. HCl mit blauroter Farbe u. dem charakteristischen Band der o-chinoiden Salze löst, das hier nach Orange verschoben ist. Das primäre Prod. der Einw. von HCl entsteht hingegen mit starker wss. HCl; man erhält eine braunrote Lsg., welche sich im Lauf eines Tages violett färbt und allmählich dasselbe violette Salz ausscheidet, welches in Bzl. sofort entsteht. Die braunrote Lsg. hat ein viel schwächeres Band im Orange, ein äußerst intensives dagegen im sichtbaren Violett. Die Vf. konnten beweisen, daß das braunrote, primäre, p-chinoide Salz sich in monomolekularer Rk. umlagert, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, der in 31%ig. HCl zugunsten des violetten, o-chinoiden Salzes liegt (VI. und VII.). Durch Titration einer Anfangs- und Endlsg. mit Titantrichlorid ließ sich feststellen, daß der Oxydationswert durch die Umlagerung keine Veränderung erleidet, daß also beide Salze holochinoid sind. Colorimetrische Vers. erbrachten den Beweis, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung wie die Einstellung des schließlichen Gleichgewichts von der Konzentration des gelösten Thiazons unabhängig ist, wonach Polymerie ausgeschlossen war. — Die Isomeren zeigen folgende chemische Unterschiede: Mit KJ-Lsg. gibt die braune Lsg. eine fast quantitative Fällung eines graubraunen Jodids, die violette Lsg. kaum eine Fällung; aus der braunen Lsg. fällt viel W. hydrolytisch Thiazon aus, in der violetten tritt keine Fällung ein, das Band des Oxyphenazthioniumchlorids bleibt erhalten; durch Hydrochinon wird in der braunen Lsg. etwa ein Drittel der Substanz reduziert, der Rest in violettes Salz umgelagert; die violette Lsg. erleidet kaum eine Veränderung. Während also das braune Chlorid in HCl so ll. ist, daß seine Isolierung nicht

möglich war, ist es bei den Jodiden umgekehrt. Reduktionsmittel wirken nicht nur reduzierend auf p-chinoides Thiazonchlorhydrat, sondern auch isomerisierend zu violetterm Salz; das umlagernde Agens ist z. B. bei Reduktion mit SnCl_2 nicht SnCl_4 , sondern die Leukoverb., welche von p-chinoidem zu o-chinoidem Salz oxydiert wird. — Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit geschah mit Hilfe einer neuen physikalischen Methode unter Verwendung des registrierenden Mikrophotometers von P. P. KOCH (Ann. der Physik [4] 39. 705; C. 1913. I. 202). — Die chinoiden Salze des *p*-Methoxythiodiphenylamins. Alle Erscheinungen der oben beschriebenen Isomerie kehren bei den chinoiden Salzen des *p*-Methoxythiodiphenylamins wieder. Die Oxydation der Base mit Chinon in Eg. unter Zusatz von etwas verd. H_2SO_4 ergibt nach der optischen Unters. ein Gemisch von o- u. p-chinoidem Salz. Auf Zusatz von Überchlorsäure erhält man das o-chinoid violette Perchlorat. Dieses l. sich aber in W. mit rotbrauner Farbe und schwach saurer Rk., die Lsg. zeigt das charakteristische Band im Violett und zerfällt bei längerem Stehen in Thiazon, Methylalkohol und Überchlorsäure. Während das braune Thiazonsalz z. B. in 20%ig. Überchlorsäure recht beständig ist, wird das am O methylierte, braune Perchlorat, welches sich von einer stärkeren Oxoniumbase ableitet, schon sehr leicht durch viel verdünntere S. in die o-chinoid Form umgelagert. Für das Gleichgewicht von o- und p-chinoiden Salzen sind danach nicht nur die Basizität der konkurrierenden Gruppen, sondern auch konstitutionelle Momente maßgebend. Beim Benzoyloxythiodiphenylamin, wo ein negativer Rest am O sitzt, wurde überhaupt nur o-chinoides Salz beobachtet. Die braune Methoxyperchloratlg. wird durch viel Hydrochinonlg. reduziert, mit wenig Reduktionsmittel läßt sich auch hier nebenher die Umlagerung in die violette Form beobachten. Die mit etwas S. vorher umgelagerte violette Lsg. ist gegen Hydrochinon beständig. Mit wenig Nitrobenzol gibt das violette Perchlorat eine tief violette Lsg., welche bei starker Verdünnung in Braun umschlägt; colorimetrisch ließ sich aber nachweisen, daß die Mischlgg. beim Verdünnen in der Durchsicht Nuance und Farbtiefe nicht ändern, also dem Verdünnungsgesetz exakt gehorchen.

III. Die Konstitution der stickstoffsubstituierten Verb. Das KEHRMANNsche *Diacetylthionin* (VIII.) ist sicher o-chinoid; es hat eine intensive Bande, aber nicht im Violett. Aus der freien Base ließ sich kein p-chinoides Salz erhalten. Deshalb dürfte auch das einfache *Acetaminophenazthioniumchlorid* o-chinoid gebaut sein. Dafür spricht auch seine relativ geringe Hydrolyse. Beim grünblauen Anilinophenazthioniumchlorid dagegen entzieht schon wenig Ä. der neutralen Lsg. fast die gesamte Base. Der Widerspruch, daß die Anilinoverb. schwächer basisch wäre als das Acetaminoderivat, löst sich dadurch, daß die Anilinoverb. als p-chinoides Salz vorliegt; sie zeigt auch starke Absorption im Violett. — Im Gegensatz zum Diacetylthionin weist das *Aminophenazthioniumchlorid* bei fast gleicher blauer Nuance starke Absorption im Violett auf. Es zeigt weitgehende Analogie mit dem p-chinoiden Thiazonchlorhydrat; die grüne Lsg. seines mehrsaurigen Salzes wird durch konz. HCl in rotbraunes, o-chinoides, mehrsauriges Salz umgelagert. Hydrochinon und SnCl_2 wirken in analoger Weise umlagernd wie beim Thiazonchlorhydrat. Das Aminophenazthioniumchlorid ist also nach BERTHSEN (LIEBIGS Ann. 230. 103) als *Thiazimchlorhydrat* (IX.) zu formulieren. Da konz. SS. auch o-chinoides Salz enthalten, wird die von KEHRMANN beobachtete Diazotierbarkeit in konz. H_2SO_4 selbstverständlich. Die B. der mehrsaurigen grünen Salze, die somit als p-chinoid zu betrachten sind und auch im Violett absorbieren, hat das Thiazimchlorhydrat mit dem *Lauthschen Violett* (*Thionin*) und auch dem *Methylenblau* gemein. Beim Thionin gelingt es, bei der Reduktion einen Bruchteil der Substanz in o-chinoides, orangefarbenes Salz umzulagern; die Hauptmenge wird reduziert. Bei der blaugrünen Lsg. von Methylenblau in konz. HCl waren dagegen

alle Umlagerungsverss. vergeblich. — Wie in der Sauerstoffreihe sind also die acetylierten Aminoverbb. auch nur o-chinoid. Während aber bei den einsäurigen Oxy- und Methoxysalzen Desmotropie o- und p-chinoider Verbb. zu beobachten ist, sind die einsäurigen Salze der in 3-Stellung aminierten Thiazinverbb., also auch das Methylenblau, nur p-chinoid.

Experimenteller Teil. *Thiodiphenylamindibromid*, $C_{12}H_6NBr_2S$ (II.); Krystallmehl aus braunen Prismen; geht mit schwefliger S. in Thiodiphenylamin über; geht mit KJ in das Jodid über; konz. HCl l. kalt bordeauxrot, konz. H_2SO_4 weinrot. — *Thiodiphenylamindijodid*, $C_{12}H_6NJ_2S$; aus den Komponenten in Chlf.; schwarzbraune, körnige Krystalle; unl. in W., ll. in Aceton; die Acetonlsg. wird beim Erwärmen oder mit NaOH reduziert und entfärbt; mit Na-Acetat liefert die Acetonlsg. grüne Nadeln eines Salzes, welches sich nicht mehr vom Thiodiphenylamin, sondern von einer wohl dimolekularen Base ableitet. — *Diphenylamin-o-sulfoxyd*; aus Thiodiphenylamin, gel. in A., mit alkohol. KOH und 30%ig. H_2O_2 ; liefert mit 70%ig. Überchlorsäurelsg. *Phenazthioniumperchlorat*, $C_{13}H_8O_4NCIS$ (III.); braunrote, krystallinische Flocken mit 1 Mol. H_2O ; wl. in W. mit rotbrauner Farbe und bitterem Geschmack; die Lsg. reagiert neutral, trübt sich aber rasch und reagiert dann sauer; konz. HCl u. Ameisensäure lösen leicht rotbraun; die wss. Lsg. gibt an Bzl. keine Base ab; setzt man aber Na-Formiat zu, so geht eine rote Base in Bzl., welche nicht das Spektrum der o-chinoiden Salze zeigt, aber mit verd. Überchlorsäure das Perchlorat zurückbildet. Ein wasserfreies *Diperchlorat des Phenazthioniums* ist in der olivgrünen Lsg. enthalten, welche beim Lösen von Diphenylamin-o-sulfoxyd in Überchlorsäure entsteht. — *Phenazthionumpikrat*, $C_{18}H_{10}O_7N_4S$; braunes; entsteht aus Thiodiphenylamin in A. mit Pikrinsäure und $FeCl_3$ in A. bei -10° ; braunes u. grünes Pikrat l. sich in organischen Lösungsmitteln mit brauner bis grünbrauner, in Ameisensäure mit rotoranger Farbe.

Thiazon; die Darst. nach KEHRMANN wird verbessert; es liefert mit 22%ig. HCl und $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lsg. p-chinoides Jodhydrat (vgl. VI.); graubraune, haarfeine, fächerförmig angeordnete Nadeln; ist im trockenen Zustande schwarzgrau; wird leicht hydrolysiert, dann kann mit Bzl. Thiazon extrahiert werden. — *Violettes (o-chinoides) Oxyphenazthioniumchlorid*, $C_{13}H_7ONS, HCl$ (VII.); langgestreckte, feine Nadeln; zll. in rauchender HCl mit blauvioletter Farbe; reichlich l. in A. u. Eg. mit roter, bezw. rotvioletter Farbe; wl. in k. Nitrobenzol; gibt im Vakuum HCl ab; die alkoh.-wss. Lösung liefert mit NaOH Thiazon. — *3-Methoxythiodiphenylamin*, $C_{13}H_{11}ONS$; man l. Thiazon mit A., wss. NaOH u. Hydrosulfit und versetzt bei 0° mit Dimethylsulfat; perlmutterglänzende Blättchen (aus Lg.); F. 163° ; sl. in Bzl., Aceton, Chlf. und Eg.; konz. H_2SO_4 l. blaurot unter Oxydation zu chinoidem Salz; beim Stehen wird die Lsg. grün, beim Aufgießen auf Eis braunrot und violett unter Übergang in das chinoide Sulfat. — *Methoxyphenazthioniumperchlorat*, $C_{13}H_{10}O_5NCIS$; aus Methoxythiodiphenylamin mit Aceton, 25%ig. H_2SO_4 u. Chinon in wss. Aceton mit 20%ig. Überchlorsäure; violette Nadeln; konz. H_2SO_4 löst rotviolett, nach längerem Stehen schmutzigrünbraun. — [*3-Benzoyloxy*]-thiodiphenylamin, $C_{19}H_{13}O_3NS$; entsteht beim Benzoylieren der Thiazonküpe nach SCHOTTENBAUMANN; Blättchen (aus h. Eg. + h. W.); F. $202-203^\circ$; sl. in Chlf., l. in Bzl. u. A.

6-Acetylaminothiazonacetimid, $C_{18}H_{13}O_3N_2S$; aus Diacetylleukothionin mit Bzl. und PbO_2 ; wl. rote Spieße, zers. sich über 250° allmählich; konz. H_2SO_4 l. blauviolett, verd. HCl und Essigsäure blaurot. — HCl-Salz, wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2310—27. 26/7. [1/7.] Chem. Lab. Akad. d. Wissensch. München.) Br. OCH.

Physiologische Chemie.

D. S. Pratt und J. I. del Rosario, *Philippinische Früchte, Zusammensetzung und Eigenschaften*. Vff. haben gesunde reife Früchte von 34 verschiedenen Pflanzen eingehend untersucht. Die essbaren Anteile werden sorgfältig von den wertlosen getrennt und die ersteren in einem Mörser zu einer einheitlichen M. zerrieben. Die Best. der gesamten festen Bestandteile erfolgt durch Trocknen zunächst auf dem Wasserbade und dann bis zum konstanten Gewicht bei 80°. Die festen Anteile werden durch wiederholte Extraktion mit warmem W. behandelt und so die

Namen	Durchschnittliches Gewicht in g	Essbare Anteile %	Samen	Haut	Gesamtes Festes	Unl. Festes	Protein	Asche		Zucker	
								Gesamt	Alkalinität als K ₂ CO ₃	Reduzierend	Rohrzucker (Reduktion)
Carabo mango	240	73	14	11	17,2	2,6	0,22	0,45	0,40	4,22	8,57
Carabo mango, grün a)	175	70	10	20	13,7	2,8	0,38	0,25	0,17	1,12	0,74
Pico mango	230	73	15	12	23,6	2,8	0,75	0,40	0,37	3,60	14,06
Palmtan mango	85	60	22	18	25,7	8,1	1,12	0,53	0,39	2,00	14,76
Chico	50	85	2	13	27,5	11,2	0,51	0,63	0,40	9,38	4,33
Jak	8,000	25	10	65	34,4	3,1	0,42	1,23	0,90	8,23	14,17
Casoy	88	90	6	4	14,0	2,5	0,71	0,37	0,24	10,28	0,12
Guayabano	650	69	8	23	22,6	3,4	0,38	0,35	0,65	10,80	7,65
Ates	240	52	6	42	25,0	3,1	1,12	0,97	0,85	15,77	0,22
Ates Camias	16	—	—	—	5,3	1,6	0,61	0,40	0,27	2,21	0,00
Bilimbi	33	—	—	—	9,4	2,6	0,84	0,51	0,33	2,64	0,00
Pineapple	800	50	—	50	13,8	2,1	0,44	0,36	0,32	3,36	5,74
Limoncito	0,8	80	20	—	19,2	1,9	1,40	1,05	0,84	4,90	0,00
Pomelo	930	61	5	34	12,3	2,6	0,66	0,63	0,44	2,56	6,26
Papaya, female	1,350	47	9	44	10,5	1,6	0,44	0,58	0,52	5,88	0,08
Papaya, hermaphrodite	900	63	7	30	10,4	1,5	0,50	0,51	0,42	5,82	0,07
Melone	770	75	10	15	5,2	0,8	0,24	0,52	0,36	2,39	0,37
Melone español	700	77	10	13	4,0	0,7	0,80	0,50	0,35	1,24	0,60
Watermelone	2,250	51	4	45	8,7	0,4	0,60	0,18	0,12	5,73	1,25
Mabolo	300	55	30	15	23,2	6,9	0,75	0,83	0,74	6,90	4,57
Duhat	4	75	25	—	19,2	3,5	0,81	0,70	0,67	12,70	0,00
Tamarinde, reif	—	50	50	—	82,2	8,8	3,00	3,16	2,80	40,20	0,91
Tamarinde, grün	15	100	—	—	85,0	10,1	1,41	4,21	3,90	0,00	0,06
Macapo	30	90	8	2	8,6	1,9	0,50	0,27	0,18	6,56	0,00
Mangosteen	100	31	2	67	19,8	1,9	0,50	0,23	0,20	4,20	12,62
Iba	1,5	—	—	—	11,1	1,2	0,94	0,57	0,35	4,16	0,63
Guava	45	83	—	17	24,2	16,0	1,38	0,71	0,56	3,34	3,99
Santol	85	70	5	25	20,3	6,4	0,86	0,98	0,49	3,08	1,72
Chico mamey	500	70	16	14	31,2	9,7	1,23	1,26	0,83	8,52	8,15
Datiles	1,5	80	—	20	24,6	8,4	1,98	0,80	0,67	8,05	5,17
Lanzonc	20	80	6	14	19,9	1,6	1,13	0,59	0,45	4,90	8,10
Durian b)	2,250	30	15	55	44,5	—	2,31	1,24	0,98	4,79	8,76
Catmon	62	38	—	62	8,1	3,8	0,25	0,30	0,25	2,35	0,08
Condol	900	90	—	10	5,0	2,0	0,69	0,40	0,26	2,09	0,26
Cirilmelas	20	50	23	27	13,0	4,3	0,63	0,27	0,19	8,08	6,14
Biguay	0,3	80	20	—	5,2	—	0,75	0,78	0,67	0,00	0,00

a) Stärke = 3,9%. — b) Stärke = 11,1%.

Namen	Zucker		Polarisation				Acidität			Zuckerverhältnis	
	Rohrzucker (Polarisation)	Gesamt als Invert	° V. Direkt	° V. Invert	° C. Temp.	Invert bei 87° C. ° V.	Als H ₂ SO ₄ (%)	Citronensäure	Maleinsäure		Weinsäure
Carabo mango	8,49	13,24	+ 3,0	-7,9	28	-3,3	0,14	0,18	—	—	95
Carabo mango, grün a)	1,10	1,90	- 1,2	-2,6	31	-1,4	3,75	4,90	—	—	1
Pico mango	14,52	18,40	+ 9,2	-9,2	32	-3,8	0,23	0,30	—	—	80
Palmtan mango	14,78	17,54	+12,2	-6,6	31	-1,6	0,25	0,32	—	—	70
Chico	4,37	13,94	+ 2,3	-3,3	29	+0,2	0,05	—	0,07	—	279
Jak	13,92	22,98	+12,0	-5,7	31	-1,4	0,13	—	0,19	—	176
Casoy	0,31	10,41	- 2,5	-2,9	30	-0,4	0,23	—	0,32	—	45
Guayabano	7,72	18,80	+ 4,6	-5,2	32	-0,8	0,74	—	1,04	—	25
Ates	0,31	16,00	- 3,8	-4,2	30	-0,3	0,15	—	0,21	—	107
Ates Camias	0,00	2,21	- 0,8	-0,8	28	-0,6	1,20	—	—	—	18
Bilimbi	0,00	2,64	- 1,5	-1,5	30	-1,1	0,24	—	—	—	11
Pineapple	5,82	9,41	+ 5,2	-2,2	31	-0,6	0,60	0,79	—	—	16
Limoncito	0,00	4,90	+ 1,6	+1,6	29	0,0	0,10	—	0,14	—	49
Pomelo	6,24	9,15	+ 5,4	-2,6	29	—	0,81	1,06	—	—	11
Papaya, female	0,05	5,97	- 0,6	-0,7	31	0,0	0,11	0,14	—	—	54
Papaya, hermaphrodite .	0,05	5,90	- 0,6	-0,7	31	0,0	0,12	0,15	—	—	49
Melone	0,37	3,31	- 0,3	-0,8	28	-1,0	0,08	0,11	—	—	31
Melone español	0,53	1,87	- 0,2	-0,9	29	-0,2	0,13	0,16	—	—	12
Watermelone	1,32	7,04	- 2,4	-4,1	28	-0,7	0,02	0,06	—	—	352
Mabolo	4,71	10,83	+ 2,0	-1,0	31	-0,6	0,11	—	0,16	—	99
Duhat	0,00	12,70	- 3,5	-3,4	28	-0,9	0,63	—	0,88	—	20
Tamarinde, reif	0,94	41,20	- 3,2	-4,4	31	+4,4	9,36	—	—	15,33	4
Tamarinde, grün	0,00	0,00	—	—	—	—	2,60	—	—	3,98	—
Macapo	0,00	6,56	- 2,1	-2,1	29	-0,8	0,17	0,15	—	—	38
Mangosteen	12,63	17,48	+11,6	-4,4	32	-1,4	0,37	0,49	—	—	47
Iba	0,78	4,82	- 1,4	-2,4	30	-0,6	1,30	—	1,84	—	4
Guava	3,63	7,54	+ 1,8	-2,8	32	-2,0	0,32	0,42	—	—	23
Santol	1,66	4,89	+ 0,8	-1,3	32	0,0	1,03	1,35	—	—	5
Chico mamey	8,00	17,10	+ 9,5	-0,8	28	-1,3	0,14	0,18	—	—	122
Datiles	5,34	13,49	+ 2,4	-4,4	31	-0,6	0,05	—	0,08	—	269
Lanzonc	8,01	13,42	+ 5,8	-4,4	31	-1,0	0,77	1,00	—	—	17
Durian b)	8,97	14,01	+12,8	+1,3	29	+6,3	0,13	0,19	—	—	100
Catmon	0,23	2,38	- 0,6	-0,9	30	0,0	1,08	—	1,52	—	2
Condol	0,54	2,36	- 0,4	-1,1	30	0,0	0,05	—	0,07	—	47
Cirilmelas	5,97	14,54	+ 5,4	-2,2	31	-1,0	0,35	—	—	0,53	42
Biguay	0,00	0,00	—	—	—	—	2,13	2,78	—	—	—

a) Stärke = 3,9%. — b) Stärke = 11,1%.

l. von den unl. Anteilen getrennt. Die Filtrate werden mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert und die gefundene S. als H₂SO₄ berechnet. Die Fruchtsäuren sind in jedem Falle identifiziert. Der Zuckergehalt ist durch Kupferreduktion bestimmt wie auch durch polarimetrische Ablesungen vor und nach der Inversion. Rohrzucker ist nach CLERGETS Formel berechnet. Der Prozentgehalt an gesamtem Invertzucker nach der Inversion dividiert durch den Prozentgehalt an S., ausgedrückt als Schwefelsäure, ist das Zuckerverhältnis. Für die N-Best. sind 10 g Muster nach GUNNING behandelt. Die Resultate sind als Protein ausgedrückt (N × 6,25). Stärke ist vorkommendenfalls durch Säureinversion bestimmt. Die botanischen Beschreibungen des Originals rühren von E. D. Merrill her. Die Resultate der Unterss. sind aus

den Tabellen auf S. 1062 und 1063 zu ersehen, auf die dem Original beigegebenen Photographien der meisten beschriebenen Früchte sei noch hingewiesen. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 59—77. Manila, P. I. Lab. of Organ. Chem. Bureau of Science.)

STEINHORST.

R. G. Pelly, *Zusammensetzung der Früchte und Samen von Adansonia Digitata*. Der Baobabbaum (*Adansonia digitata* Linn., N. O. Malvaceae) wächst in Indien u. anderen tropischen Gegenden. Die untersuchten Samen enthielten (%): W. 12,1, Asche 3,5, Öl 11,6, Protein ($N \times 6,25$) 11,2, Rohfaser 22,5, Kohlenhydrate aus der Differenz 39,1. Die Samenkerne enthalten keine Stärke; ihre Asche besteht aus (%): K_2CO_3 31,0, Na_2CO_3 7,2, Phosphorsäure 34,2. Das extrahierte Öl zeigte: D_{15}^{20} 0,915, VZ. 190,5 und 191,7, Jodzahl 76,7 und 77,8. Die Früchte bestehen zu 41 bis 48% aus der äußeren Schale, zu 14—17% aus Fruchtmus, und zu 36—42% aus Samen. Das Fruchtmus bestand aus (%): W. 15—16, Asche 4,76—6,10, in A. l. Stoffe 16,7—18,7; die Asche enthielt (%): SiO_2 4,74, CaO 8,88, K_2CO_3 48,90, Na_2CO_3 4,20, Phosphorsäure 1,08. Der größere Teil des Fruchtmuses war l. in W.; es entstand eine schleimige Fl. und ein unl. Rückstand von zelligem Gewebe. Die wss. Lsg. besaß saure Rk.; sie brauchte, bezogen auf 10 g des Fruchtmuses 40,6 bis 46,7 cem $\frac{1}{2}$ -n. KOH (Indicator: Phenolphthalein). Die SS. bestanden aus freier Zitronensäure, zu einem kleinen Teile anscheinend aus Äpfelsäure und einer oder mehreren Pektinsäuren, die wahrscheinlich als saure K-Salze vorhanden sind. Wss. Extrakt des Fruchtmuses wird in Ostafrika zum Koagulieren von Cearalate benutzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 778—79. 15/8. Scientific and Technical Dept., Imperial Institute, S. W.)

RÜHLE.

C. Serono und A. Palozzi, *Über die in der Nervensubstanz enthaltenen Lipide*. Die chemische Unters. des Gehirns (graue u. weiße Substanz) von Pflanzenfressern (Ochse, Kalb) ergab folgende auf das Fleischgewicht bezogene Zusammensetzung: 14,25—16,13% Cholesterin und Cholesterinölsäure-, bzw. -palmitinsäureester, 39,8 bis 44,1% Ölsäure-, Palmitinsäurelecithin, 14,6—14,8% Cerebrin, 3,76—5,8% Homocerebrin oder Cerasin. Zur Trennung der einzelnen Bestandteile wurde die Gehirnmasse 5—6-mal mit einem Gemisch aus gleichen Teilen A. u. Ä. erschöpft. Dem Rückstand ließ sich mit h. A. eine Substanz vom F. 164—165° u. von den Eigenschaften des Homocerebrins oder Cerasins entziehen. Der gelblich alkoh.-äth. Extrakt schied beim Abdunsten des Ä. eine flockige Masse A ab, das alkoh. Filtrat hiervon lieferte beim Abdampfen einen gelben, wachsartigen Nd. B u. eine wss., Extraktivstoffe enthaltende Lsg. A u. B wurden der Reihe nach mit k. Aceton, k. Ä. und h. A. extrahiert. Der Acetonextrakt war fettfrei u. bestand neben etwas Cerebrin u. P-haltigen Lipoiden, die beim Umlösen aus Aceton unl. wurden, wesentlich aus Cholesterin u. Cholesterinfettsäureestern. Der Ä.-Extrakt wurde in einen in k. A. l. u. in A. unl. Teil fraktioniert. Der in k. A. unl. Teil ist ll. in Ä., CS_2 , Chlf. u. entspricht dem Cephalin von THUDICHUM und KOCH. Nach den Resultaten der Spaltungsverss. ist dieses Cephalin nichts als ein unreines Lecithin, gemischt mit Cerebrin, welches die Löslichkeit in A. vermindert. Auch der in A. l. Teil besteht wesentlich aus unreinem Lecithin u. wenig Cerebrin. Alle anderen, von anderen Autoren gefundenen P-haltigen Lipide der Nervensubstanz sind nach der Ansicht des Vfs. unreine, durch Licht u. Luft veränderte Substanzen.

Der Alkoholextrakt wurde in eine in k. A. unl. u. in eine l. Fraktion geteilt. Der unl. Teil schmolz bei 190—192° und erwies sich als Cerebrin. Vom Cerebrin ließ sich durch Hydrolyse mit 5%ig. HCl eine Fettsäure vom F. 74—75°, wahrscheinlich Cerebrotinsäure, abspalten, ferner ein mit Hefe nicht vergärbarer, reduzierender Zucker vom $[\alpha]_D^{25} = +27,5^\circ$ in 3%ig. Lsg. u. eine Substanz, die vielleicht

Galaktosamin ist. — Der in k. A. I. Teil des A.-Extraktes schmolz bei ca. 160 bis 165° und ist als unreines *Homocerebrin* oder Cerasin aufzufassen; wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein Hydratationsprod. des Cerebrins. (Arch. d. Pharmacol. experim. 15. 375—84. 15/4; 385—95. 1/5 Rom. Biol. Lab. des Nationalinst. f. med. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

André Mayer und Georges Schaeffer, *Untersuchungen über die lipocytische Konstante. Gehalt der Gewebe an phosphorhaltigen Lipoiden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 728; C. 1913. I. 1441 u. S. 63.) Der auf das Trockengewicht bezogene *Lipoid-P-Gehalt* eines Organes schwankt bei verschiedenen Individuen derselben Art nur wenig um einen konstanten Wert, bei verschiedenen Geweben desselben Tieres ist er jedoch verschieden. Die Lipoid-P-Werte für dasselbe Organ verschiedener Tierarten liegen nahe beisammen. Der Lipoid-P der Organe bleibt sowohl während des Hungers, als bei Überernährung nahezu konstant. Ebenso zeigt sich das Verhältnis: $\frac{\text{Fettsäure}}{\text{Lipoid-P}}$ in einigen Geweben konstant. Der Gehalt eines frischen Gewebes an Lipoid-P ist charakteristisch für das Gewebe dieser Spezies. Bezeichnet man das Verhältnis: $\frac{\text{Cholesterin}}{\text{Lipoid-P}}$ als *lipocytischen Koeffizient*, so ist bei den verschiedenen Geweben das Prod. aus der maximalen Inhibition u. dem lipocytischen Koeffizient konstant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 156 bis 159. [15/7.*]) GUGGENHEIM.

J. M. H. Campbell, C. G. Douglas, J. S. Haldane und F. G. Hobson, *Die Reaktionsfähigkeit des Respirationszentrums gegen Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserstoffionenkonzentration.* Nach LINDHARD (Journ. of Physiol. 42. 337; C 1911. II. 373) ist das Atemzentrum gegen CO₂ nicht so empfindlich, wie HALDANE u. PRISTLEY (Journ. of Physiol. 32. 225) nachgewiesen hatten, ferner soll die individuelle Reizbarkeit des Atemzentrums beim Gesunden variieren und durch den alveolaren O-Druck beeinflussbar sein. Alle diese Feststellungen werden durch die Verss. der Vff. widerlegt. Nach ihnen basiert der Einfluß der CO₂ auf das Atemzentrum auf einer Balancierung des H-Ionengehaltes des Blutes. Das Atemzentrum ist äußerst empfindlich gegen geringe Schwankungen der H-Ionenkonzentration. Aus dem Umstand, daß der alveolare CO₂-Druck während der Ruhe für jedes Individuum konstant ist, wird geschlossen, daß die Regulierung der H-Konzentration des Blutes sehr fein ist und anderswo als in der Lunge, wahrscheinlich in den Nieren, stattfindet. (Journ. of Physiol. 46. 301—18. 18/7. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Wilhelm Baetzner, *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie der Nierenfunktion. 1. Mitteilung. Über die Ausscheidung der Phosphate bei gesteigerter Harnflut.* Vf. fand in Kaninchenverss., entgegen den Ergebnissen von BOCK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 227; C. 1908. I. 1567) bei der Wasserdurese eine fast regelmäßig eintretende Steigerung der *Phosphorausscheidung*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 309—16. 20/6. Berlin. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Edward Provan Cathcart und Henry Hamilton Green, *Die Art und Weise des Proteinabbaus.* Es ist behauptet worden, die Vermehrung der N-haltigen Substanzen im Harn, die bald nach einer Mahlzeit eintritt, rühre nicht vom neu eingeführten Material her, sondern vom „ungenützten“ Protoplasma, das abgebaut und ausgeführt wird, sobald neues Ersatzmaterial verwertbar ist (FOLIN und DEMI, Journ. of Biol. Chem. 11. 87; C. 1912. I. 1041). Dann müßte das eingeführte Material in einem bestimmten Verhältnis zum Körperprotein stehen, z. B. müßte

das Verhältnis von Schwefel zum Stickstoff im Urin dem durchschnittlichen Verhältnis von S : N im Körpergewebe bei völligem Hunger sehr nahe kommen. Vff. untersuchten nun die Art und Weise des Proteinabbaus und die Natur des abgebauten Materials durch Best. des S : N-Verhältnisses nach Verfütterung speziell ausgesuchter Nahrungsstoffe. Vff. benutzten die „Superimpositionsfütterungsmethode“ von FALTA (Deutsch. Arch. klin. Med. 86. 517), d. h. das Untersuchungsobjekt erhielt mehrere Tage eine konstante Diät u. dann dazu eines Tages den zu untersuchenden Nahrungsstoff; die folgenden Tage wurde wieder die konstante Diät gegeben, und es wurde untersucht, über welche Zeit sich der Abbau des Extrahnahrungstoffes verteilte. Im allgemeinen wurde im Harn und in den Faeces der Totalgehalt an S nach BENEDICT (Journ. of Biol. Chem. 6. 363; C. 1909. II. 1587) und an N nach KJELDAHL bestimmt, nur im Falle einer kreatin- und kreatinin-haltigen Diät wurden diese Substanzen nach FOLIN bestimmt. Die Bestat. geschahen alle 2 Stdn. Die „superimponierten“ Stoffe waren Gelatine, Eialbumin, Plasmon, Kalbfleisch, Harnstoff. Die Verss. ergaben, daß der Abbau mehr oder weniger stufenweise erfolgt, und zwar wird der schwefelhaltige Teil des Proteins schneller abgebaut als der Stickstoff. Wird Protein bei einer proteinarmen, konstanten Diät „superimponiert“, so wird ein Teil des Proteinstickstoffs zurückgehalten. Das zurückgehaltene Material wird offenbar als Nahrung von einheitlicher Zus. in den Geweben aufgespeichert. Das Anwachsen der Stickstoff- u. Schwefelausscheidung nach einer Proteinmahlzeit rührt vom Abbau des frisch eingeführten Materials her, da das Verhältnis von S : N z. B. bei Eialbumin 1 : 8 im eingeführten, und 1 : 9,8 im ausgeführten Material beträgt, während letzteres bei völligem Hunger, also bei endogenem Ursprung ungefähr 1 : 15 beträgt. Die „Superimposition“ von Proteinen hat mit Ausnahme bei der Verabreichung von Kalbfleisch, das diese Substanzen in geringer Menge enthält, keinen Einfluß auf die Ausscheidung von Kreatin und Kreatinin. Einzelheiten über die Zeit, innerhalb deren die einzelnen Nahrungsstoffe ausgeschieden werden, müssen im Original nachgelesen werden. (Biochem. Journ. 7. 1—17. Jan. 1913. [9/11. 1912.] Physiological Lab. Univ. Glasgow.) FRANCK.

G. Satta und G. Gastaldi, Über den Umsatz des per os zugeführten Lecithins. Aus den an Hunden ausgeführten Verss. ergab sich, daß an den in N- und P-Gleichgewicht befindlichen Tieren der P des *Lecithins* (MERCK) sich größtenteils als anorganischer P im Harn ausscheidet. Bei Tieren, die nicht im N- u. P-Gleichgewicht waren, zeigte sich P-Retention. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 402—6. 1/5. Turin. Chem. Abt. d. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Camis, Über das Verhalten einiger in isolierten Herzen zirkulierender Zucker. In Übereinstimmung mit früheren Verss. (vgl. S. 523) zeigte sich, daß das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) in viel stärkerem Maße zirkulierende Kohlenhydrate ausnutzen kann als das Carnivorenherz (Katze). Das isolierte Kaninchenherz konsumiert *Lävulose*, ohne sie vorher in Glucose verwandelt zu haben, *Lactose* wird gespalten und ein Teil der von der Spaltung resultierenden Glucose verbraucht, *Galaktose* wird nicht angegriffen, *Maltose* höchstens in minimalem Maße gespalten und auch nicht als solche konsumiert, auch *Raffinose* wird nicht hydrolysiert. Das isolierte Katzenherz vermag weder *Lävulose*, noch *Galaktose* zu konsumieren, *Lactose*, *Maltose* und *Raffinose* werden gleichfalls nicht gespalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 481—96. 1/6. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Cramer und Jas. Lochhead, Beiträge zur Chemie des Wachstums. — Der Glykogengehalt der Leber von Ratten mit malignen Neubildungen. (Fortsetzung von Proc. Royal Soc. London, Serie B, 80. 263; 82. 307—15. 316—20; C. 1910. II.

753. 754.) Die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit dem Kohlenhydratstoffwechsel Tumor tragender Ratten. Es wurde eine große Zahl von Glykogenbest. der Leber normaler u. tumortragender Ratten gemacht, das Glykogen wurde nach PFLÜGER bestimmt, die durch Inversion erhaltene Glucose gravimetrisch nach PFLÜGER oder titrimetrisch nach BERTRAND; die Tumorzellen erwiesen sich als glykogenfrei. Die Ratten von annähernd gleichem Gewicht (100 g) wurden unter einer konstanten Diät von Milch und Brot gehalten. Es wurden Glykogenbestimmungen an Tieren gemacht, die nach bekannten Zeiten nach der letzten Mahlzeit getötet worden waren, u. gefunden, daß ein ausgesprochener Unterschied im Glykogenstoffwechsel normaler und tumortragender Tiere besteht: das Glykogen verschwindet aus der Leber der letzteren bedeutend früher als bei den normalen Tieren. Da die Beobachtungen am Gasstoffwechsel zeigten, daß keine vermehrte Oxydation in tumortragenden Tieren stattfindet, bestätigen die Resultate beim Glykogen die Folgerungen, die LOCHHEAD und CRAMER beim trächtigen Kaninchen fanden (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 80. 263; C. 1908. II. 1276), nämlich, daß beim Wachstum die Kohlenhydrate zur Synthese des Protoplasmas verbraucht werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 86. 302—7. 25/5. [20/2.]*) Physiological Department. Univ. Edinburgh und Imperial Caeer Research Fund. London.) FRANCK.

Witold Skórczewski, *Über den Einfluß der Atophandarreichung auf die Urochromausscheidung.* Die Störungen der Oxydation des Schwefels im Organismus nach Darreichung von Atophan (vgl. SKÓRCZEWSKI und SOHN, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 254; SKÓRCZEWSKI, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 501; C. 1912. II. 1381. 1679) veranlaßte den Vf., zu untersuchen, durch welche schwefelhaltige organische Verb. eine Vermehrung des neutralen Schwefels im Atophanharn verursacht wurde. Die Verss. zeigen, daß das Einnehmen von Atophan eine stärkere Urochromausscheidung nach sich zieht, welche stets mit einer Vermehrung des neutralen Schwefels parallel geht. Der Vf. weist auf einen etwaigen Zusammenhang mit den Oxydationsstörungen hin, da die bis jetzt beobachtete Vermehrung der Oxyproteinsäuren bei Fieberkrankheiten, sowie nach reichlicherem Fleischgenuß stets eine gleichartige Vermehrung des N und des S des Oxyproteinsäurensirups nach sich zieht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 113—15. 31/7. Med. Klinik u. Inst. f. med. Chemie der Univ. Lemberg.) BLOCH.

R. Meneguzzi, *Wirkung des Formaldehyds auf die Dehnbarkeit der Gewebe.* Nach den an Darmstreifen (Rind) ausgeführten Verss. wird die Dehnbarkeit der Gewebe durch Formaldehydsgg. (0,5—10%ig.) rasch und stark vermindert. Die hierbei eintretenden Veränderungen sind in den ersten Minuten der Immersion sehr groß, werden dann immer geringer und sind noch nach 20 Stdn. merkbar. Die Dehnbarkeitsverminderung ist um so größer, je stärker die Formaldehydkonzentration ist. Auch wenn die Formaldehydsgg. isotonisch gehalten werden, treten die Erscheinungen in analoger Weise auf. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 440—53. 15/5. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

D. Franchi, *Wirkung des Formaldehyds auf rote Blutkörperchen.* Käuflicher Formaldehyd besitzt neben einer fixativen Wrkg. hämolysierende Eigenschaften, bedingt durch einen geringen Gehalt an Ameisensäure. Die Hämolysewrkg. tritt allmählich ein, während die Fixation (Koagulation der Blutkörperchenkolloide) nur allmählich vor sich geht. Mit säurefreiem Formaldehyd tritt keine Hämolysen ein. Die Fixation erfolgt allmählich in einem von der Zeit abhängigen Reaktionsverlauf. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 497—525. Padua. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Victor Weizsäcker, *Über den Mechanismus der Bindung digitalisartig wirkender Herzgifte.* (Vgl. S. 797.) Aus den vom Vf. ausgeführten Froschherzversuchen, in welchen die Giftwrkg. (Verminderung der Herzarbeit) von Digitalin (MERCK) und Strophantin zeitlich und quantitativ verfolgt wurde, ergaben sich folgende Anschauungen über den Mechanismus der Giftbindung bei Digitalin. Bei Durchspülung mehrerer Herzen mit derselben Giftlg. ergab sich deutlich eine Entgiftung der Digitalinlg., infolge von Bindung des Glucosids an den durchspülten Herzen. Die pro Herz gebundene Menge beträgt etwas über 0,05 mg. Der Vorgang der Giftbindung ist an sich ungiftig, er übt keine Wrkg. auf die mechanische Funktion aus. Erst nachdem der größte Teil, vielleicht die ganze überhaupt zur Bindung gelangende Menge fixiert ist, werden die Änderungen der Dynamik bemerkbar. Der Einfluß der Konzentration der Giftlg. auf die Wirkungsgeschwindigkeit beruht wesentlich auf einer Zunahme der Geschwindigkeit, mit der die Moleküle gebunden werden, während die Gesamtmenge, welche beim Eintritt der Wrkg. gebunden ist, bei verschiedenen Konzentrationen dieselbe bleibt. Der übliche Maßstab für die Giftigkeit einer Lsg., die Zeit, welche bis zum Eintritt des systolischen Stillstandes verläuft, hat somit den Sinn einer Messung der Bindungsgeschwindigkeiten.

In der Wirkungsweise digitalisartiger Präparate bestehen bedeutende Unterschiede. Beim Strophantin findet man gleiche Konzentration in RINGERScher Lsg. und Zelle, das Digitalin MERCK zeigt dagegen 25-mal mehr wirksame Substanz in der Volumeinheit der Zelle als in der des Milieus, wobei die absoluten gebundenen Mengen vielleicht mehrere 100-mal größer sind. In diesem Falle spielt bei Verwendung geringer Flüssigkeitsmengen neben dem Konzentrationsverhältnis die absolute Giftmenge eine Rolle (vgl. GRÜNWARD, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 231; C. 1912. II. 372, und STRAUB, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 139; C. 1913. I. 1353). Die Anschauungen von SCHMEDEBERG und STRAUB sind daher nur für die krystallinischen Glucoside gültig. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 347—60. 20/6. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giuseppe Fernandez, *Pharmakologische Untersuchungen über ein neues Digitalispräparat „Digipurén“.* Das von BELLONI und MURARO eingeführte Digipurén, eine 0,3⁰/₁₀₀ig. Lsg. eines annähernd gleichmäßigen Digitalispräparates (Digitaleingehalt = 70⁰/₁₀₀) zeigte in Verss. an Fröschen u. Warmblütern die charakteristischen physiologischen Eigenschaften der Digitalispräparate. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 407—16. 1/5. Palermo. Ist. di materia medica e farmacognosia della Univ.) GUGGENHEIM.

Eduardo Filippi, *Das Verhalten des Herzens gesunder und ihres Giftes be-
raubter Kröten gegenüber Digitalispräparaten.* Es gelang, Kröten durch wiederholtes Ausdrücken der Speicheldrüsen bei 6-monatiger Gefangenschaft ohne Futter völlig von ihrem eigenen Gifte zu befreien. Die Abwesenheit von Gift indizierte sich durch die Abwesenheit der charakteristischen Rkk. (Diazork., Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd) in einem Krötenhautextrakt. Diese entgifteten Kröten zeigten gegenüber verschiedenen galenischen Digitalispräparaten, sowie gegen aktive Prinzipien des Digitalis eine viel größere Empfindlichkeit als die normalen Tiere. Es traten an den entgifteten Tieren oft allgemein tetanische Erscheinungen auf, die bei den Kontrolltieren nie beobachtet wurden. Der Herzstillstand erfolgte bei den entgifteten Kröten stets systolisch, bei den normalen war dies nicht immer der Fall. Dieses verschiedenartige Verhalten ist nach den Darlegungen des Vfs. eher auf die Entgiftung als auf eine infolge des Hungers und der Gefangenschaft ein-

getretene Schwächung der Tiere zurückzuführen. (Arch. d. Pharmacol. experim. 15. 453—80. 15/5. Florenz. R. Istituto di Studi Superiori. Lab. di materia medica.)

GUGGENHEIM.

Giovanni Cavina, *Therapeutische Untersuchungen mit dem neuen Digitalisprodukt „Digifolin“*. Vf. berichtet über eine größere Anzahl von klinischen Fällen, in denen sich Digifolin als gutes, ohne unangenehme Nebenerscheinungen per os und subcutan verabreichbares Digitalispräparat erwies. (Arch. d. Pharmacol. experim. 15. 547—76. 15/6. Bologna. II. Med. Abt. d. Ospedale Maggiore.) GUGGENHEIM.

A. Groeber, *Über Strophanthin*. Vergleichende Unterss. 20—40%ig. methylalkoh. Lsgg. von 1—2‰ *Strophanthin*, bzw. *Strophanthin* an überlebenden Kaninchen- und Froschherzen, Toxizitätsbestst. an Kaninchen und Fröschen, Blutdruckbestst. an Kaninchen, Katze und Hund ergaben folgende Resultate. Dem Strophanthin kommt eine dem Strophanthin und den übrigen Digitaliskörpern gleiche Wrkg. auf Herz und Atmung des Frosches zu. Die niedrigste Gabe von Strophanthin, die eben noch Herzstillstand herbeiführt, liegt zwischen 0,71 und 1,0 mg pro kg Frosch, bei 0,8 mg pro kg Kaninchen (intravenöse Injektion). Der Tod erfolgt bei Strophanthinvergiftung ebensowenig wie bei der Strophanthinvergiftung durch die Herzwrg. des Giftes, sondern durch zentrale Lähmung. Diese tritt am Kaninchen bei Strophanthinvergiftung viel rascher, bisweilen momentan ein, während beim Strophanthin bis zum Eintritt der tödlichen Dyspnoe immer mehrere Minuten vergehen. Am überlebenden Froschherzen waren beide Gifte gleich wirksam, der systolische Stillstand erfolgte ungefähr bei einer Konzentration von 1 : 1 500 000. Die Blutdruckbestst. ergaben für das Strophanthin eine starke tonussteigernde Wrkg., Pulsverlangsamung, bisweilen Vaguspulse. — Nach dem Ausfall sämtlicher Verss. läßt sich schließen, daß das Strophanthin eine typische Vaguswrkg. besitzt. Es wird für möglich erachtet, daß das Strophanthin im Organismus eine Spaltung in Strophanthin und Zucker erleidet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 317—30. 20/6. Berlin. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

E. Anderes, *Über Morphinwirkung auf die Zirkulation*. Nach Verabreichung von *Morphin* beobachtet man sowohl bei Hunden, als auch bei Kaninchen regelmäßig eine Herabsetzung der Pulsfrequenz unter Gleichbleiben oder sogar leichtem Ansteigen des arteriellen Druckes. Diese Veränderung kommt zustande a) beim Kaninchen durch eine zentrale Vagusreizung, sowie durch eine periphere Erregung, die ihrerseits ihre Ursache hat in einer Abnahme des negativ intrapleuralen Druckes; b) beim Hunde fast ausschließlich durch zentrale Vagusreizung. *Curare*, welches beim Kaninchen den intrathorakalen Druck in gleicher Weise beeinflußt wie *Morphin*, ruft auch für sich allein bei diesen Tieren dieselben Zirkulationsstörungen hervor wie *Morphin*. Bei gleichzeitiger Anwendung beider Gifte entstehen durch Addition maximale Pulsveränderungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 331 bis 346. 20/6. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Knud Schroeder, *Untersuchungen über einige Chininderivate*. Um festzustellen, inwiefern Veränderungen im Chininmolekül Veränderungen der molekularen Toxizität bedingen, wurden die von A. CHRISTENSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 425; 69. 193; C. 1904. I. 179. 1447) dargestellten Chininderivate — *Monobromchinin* $C_{20}H_{23}BrN_2O_2$, *Chinindibromid*, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$, *Dehydrochinin*, $C_{20}H_{22}N_2O_3$, und die *Base* $C_{10}H_{22}Cl_2N_2O_8$ — an verschiedenen Versuchsobjekten untersucht. Die Verss. an den Infusorienformen *Nassula* und *Paramecium* ergaben, daß die molekulare Toxizität des Monobromchininbromhydrats u. des Chinindibromidbromhydrats sich

doppelt so groß (lähmende Dosis 1 : 25000 bis 1 : 50000-n.) zeigte, wie die des Chininchlorhydrats (lähmende Dosis 1 : 12000 bis 1 : 25000-n.), während Dehydrochininchlorhydrat nur eine halb so große molekulare Toxizität (lähmende Dosis 1 : 5000 bis 1 : 11430-n.), die Base $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$ nur einen geringen Bruchteil (lähmende Dosis 1 : 250 bis 1 : 333-n.) hiervon aufwies. Gegen Bakterien war die Wrkg. analog, nur weit schwächer. Die hemmenden Konzentrationen betragen bei *Staphylococcus aureus* für Chinin $1/833$ -n., für Chinindibromid $1/4000$ -n., für Monobromchinin $1/3333$ -n., für Dehydrochinin $1/635$ -n., für $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$ $1/375$ -n. Bei *B. pyocyaneus*, *prodigiosus*, *coli commune* trat die hemmende Wrkg. erst bei höheren Giftkonzentrationen ein. An Froscheiern erwiesen sich Chinindibromid u. Monobromchinin ebenfalls viel (4—10-mal) wirksamer als Chinin. Am isolierten Froschherzen war die niedrigste toxische Grenze bei allen 3 Verb. ungefähr dieselbe (1 : 20000 bis 1 : 25000-n.). Auch in Antipyreseversuchen an Kaninchen trat der temperaturerniedrigende Effekt ungefähr bei derselben molaren Konzentration ($1/3333$ u. $1/2500$ Mol. pro kg) auf. Der N-Stoffwechsel bei Ratten wurde von sämtlichen Substanzen auch bei ziemlich großer Dosis ($1/2885$ Mol. pro kg) nicht beeinflußt. Die subcutane Injektion verursachte starke lokale Geweberscheinungen mit Gewebnekrose, die bei den Bromverb. des Chinins stärker waren als bei Chinin. Bei oraler Einverleibung erschien das Chinindibromid am Kaninchen etwas toxischer als das Chinin, Dosis min. letalis $1/600$ Mol. gegen $1/600$ Mol. — Aus sämtlichen Unters. wird geschlossen, daß die Änderung der Bindung der C-Atome von einer doppelten in eine dreifache (Dehydrochinin) eine verminderte Toxizität bedingt, die Einführung von einem oder mehreren Halogenatomen in die Vinylgruppe eine Steigerung der Giftigkeit gegenüber Bakterien u. Infusorien, nicht aber gegen höhere Tiere. Die geringe Wirksamkeit der Base $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$ unterstützt die Annahme, daß die Methoxygruppe für die Chininwirkung bestimmend ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 361—86. 20/6. Kopenhagen. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Erberto Angelo Rabbeno, *Über die gepaarten Ausscheidungsprodukte des Brombenzols und des p-Jodphenols*. Durch Best. des Gesamt-S, der gepaarten Schwefelsäure und des Rotationsvermögens des Harns von Hunden, welche Brombenzol und p-Jodphenol per os erhalten hatten, sollte entschieden werden, ob die Monohalogenderivate des Bzls. außer der Kupplung mit Cystin und mit Schwefelsäure eine Paarung mit Glucuronsäure eingehen. Es zeigte sich, daß das Brombenzol nur als Schwefelsäure- und Cysteinadditionsprod. im Harn vorkommt, das p-Jodphenol findet sich mit H_2SO_4 u. Glucuronsäure, jedoch nicht mit Cystein gepaart. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 535—46. 15/6. Turin. Chem. Abt. d. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

N. P. Sherwood und **C. C. Young**, *Das Verderben von Sodawasser durch Mikroorganismen*. Die oft beobachtete Trübung von Sodawasser und Limonaden beruht nach Verss. der Vf. auf der biologischen Tätigkeit von wilden Hefen, die während der Fabrikation der Getränke aus der Luft in diese gekommen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 577—78. Juli. [2/6.] Lawrence. Bakteriolog. Lab. der Kansas-Univ.)

GRIMME.

Hugo Kühl, *Über den Einfluß niedriger Temperatur auf die Zersetzung der Nahrungsmittel*. Zusammenfassende Besprechung hierher gehöriger Fragen u. Verhältnisse. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 285—87. 15/8. [4/6.] Kiel.)

RÜHLE.

C. Harold Wright, *Eine Ausdehnung der Viethschen Tabelle zur Korrektur der Dichten von Milch*. Die genannte Tabelle ist durch Extrapolation zum Gebrauche in tropischen Gegenden auf die Tempp. zwischen 24 u. 31° C. (= 76 bis 89° F.) berechnet worden. Die Erweiterung der Tabelle wird gegeben. Die D.D. werden bezogen auf 15,6° C. (= 60° F.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 777—78. 15/8. Port of Spain [Trinidad.] Government Laboratory.) RÜHLE.

Zusammensetzung von ungarischer Schafmilch. Die mit je 25 Schafen der Kreuzungen Racka × Friesen und Cigaja × Friesen während der Zeit April bis August ausgeführten Unterss. ergeben nachstehende Mittelzahlen für die einzelnen Monate:

	D. der Milch	D. des Serums	D. der Trockensubstanz	Trockensubstanz %	Fett %	Fettfreie Trockensubstanz %	Asche %
April . . .	1,0370	1,0338	1,2563	15,57	6,34	11,23	0,78
Mai . . .	1,0374	1,0335	1,2428	18,40	6,84	11,78	0,80
Juni . . .	1,0370	1,0327	1,2349	19,17	7,41	11,75	0,72
Juli . . .	1,0372	1,0328	1,2283	19,56	7,63	11,97	0,77
August . .	1,0364	1,0330	1,2087	20,63	9,02	11,55	0,82

(Ann. des Falsifications 6. 383. Juli. [Mai.] Kecskemet. Städt. landw. chem. Lab.) GRIMME.

Edward W. Long und Clarence E. May, *Die Eigenschaften gewässerter Milch*. Eine umfassende Literaturzusammenstellung nebst Verss. mit dem ZEISS'schen Eintauchrefraktometer zwecks Nachweis eines Zusatzes von W. oder Zucker. Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Die Unters. des Milchserums mit dem Eintauchrefraktometer liefert von allen Methoden die besten Resultate. Ein Zusatz von 10% W. drückt die Refraktion des Essigsäureserums um 2,9°. Ein Zusatz von 1% Zucker zu gewässerter oder ungewässerter Milch erhöht die Refraktion um ca. 4°. Die gleichzeitige Verfälschung von Milch durch Wässern und Zuckern kann nur durch Feststellung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes konstatiert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 573—75. Juli. [2/4.] Bloomington. Chem. Lab. der Indiana Univ.) GRIMME.

George F. White und Ralph H. Twining, *Die Flüssigkeit von Butterfett und seinen Ersatzmitteln*. Die Bestst. wurden ausgeführt mit dem von WHITE früher (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 106; C. 1912. I. 1853) beschriebenen App. mit reinem Butterfett und Mischungen desselben mit Oleomargarine. Auf Grund ihrer durch mehrere Tabellen und graphischen Tafeln erläuterten Verss. kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Oleomargarine ist bedeutend viscoser als Butterfett. Die Viscosität von Mischungen von Butter und Oleomargarine ist nicht genau additiv, ihre Flüssigkeit ist eine lineare Funktion der Temp. und additiv, so daß sich die Best. der letzteren sehr gut zum Nachweis von Verfälschungen eignet. Sie gestattet leicht den Nachweis eines Zusatzes von 10% Oleomargarine zur Butter. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 568—73. Juli. [7/4.] Worcester. Mass. CLARK College.) GRIMME.

Teizō Takahashi und Gorō Abé, *Über die chemische Zusammensetzung des Saké*. Vff. berichten über das Vorkommen von organ. Basen, Monoaminosäuren und verschiedenen anderen Substanzen, die sie aus 10 l Saké isolieren konnten. Die Basen wurden nach Ausfällen der Proteinsubstanzen durch basisches Bleiacetat

nach KOSSELS Methode bestimmt, die Monoaminosäure durch Veresterung nach EMIL FISCHER und Dest. im Vakuum, die Säuren wurden durch Äther extrahiert. Vf. geben folgende Analysenwerte:

Glykokoll	nicht gefunden	Leucinimid	nicht gefunden
Alanin	0,2 g	Tyrosin	6,0 g
Leucin	0,6 „	Cystin	Spur
Prolin (akt. u. racem.)	0,1 „	Tryptophan (nur in jun- gem Saké)	1,0 g
Phenylalanin	nicht gefunden	Lysin	0,25 „
Glutaminsäure	„ „	Bernsteinsäure	3 „
Histidin	Spur	Inaktiv. Milchsäure	3 „
Arginin	nicht gefunden	Albumosen u. Peptone	gegenwärtig.
Tyrosol	4 g (roh)		
Asparaginsäure	Spur?		

(Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 95—103. 10/3.)

FRANCK.

Teizō Takahashi, *Über Vorkommen und Verschwinden von Tryptophan im Saké*. Vf. prüfte 1749 Saképroben aus allen Teilen Japans auf die Ggw. von *Tryptophan*, indem er zu 10 ccm Saké im Reagensrohr tropfenweise gesättigtes Bromwasser unter starkem Umschütteln gab und die entstehende Rotfärbung durch Amylalkohol absorbieren ließ. Mit Ausnahme von 47 Proben, die alter Saké waren, konnte überall Tryptophan nachgewiesen werden. Es ist also bewiesen, daß Tryptophan nur im jungen Saké vorkommt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 105—6. 10/3.)

FRANCK.

Teizō Takahashi, *Besteht eine Beziehung zwischen der Eigenschaft der „Stärke“ der Sakémaische und der Qualität des Saké?* In der Industrie der Sakébrauerei herrscht die Ansicht, daß die „Stärke“ der vergärenden Maische einen großen Einfluß auf die Qualität des Saké hat. Vf. untersuchte zwei Maischen, die mit zwei verschiedenen Arten von *Saccharomyces Saké* vom Sakébrauereinstitut von Ōji angesetzt waren, u. fand, daß die bessere Qualität des Saké aus einer Maische entstanden war, die einen höheren Gehalt an Albumosen und Peptonen aufwies. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 107—9. 10/3.)

FRANCK.

Eug. Collin, *Die Cichorien des Handels*. Vf. bespricht das Ausgangsmaterial, die Herst. des Handelsprod., die anatomischen Merkmale und die chemische und mkr. Unters. desselben. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Lupinen, Gerste, Eicheln und eingefettete Cichorie, als Verfälschungen: Rübenschnittel, Kaffeesatz, Traubenkerne, Oliventrester, Torf und Erde. (Ann. des Falsifications 6. 371—83. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Eduard Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel*. VII. Mitteilung: *Gewürze*. (VI. Mitteilung vgl. Pharm. Zentralhalle 54. 237; C. 1913. I. 1834.) Eine umfassende Literaturübersicht. Näher berücksichtigt wurden Fenchel, Gewürznelken, Macis, Paprika, Pfeffer, Piment, Safran, Saflor, Senf und seine Präparate, sowie Zimt. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 54. 733—43. 24/7. 762—71. 31/7. 794—803. 7/8. 819—25. 14/8. 848—56. 21/8.)

GRIMME.

Medizinische Chemie.

I. Traube, *Theorie der Narkose*. Aus seinen eigenen Arbeiten über Osmose und Oberflächenspannung (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 511; 140. 109;

C. 1910. I. 2124; 1911. II. 153) ist Vf. zu einer allgemeinen *Theorie der Narkose* gelangt, die geeignet ist, den zahlreichen Tatsachen der Narkoseforschung, für die die Lipoidtheorie längst nicht mehr ausreichte, eine allgemein gültige Grundlage zu geben. Die Narkotica wirken nicht nur hemmend auf die Oxydationsprozesse der tierischen Zelle im Sinne der VERWORNschen Theorie, sondern ebenso auf andere Rkk., auch solche außerhalb des Tierkörpers, wobei die gleiche Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Narkotica wiederkehrt, wie bei der Narkose selbst. Dabei spielen die Lipoide, soweit sie überhaupt gegenwärtig sind, keine wesentliche Rolle, wie unter anderem aus den Verss. von WARBURG und WIESEL (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 165; C. 1912. I. 1481) über die Narkose lipidfreier Hefezellen hervorgeht. Die Lipoidlöslichkeit ist nur ein Begleitfaktor in einem Wirkungskomplex, der in erster Linie durch die Oberflächenspannung der wss. Lsg. der Narkotica oder ihrem Haftdruck in W. beeinflußt wird. Je geringer der Haftdruck einer Substanz in wss. Lsg. ist, je mehr sie die Oberflächenspannung des W. erniedrigt, um so größer wird ihr Bestreben sein, in das angrenzende Substrat, also die Zelle, einzudringen, gleichgültig, ob diese Lipoide enthält oder nicht. Für die flüchtigen Narkotica, wie z. B. Chlf., wird nachgewiesen, daß sie nur scheinbar eine Ausnahme machen, da die Best. ihrer Oberflächenspannung infolge des Dampfdruckes stets viel zu hohe Werte gibt. Tatsächlich ist ihre Oberflächenspannung außerordentlich niedrig. — Den Lipoiden kommt lediglich eine fördernde Wrkg. zu, da im allgemeinen Lipoidlöslichkeit u. Verminderung der Oberflächenspannung bei einer Substanz parallel gehen. Die eigentliche Narkosewrkg. beruht nun darauf, daß je mehr ein Stoff von geringem Haftdruck in W. bei seinem Eindringen in die Zellflüssigkeit deren Oberflächenspannung und Binnendruck erniedrigt, er um so mehr den physikalischen Zustand der in der Zellflüssigkeit gelösten Substanzen, insbesondere die Kolloide, beeinflußt, sie aggregiert. Durch solche Zustandsänderungen, sowie durch den verminderten Druck werden dann gewisse vitale Rkk., seien es Oxydations- oder andere Vorgänge, verlangsamt oder gehemmt. Auch ist daran zu denken, daß durch die Anreicherung der Narkotica an den Grenzflächen von Zellwandung und Zellflüssigkeit, wie sie nach dem Prinzip von GIBBS-THOMSON anzunehmen ist, der „tote Raum“ (vgl. LIEBREICH, Ztschr. f. physik. Ch. 5. 529; C. 90. II. 293) innerhalb der Zellen vergrößert wird. Die elektrischen Kontaktpotentiale zwischen Zellwand und Zellflüssigkeit könnten direkt herabgesetzt und damit, speziell in den Nervenzellen, die Reizleitung gehemmt sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 276—308. 18/8. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) RIESSER.

I. Traube, *Über Katalyse*. Betrachtet man die Narkotica als negative Katalysatoren (*Bradysatoren*), so ergibt sich aus der vorstehend referierten Theorie der Narkose, daß die Wrkg. dieser Bradysatoren abhängig ist von ihrem Einfluß auf die Oberflächenspannung und den Binnendruck des Mediums. Diese Anschauung läßt sich verallgemeinern und der Beurteilung aller katalytischen Prozesse, also auch der positiven (*Tachysatoren*), zugrunde legen. Die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge in den Zellen hängt in erster Linie ab von den Binnendruck der an den betreffenden Stellen befindlichen fl. Phasen. Der Hinzutritt selbst minimaler Mengen capillaraktiver Substanzen vermag den Binnendruck zu beeinflussen und, je nachdem, die chemischen Prozesse zu verlangsamen oder zu beschleunigen. Diese Theorie läßt sich auf nahezu alle physiologischen u. pathologischen Vorgänge übertragen. Dabei ist es notwendig, anzunehmen, und es läßt sich theoretisch begründen, daß die Bradysatoren eines Prozesses Tachysatoren eines anderen sein können. — Als *Ekklysatoren* — auslösende Katalysatoren — bezeichnet Vf. alle fermentativen Prozesse, wobei er hervorhebt, daß die anerkannte OSTWALDsche Theorie, wonach die Fermente lediglich beschleunigend auf sonst

unendlich langsam verlaufende chemische Prozesse wirken, nicht bewiesen sei. Es liege viel näher, die direkte Auslösung eines neuen chemischen Prozesses anzunehmen, wobei die Fermente als „abgestimmte kolloidale Komplexe“ durch ihre Oberflächenkräfte wirksam sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 309—22. 18/8. Charlottenburg. Techn. Hochsch.)
RIESSER.

I. Traube, *Theorie des Haftdruckes und Lipoidtheorie*. (Vgl. S. 1073.) Die Beziehungen der *Haftdrucktheorie der Narkose*, wie sie vom Vf. aufgestellt ist, zur Lipoidtheorie werden erörtert. Die Ausführungen dienen hauptsächlich als Entgegnung auf die Kritik, die HÖBER in seinem Lehrbuch: „Physikalische Chemie der Zellen und der Gewebe“, 2. Aufl., an der Theorie des Vfs. geübt hat. (Biochem. Ztschr. 54. 305—15. 9/8. [17/7.] Charlottenburg. Techn. Hochsch.)
RIESSER.

I. Traube, *Über Narkose. Bemerkungen zu den Arbeiten der Herren Vernon und Winterstein*. Vf. weist die Kritik VERNONS (S. 56) an den Ergebnissen CZAPEKs (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 480; C. 1911. I. 399) zurück, dessen Befunde über die Einw. isocapillarer Lagg. auf die Exosmose der Pflanzenzellen eine sehr gute Bestätigung der vom Vf. aufgestellten Haftdrucktheorie (vgl. S. 1073) darstellen. Die Abweichungen von der Regel, die CZAPEK für einige Substanzen fand, u. die VERNON hervorhebt, sind durch die chemische Natur der betreffenden Körper vollauf erklärt; für das Chlf. gelten die neuen Befunde des Vfs. — Die Ergebnisse von WINTERSTEIN (S. 376) sind im wesentlichen im Einklang mit der Theorie des Vfs. (Biochem. Ztschr. 54. 316—22. 9/8. [2/7.] Charlottenburg. Techn. Hochsch.)
RIESSER.

A. S. Leese, *Einige erfolgreichere Versuche über Behandlung der Surra beim Kamel, mit Ratschlägen für eine systematische Behandlung*. Die besten Methoden, bei denen Soamin, Arsenik und Brechweinstein als Heilmittel gegeben wurden, gaben bis 62% Heilungen. Soamin ist ebenso wirksam wie Atoxyl, dabei aber billiger. Kamele, die mit Drogen von Surra geheilt sind, sind nicht immun gegen eine 2. Infektion. (Memoirs of the Department of Agriculture in India 1. 149—76. April. Sohawa, Indien.)
KEMPE.

Charles Nicolle, A. Conon und E. Conseil, *Intravenöse Impfung mit lebenden Typhusbacillen*. Es wurde festgestellt, daß sich lebende, von der Nährbouillon befreite Typhusbacillen in gleicher Weise wie Cholera-bacillen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1823; C. 1912. II. 851) dem Menschen gefahrlos injizieren lassen. Die injizierten Bakterien (400—1200 Millionen) verschwanden rasch aus dem Blut. Gleichzeitig entwickelte sich eine erhebliche Menge von Antikörpern. In mehr als 100 Fällen wurde als Folge dieser Behandlungsweise nur vorübergehende geringe Fiebererscheinung, nie eine lokale Rk. beobachtet. Das Verfahren wird zur präventiven Therapie empfohlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 147—49. [15/7.*])
GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Mügge, *Zur Kenntnis haarförmiger Krystalle*. Die optische Unters. haarförmiger Eisenvitriolkrystalle zeigt, daß keineswegs gebogene Kryställchen vorliegen, sondern ursprünglich Fäden einer mehr oder minder flüssigen Substanz, welche erst nachträglich unter Erhaltung ihrer Form in den krystallinen Zustand übergegangen sind. Querschnitt, Streifung u. Flüssigkeitseinschlüsse werden nur unter der Annahme verständlich, daß eine fl. oder gallertige (viscose) Substanz durch eine feine Öffnung ausgepreßt u. alsbald krystallin wurde. Man darf wohl

annehmen, daß in einem von Spältchen durchsetzten und sonst geeignet struierten Mutterminerale eingedrungenen Atmosphärillen zersetzend wirken, und vielleicht auf dem Wege über kolloidales Ferrohydrat Vitriol entsteht, der infolge Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche krystallisiert u. wie das kolloide Aluminiumhydrat bei der Entstehung der Aluminiumpest herausgetrieben wird. Durch Vers. ließ sich die Umbildung kolloider in krystallisierte Substanz nicht bestätigen, doch scheinen unter den natürlichen Eisenvitriolen pseudomorphosierte Kolloide vorzukommen. — Silber in der Form des *Haarsilbers* wurde vom Vf. aus Schwefelsilber im H-Strom bei 180°, reichlicher erst bei 300° zunächst dort erhalten, wo das Stück durch die haltende Pinzette leicht gedrückt wurde. Natürliches und künstliches (geschmolzenes) Silbersulfür bedingten keinen Unterschied, die Fäden erschienen auch, wo erst keine Spur von metallischem Ag vorhanden war. Selbst der vollständige Ausschluß von Luft, H u. Wasserdampf verhinderte die Haarsilberbildung nicht. Die Vers. sprechen dafür, daß gediegenes Ag erst durch die Zers. des Silbersulfürs entsteht, reichlich in Ggw. von O oder H, in geringen Mengen auch nur durch Dissoziation. In kochendem W. war Haarsilberbildung nicht nachweisbar. Der Umstand, daß schon der Pinzettendruck zum Herausstreifen der Silberfäden genügt, beweist das Vorhandensein des Ag in ganz weicher, von der normalen verschiedener Modifikation. Vielleicht erfolgt im Innern der Stücke ein Zerfall in S u. Ag, u. in dem Maße, wie der S entweicht, wird das Ag mit an die Oberfläche gerissen, wo es sich krystallin verdichtet u. von dem nachdrängenden kolloidartigen Ag vorwärts getrieben wird. Wenn das Krystallinwerden mit dem Hervorquellen nicht Schritt hält, entstehen statt der Haare konzentrisch gestreifte Kegelchen. Mit dem künstlichen stimmt das natürliche Haarsilber überein, das zweifellos nicht amorph, sondern eine Pseudomorphose regulären Silbers nach amorphem ist. Die Zers. des Schwefelsilbers durch Licht und das Weiterwachsen der Drähte bei gewöhnlicher Temp. wurde bestätigt. Unter geeigneten Verhältnissen wird das Drahtsilber wieder zu Silberglanz. — Entsprechend dem Silberglanz verhält sich das Kupfersulfür, die Ähnlichkeit zwischen dem eigentlichen Asbest (Amianth) u. dem Serpentinasbest (Chrysotil, Metaxit) könnte wohl darauf beruhen, daß beide aus kolloidem Magnesiumsilicat hervorgegangen sind, und Kolloide könnten schließlich auch bei der Entstehung der krystallinen Schiefer eine Rolle gespielt haben. — In einem Anhang weist Vf. auf die Abweichung seiner Meinung von der KOHL-SCHÜTTERS u. EYDMANN'S (LIEBIG'S Ann. 390. 340; C. 1912. II. 700) hin, welche glauben, das Material der Silberfäden stamme von der Oberfläche, nicht aus der Tiefe des Schwefelsilbers. (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 1—16. 9/8. Göttingen.)

ETZOLD.

W. Meigen und E. Hugel, *Über die chemische Zusammensetzung des Dysanalys von Vogtsburg im Kaiserstuhl*. Vf. reinigten eine größere Menge bereits vorgereinigten Dysanalys durch Kochen mit verd. HCl und Behandeln mit Kalilauge und lasen die Dysanalytkristalle (eisenschwarze, undurchsichtige Würfel mit halbmattmetallischem Glanz; sehr dünne Schiffe lassen hohe Licht- und geringe Doppelbrechung erkennen; unschmelzbar, spröde; Härte 5,5; D. 4,26) mit der Pinzette aus. Zur Analyse wurden die besten Krystalle mit der Lupe ausgesucht. Das Aufschließen geschah mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze wurde mit W. unter Zusatz von H_2SO_4 und H_2O_2 ausgelaugt, der Rückstand abfiltriert, gewogen und nach Best. der SiO_2 durch Abrauchen mit HF wieder mit Pyrosulfat geschmolzen. Die vereinigten Lsgg. der beiden Schmelzen fällten Vf. nach Zerstörung der H_2O_2 zweimal mit CO_2 -freiem NH_3 . Die Lsg. des NH_3 -Nd. in H_2SO_4 wurde zur Abscheidung der Erdsäuren mit NH_3 genau neutralisiert (ohne B. eines Nd.) und mit SO_2 gefällt. Nach Wiederholung der Fällung der Erdsäuren fällten Vf. die vereinigten Filtrate mit NH_3 aus und trennten in der Lsg. des Nd. die seltenen

Erden als Oxalate von Fe, Mn, Al, welche zuletzt (mit Resten von Ti) mit NH_3 gefällt wurden. Niob- und Titansäure ließen sich am besten nach WEISS und LANDECKER durch Schmelzen mit Soda und Salpeter trennen; besser ist es, auf die Trennung zu verzichten und Ti colorimetrisch zu bestimmen. Für die Alkali-best. wurde das Mineral mit HF aufgeschlossen. Die Zus. des Dysanalyts ist an verschiedenen Stellen des Vorkommens verschieden. Im allgemeinen ist der Niobgehalt (gefunden 16,12 und 25,99) jedoch so erheblich, daß es gerechtfertigt ist, den Dysanalyt als selbständiges Mineral anzusehen und nicht (vgl. HAUSER, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 237; C. 1909. I. 398) als einen durch Einschlüsse verunreinigten Perowskit. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 242—48. 8/7. [20/5.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. [Abt. der naturw.-mathemat. Fak.].) GROSCHUFF.

Erwin Kittl, *Beobachtungen an geschmolzenem Bronzit*. Die große Krystallisationsgeschwindigkeit des Bronzits wurde bereits von DOELTER festgestellt. Vf. untersuchte die Erstarrung geschmolzenen Bronzites genauer. Dabei zeigte sich, daß das Pulver nach dem Überschreiten des F., zu brodeln und Blasen zu werfen begann, worauf durch Explosionen Teile der Schmelzmasse mit ziemlicher Gewalt aus dem Tiegel geschleudert wurden. Durch sofortiges strahlen- und fächerförmiges Krystallisieren der emporgetriebenen M. entstanden schlotartige Öffnungen, die infolge der Wiederholung des Vorganges einen Etagenaufbau zeigten, doch ragten nirgends End- oder andere Flächen in die Drusen Hohlräume hinein. Glasbildung ließ sich in dem homogenen Schmelzprod. nicht nachweisen. In bezug auf die bei Eisensilicaten (Fayalit) entstehenden Hohlräume in der Schmelzmasse, stand der Bronzit allen anderen Stoffen voran. Eine ganz bestimmte Erklärung für die Ursache der Explosionen im Bronzitschmelzfluß gibt Vf. nicht, er erörtert nur die verschiedenen möglichen Ursachen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 450—56. 1/8. Wien.) ETZOLD.

O. Mügge, *Über die Minerale im Rückstand des roten Carnallits von Staßfurt und des schwarzen Carnallits von der Hildesia*. Im zuerst genannten Carnallit wurden Cölestin, Zirkon, Turmalin, bräunlicher Glimmer und Chlorit, im anderen Malachit (mit großer Wahrscheinlichkeit), Eisenglanz u. zwei noch nicht bestimmte Mineralien gefunden. Der Eisenglanz war teilweise zu Magnetit pseudomorphosiert. (Kali 7. 1; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 8—9. 9/8. [8/7.] Ref. NAUMANN.) ETZOLD.

Matsusuke Kobayashi, *Über die Zusammensetzung des Thorianits*. Die Zus. des Thorianits und andere Eigenschaften desselben wurden seither nicht übereinstimmend befunden. Auf Grund mechanischer Unters. unterscheidet OGAWA einen α -, β - u. γ -Thorianit. α -Thorianit ist schwarz, würfelig, mit D. ca. 9. β -Thorianit ist glänzender, feiner, hat öfters unbestimmte Krystallform, großen Ti-Gehalt und D. ca. 6. γ -Thorianit gleicht sehr der α -Varietät, sieht aber gelblichbraun aus. Vf. fand für α die Zahlen unter 1., für β unter 2. und für γ unter 3. Danach liegen 2 Varietäten vor, nämlich 1 = α , und 2 = β u. γ mit obiger Zus. ThO_2 : U_3O_8 ist in α nahezu 6:1, in β u. γ nahezu 2:1. Frühere Analytiker haben vielleicht Mischungen beider Varietäten untersucht. Isomorphe Vertretung der Oxyde von Th und U scheint nicht vorzuliegen. Thorianit löst sich vor und nach dem Glühen leicht in HNO_3 .

	ThO_2	(Ce, La, Di) $_2\text{O}_8$	Sc_2O_3	U_3O_8	PbO	Fe_2O_3	CuO	SiO_2
1.	58,37	1,05	0,12	33,27	3,80	1,83	0,02	0,20
2.	59,48	0,91	0,11	33,24	3,76	0,79	0,03	0,18
3.	78,00	1,41	0,46	14,54	2,66	1,54	0,02	0,20

	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Glühverl.	Summe	D.
1.	0,88	0,15	0,03	Sp.	0,61	100,33	9,245
2.	—	0,09	0,04	—	0,70	99,33	9,229
3.	—	0,09	0,15	—	1,12	100,19	9,073.

(Science Report of the Tôhoku Imp. Univ. Sendai Japan 1. 201—6; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 12—13. 9/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Mario Delgrosso, *Über einen eisenhaltigen Dolomit vom Simplontunnel*. Weiße, vollkommen spaltbare Rhomboeder (73° 48'). D. 2,961—2,96. Flüssigkeitseinschlüsse von zweierlei Art (fl. CO₂ und wahrscheinlich Lsg. von CO₂ in W.). L. in h. HCl unter Hinterlassung eines Rückstandes von feinen Quarzkryställchen. Die Analyse führt auf 51,39 CaCO₃, 32,79 MgCO₃, 15,03 FeCO₃, 0,42 MnCO₃, also 4CaCO₃·3MgCO₃·(Fe,Mn)CO₃. Danach nennt Vf. das Mineral einen eisenhaltigen Dolomit, nahe- stehend dem Ankerit, vermeidet aber die von verschiedenen Autoren in etwas ver- schiedenem Sinne gebrauchten Bezeichnungen Ankerit und Braunspat.

CaO	MgO	FeO	MnO	CO ₂	Summe
28,78	15,69	9,33	0,26	46,18	100,24.

(Rivista di Min. e Crist. ital. 41. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 14. 9/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

St. J. Thngutt, *Über den Mordenit aus Tyrol und von den Faeröer*. Ptilolith mit gerader, und Mordenit mit schiefer Auslöschung haben Al₂O₃:SiO₂ = 1:10 u. fast identische Zus. 3{(Ca,K₂,Na₂)·Al₂Si₁₀O₂₄}·20H₂O, neue Fundorte des letzteren sind: 1. Seiser Alp. Sogenannter *Comptonit*, rosa, glasglänzend, begleitet von Analcim, Kalkspat und Quarz. Reine Substanz ergab die Zahlen unter 1., ent- sprechend der Formel RAl₂Si₁₀O₂₄·6H₂O von HOWE. — 2. Mordenit von Osterö. Farblos, feinfaserig, seidenglänzend, u. Mk. sphärolithisch. Durch die Färbemethode nachgewiesen. 2a SiO₂-reichere, 2b SiO₂-ärmere Probe.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	66,86	12,13	0,03	3,86	0,17	0,67	2,41	13,87	100,00
2a.	78,70	7,22	—	1,99	—	0,30	2,08	9,71	100,00
2b.	74,34	8,84	Sp.	2,18	—	0,43	2,74	12,05	100,58.

(Compt. rend. Soc. Scientifique Varsovie 5. 76—79; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 33. 9/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

St. J. Thngutt, *Mikrochemische Studien am Lintonit, Färölith, Galaktit und Seebachit*. 1. *Lintonit* von Grand Marais, Minnesota, hellgrün, dicht, ohne Spur von Faserigkeit, erwies sich bei der Färbemethode als bestehend aus Mesolith und Thomsonit mit einer kleinen Menge eines Zeoliths, ähnlich dem Natrolith oder dem Phillipsit. — 2. *Färölith* von den Faerör, radialfaserig, zeigte sich zusammengesetzt aus Thomsonit, Mesolith, etwas Natrolith und Kalkspat. Da die Zeolithe vielfach solche Gemenge sind, ist es nicht verwunderlich, daß sie fast nie genau der theo- retischen Formel folgen. Man darf aber deswegen nicht an ihrer chemischen Indi- vidualität zweifeln. Wenn sie durch die Färbemethode (mit Ag₂CrO₄ u. Methylen- blau) sich als homogen erweisen, folgen sie auch genau der theoretischen Formel. — 3. *Galaktit* vom Fassatal, faserig, erwies sich zusammengesetzt aus Natrolith u. Laumontit. Andere Galaktite sind von Thomsonit, einige auch von Gismondin durch- setzt. Skolezit u. Mesolith kommen gleichfalls vor. Die Zus. des *Natroliths* entspricht genau der Formel Na₂Al₂Si₃O₁₀·2H₂O, Abweichungen beruhen auf Beimengungen.

— 4. *Seebachit* von Richmond in Viktoria ist nach der Färbemethode Phakolith. (Compt. rend. Soc. Scientifique Varsovie 5. 100—3; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 34. 9/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. W. Clarke, *Ein Aluminiumarsenat aus Utah*. Ein weißes, amorphes Mineral von der Sunshinemine, Merkurdistrikt, hat nach HILLEBRAND die untenstehende Zus., ist unschmelzbar, in SS. unl., enthält etwas freie Kieselsäure, Krystalle von Gips und Strontianit und kommt auch mit Auripigment vergesellschaftet vor. Vf. ist der Meinung, daß das Mineral entweder eine Mischung von Liskeardit und Berzeliit im Verhältnis 3 : 1, wie folgt, $3(\text{AlO}_2\text{H}_2)_3\text{As}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{24}\text{H}_{12}(\text{AsO}_4)_{12}$, oder daß es ein Doppelarsenat von Tonerde und Calcium, $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2\text{H}_2)_6(\text{AsO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SrO	MgO	(K, Na) ₂ O	As ₂ O ₅
7,08	26,46	0,64	10,29	2,10	Sp.	0,12	33,82
P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	F	Cl	H ₂ O	Summe	
0,94	0,27	0,88	0,21	Sp.	17,23	100,04	

(Journ. of the Washington Acad. of Sc. 2. 516—18; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 34—35. 9/8. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

J. Schetelig, *Mineralogische Studien*. 1. *Chrysoberyll* aus einem Pegmatitgang bei dem Hofe Nateland in Iveland, hat D. 3,73, durch Erhitzen auf 1030° stieg die Doppelbrechung in einem Schnitt senkrecht zur ersten positiven Mittellinie bedeutend an, diese Änderung war bei sinkender Temp. vollkommen reversibel. — 2. *Ilmenorutil* vom Hofe Havorstad in Iveland ergab 1 : 0,6447 und war vergesellschaftet mit Columbit, Samarskit, Euxenit, Monazit, Polykras, Thortveitit. — 3. *Monazit* ist eines der häufigsten Mineralien mit seltenen Erden in den südnorwegischen Pegmatitgängen. Am Hofe Mölland in Iveland fanden sich vollkommen frische Krystalle, durchscheinend mit gelbbrauner oder brauner Farbe. Die Winkelmessungen zeigten auffallende Schwankungen, im allgemeinen ließen sich drei Typen von Krystallen unterscheiden, die eingehend beschrieben werden. D. 5,24—5,31. Die optische Unters. siehe im Original oder im Referat. Die Radioaktivität ist auffallend gering (0,022), der Thoriumgehalt kann somit höchstens 1,1% betragen. Sonst wurden in norwegischen Monaziten 3,81—11,57% ThO₂ gefunden. Wahrscheinlich steht die ungewöhnliche Frische des Monazits von Mölland in Zusammenhang mit seinem relativ geringen Gehalt an radioaktiven Elementen. (Norsk geologisk tidsskrift 2. Heft 3; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 39—42. 9/8. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

G. Gouy, *Gleichgewichtsbedingungen der Sonnenatmosphäre unter Berücksichtigung des Strahlungsdruckes*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1060; C. 1913. I. 371.) Die äußersten Schichten der Sonnenatmosphäre sind ausgedehnter, als sie es nach den Gesetzen der Gravitation und des Gasdruckes sein müßten. Vf. zeigt, daß zur Aufklärung dieses Widerspruches die Wrkg. des *Strahlungsdruckes* auf die *Metalldämpfe* der Sonne in Betracht gezogen werden muß, wenn man auch den genauen Betrag dieser Wrkg. zurzeit noch nicht ermitteln kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 186—91. [21/7.*].) BUGGE.

M. Lazarević, *Die Propylitisierung, Kaolinisierung und Verkieselung und ihre Beziehung zu den Lagerstätten der propylitischen jungen Gold-Silbergruppe*. Vf. erörtert u. definiert die Propylitisierung aus der Literatur u. gelangt zu folgenden

Ergebnissen: Die Propylitisierung erreicht in den obercretaceisch-tertiären Effusivgesteinen granodioritischen Magmas eine weite Verbreitung, wird durch postvulkanische Wrkkg. hervorgerufen, steht aber mit den Lagerstätten der propylitischen jungen Goldsilbergruppe gleicher Entstehung in keinem kausalen Zusammenhang. Man hat eine zeolithische und eine pyritische Propylitisierung zu unterscheiden, die durch Übergänge verbunden sind, dynamometamorphe Wrkkg. haben mit ihnen nichts zu tun. Nichts spricht dafür, daß der Metallgehalt der propylitischen jungen Goldsilbergruppe etwa durch aszendierende Dämpfe und Thermalwässer aus den zu Propylit umgewandelten Gesteinen ausgelaugt wäre. Beide Arten der Propylitisierung führen schließlich zu der räumlich weit beschränkteren Kaolinisierung, die meist nur eingeleitet worden ist. Der Kaolin ist nicht das Prod. der Einw. deszendierender schwefelsaurer Lsgg. auf das Nebengestein, entsteht auch nicht auf diese Weise aus Sericit. Die Lettenbestege an den Salbändern sind genetisch u. mineralogisch ganz verschieden von dem kaolinisierten Gestein. Die Verkieselung ist meist eine an die Lagerstätten gebundene Erscheinung, durch welche die beiden Typen der Propylitisierung sich verwischen und das Gestein zu einer Kieselsäuremasse mit Resten von Sericit, Kaolin, Alunit und Gips wird. Propylitisierung, Kaolinisierung u. Verkieselung sind eine stetige Funktion der postvulkanischen Phase, die erste fällt in die Grenzphase pneumatolytisch-hydrothormaler Bildungen, die beiden anderen sind hauptsächlich hydrothermale Bildungen. Mit der Verkieselung erreicht die Gesteinsumwandlung ihre höchste Stufe, auf sie folgt die Erzlagerstättenbildung, sie kann demnach als Leitzeichen zum Aufsuchen der Lagerstätten der propylitischen jungen Goldsilbergruppe dienen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 345—61. August. Wien.) ETZOLD.

M. Lazarević und E. Kittl, *Einige Untersuchungen der kupferkiesführenden Mineralgänge am Monte Mulatto bei Predazzo*. Nach einer Besprechung der Hauptliteratur und der allgemeinen petrographisch-geologischen Verhältnisse werden die erzführenden Mineralbildungen im Granit, bzw. in den pegmatitischen Granitapliten, die Erzgangbildungen im Plagioklasporphyrit, die Erscheinungsweise der Erze im Camptonit und die gangförmigen Mineralbildungen im Liebernitporphyr und den quarzführenden Feldspatgängen geschildert. Die Mineralgänge vom Mulatto erscheinen danach als sukzessive Bildungen der postvulkanischen Phase ein u. derselben Gesteinsruption, u. zwar nach der Kombination Scheelit-Turmalin-Flußspat-Molybdänglanz eines granitischen Magmas. Die Paragenesis (siehe im Original) von Bor-, Molybdän- u. Fluormineralien ist für die Wolframformation sehr charakteristisch, doch ist der Mulatto namentlich eine Lagerstätte von später gebildeten sulfidischen Kupfererzen. Obwohl die Lagerstätte als Prod. eines kontinuierlichen einheitlichen Prozesses erscheint, zeigt sich doch eine Abhängigkeit des Gangbestandes vom Nebengestein, so daß Auslaugungen stattgefunden haben müssen. Im allgemeinen beginnt die Ausscheidungsfolge mit Fluor, Wolfram u. Bor führenden Mineralien u. endet mit Kalkspat u. Sulfiden. Morphologisch ist das Mineralvorkommen ein System von Adern, die in der Regel nur wenige Zentimeter mächtig sind. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 407—12. 26/7. 421—30. 2/8. Wien.) ETZOLD.

F. Stella Starabba, *Über das Cuspidin in den Einschlüssen des Peperino der Albanerberge*. Vf. hat das bisher nur an zwei Stellen, am Mons-Somma und im Staate New-Jersey gefundene Cuspidin auch in dem Peperino von Ariccia angetroffen. Wie bei den beiden anderen Cuspidinen handelt es sich auch hier um metamorphosierte Kalk. Das Mineral zeigte ein graugrünliches Aussehen und bestand der Hauptmenge nach aus Calcit u. grünem, körnigem Pyroxen, außerdem

aus geringen Mengen bis zu 10 mm langen Hydrocrasitkrystallen von wechselnder chemischer Zus. Reichlich vorhanden war auch Glimmer in leicht grünlichen Lamellen, relativ spärlich war ein grüner Granat, vermisch mit einem weißen, strahligen Mineral, das sich u. Mk. als Wollastonit erwies. Das Mineral war mit vielen Höhlungen (geodine?) durchsetzt. Einige derselben waren ausgefüllt mit zahlreichen kleinen, haarförmigen, weißen Krystallen von bipyramidalem Habitus, welche von zahlreichen Fasern eines durchsichtigen, weißen, amorphen Minerals durchsetzt waren. Das krystallinische Mineral erwies sich als ein fluorhaltiges Calciumsilicat identisch mit dem Cuspidin von Scacchi (Rend. Napoli 1876), dessen Formel nach ZAMBONINI (Mineralogia Vesuviana, Napoli 1910. 273) $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_2\text{F}_2$ ist. Über den krystallographischen Identitätsnachweis vgl. Original. $a : b : c = 0,7243 : 1 : 1,9342$, $\beta = 89^\circ 22'$, D. 2,95. — Das amorphe Mineral besteht aus langen, transparenten, meist spiralig gewundenen Fäden von homogener Substanz, D. 2,82. Löst sich langsam und vollständig in HCl und HNO_3 , rasch in konz. H_2SO_4 unter HF-Entw.; beim Verd. der H_2SO_4 -Lsg. mit W. fällt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. $\text{CaO} = 61,5\%$ Gewichtsverlust, bei $155^\circ 3,0\%$, bei $700^\circ 4,5\%$. Über An- oder Abwesenheit von Si ließ sich kein direkter Beweis erbringen. Das amorphe Mineral ähnelt demnach in seiner Zus. dem Fluorit, ist aber scharf verschieden von diesem durch die D., durch das Fehlen jeglicher Schichtung, sowie durch seinen Ca-Gehalt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 871—75. 15/6. Palermo. Mineralog. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

St. J. Thugutt, *Neue Fundorte von Epinatrolith*. 1. Basalt von Salesel, beigemengt dem radialfaserigen Herschelit der innersten Zeolithblage der Drusen. 2. Phonolith von Salesel, eine Druse ganz mit dem mit Natrolith gemengten Epinatrolith, innen etwas Gismondin, gefüllt. Das Gemenge hatte D. 2,2525 und die unten stehende Zus. 3. Phonolith vom Schloßberg bei Teplitz, faseriges Gemenge von Epinatrolith, Natrolith u. Gismondin, darauf Natrolithprismen mit pyramidalen Endung. 4. Spitzberg bei Brüx, mit Natrolith und Skolezit oder mit Natrolith, Thomsonit und Kalkspat. 5. Basalt u. Peperin vom Puy de Marmant (Auvergne), begleitet von Natrolith und Analcim. Der Nachweis wird mit der Färbemethode geführt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
46,79	27,23	0,05	0,76	0,05	15,91	9,75	100,54.

(Compt. rend. Soc. Scientifique Varsovie 5. 72—73; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 32—33. 9/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

P. J. Beger, *Lamprophyre im Lausitzer Granitmassiv*. In Oberlichtenau bei Königsbrück durchsetzen den Lausitzer Granit ein *Kersantit* (Biotitdiabas bei M. VOIGT) und ein *Spessartit*. Von beiden werden Analysen und eingehende Beschreibungen der Gemengteile und Struktur gegeben, ersterer wird außerdem besonders mit den Kersantonen von BREST verglichen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 457—64. 1/8. Leipzig.) ETZOLD.

R. Görgey, *Die Zeolithe des Neubauer Berges bei Böhmischem-Leipa*. Als neu werden vom Neubauer (Mückenhaner) Berge beschrieben: *Mesolith*, stets mit Natrolith vergesellschaftet und orientiert verwachsen [genauer beschrieben von SCHEIT (Lotos 1911. 275)]; *Thomsonit* (Analyse von Mauritz unten), nicht in der Comptonitform u. nicht als eine der ältesten Bildungen, sondern in weißen, lockeren, asbestähnlichen Massen als jüngstes Mineral der Mandeln, D. 2,29, *Heulandit*, nur einmal gefunden, im böhmischen Mittelgebirge eine Seltenheit; *Phillipsit* in zusammen-

hängenden krystallinischen Krusten als Unterlage für die anderen Zeolithe u. für Pyrit. Die Sukzession der Zeolithe ergibt sich nach CORNU u. nach Vf. folgendermaßen: 1. Phillipsit, 2. Gyrolith, 3. Analcim, 4. Natrolith, 5. Mesolith, 6. Apophyllit, 7. Chabasit, 8. Thomsonit.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
42,66	27,53	12,43	4,59	0,20	13,42	100,83.

(Mitt. d. naturw. Ver. a. d. Univ. Wien 9. 17—22; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 30—31. 9/8. Ref. SLAVÍK.)

ETZOLD.

St. J. Thngutt, *Über die Zeolithe des Phonoliths vom Marienberg bei Aussig*. Vf. wendete auf den Phonolith seine Färbemethode an und konstatierte, daß der *Hydronephelit* ein Gemenge von Natrolith mit Hydrargillit oder Diaspor ist. Neu gefunden wurde Epinatrolith, Mesolith u. Gismondin. Die Paragenesis hängt von der wechselnden Zus. des Phonoliths ab, in dem bald der Nephelin, bald der Sodalith vorherrscht. Aus dem ersteren entsteht Natrolith, aus dem letzteren Epinatrolith. Die Kontaktminerale Wollastonit u. Granat werden in Apophyllit und Hibscht (lokal) umgewandelt. Gismondin entsteht aus Hauyn, Analcim aus Leucit. Manchmal entsteht Phillipsit an Stelle des Natroliths. Durch Einw. kalkreicher WW. bildet sich Mesolith oder Skolezit; wegen der Entstehung des Thomsonits ist man auf Vermutungen angewiesen. Das Überwiegen des Natroliths (30% aller Zeolithe) wird auf das im Gegensatz zu HIBSCH behauptete Überwiegen des Nephelins im Gestein zurückgeführt, auch dessen Ansicht, daß die Zeolithe durch direkte Ausscheidung aus dem Magma entstanden seien, wird zurückgewiesen. (Compt. rend. Soc. scientifique Varsovie 5. 64—69; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 32. 9/8. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Eero Mäkinen, *Die Granitpegmatite von Tammela in Finnland und ihre Minerale*. Die Pegmatite sind Gangbegleiter eines Mikroklinggranits, der aus 2,6 Muskovit, 1,5 Biotit, 26,1 Quarz, 20,8 Albit und 49,0 Mikroklin (83,6 Or, 15,3 Ab, 1,1 An) besteht. Aus der Beschreibung der zahlreichen Mineralien sei folgendes wiedergegeben: *Arsenkie* bestand aus 31,22 Fe, 16,68 S und 52,10 As, *Löllingit* aus 28,70 Fe, 71,09 As und einer Spur S. — Die Hauptmenge des Quarzes ist als β -Quarz krystallisiert. — *Andalusit* mit D. 3,118 hatte nach PETRAS Analyse sehr nahe die theoretische Zus. *Gigantolith* ist nach Vf. nicht eine Pseudomorphose nach Cordierit, sondern nach Turmalin, dessen trigonalen Habitus man oft noch in der Prismenzone erkennt. Die Pseudomorphosen bestanden aus Chlorit und Muskovit, sowie sekundärem blauem Turmalin, bisweilen waren auch noch Reste primären braunen Turmalins erkennbar. Die durch Analysen belegte Umwandlung des Turmalins in Gigantolith wurde durch pneumatolytische Prozesse bewirkt und ist jünger als die Krystallisation der primären Pegmatitminerale. — *Spodumen* kommt im Albitaplit von Kietyönmäki vor, hatte D. 3,186 und Zus. 1. — Vom *Turmalin* finden sich 3 Varietäten, eine grünblaue, eine blaue und eine braune. Letztere ist nach der quantitativen Analyse ein Eisenturmalin, die blaue enthält mehr Mg und weniger Fe, die Krystalle der braunen sind oft schon vor der Verfestigung des Magmas zerbrochen. — *Triphylin* ist in Kietyönmäki und Kulmala gefunden worden. Material von Skula hatte die Zus. 2. K u. F fehlen, Mg findet sich in Spuren. Der Triphylin von Kietyönmäki enthält 30,92% FeO u. 1,02 Fe₂O₃, was in guter Übereinstimmung mit PENFIELDS Angaben über die Beziehung zwischen Achsenwinkel und Mg-Gehalt steht. — *Heterosit*, eine Pseudomorphose nach Triphylin, findet sich bei Härkäsaari und Kietyönmäki, ist im Dünnschliff rotbraun durchsichtig und zweiachsig mit kleinem positiven Achsenwinkel.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅
1.	64,81	27,01	0,25	0,42	Sp.	0,43	0,44	Sp.	0,44	6,25	0,41	—
2.	0,50	—	2,76	31,09	8,49	6,13	—	—	2,71	6,95	0,42	41,08.

(Bull. Comm. Géol. de Finlande 35. 101 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 42 bis 45. 9/8. Ref. GOLDSCHMIDT.)

ETZOLD.

Leslie Russel Milford, *Neuere Analysen der Mineralwässer von Saratoga*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 24; C. 1913. I. 1135.) Nähere Beschreibung des Adams- und Islandsprudels, sowie der Ditch-, Flat- und Pumpquelle nebst vollständiger chemischer Analyse der Wässer derselben. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 557—60. Juli. [5/4.] Albany. New York. Hygien. Lab.)

GRIMME.

Analytische Chemie.

A. J. Patten und W. C. Marti, *Eine einfache Methode zur Herstellung neutraler Ammoniumcitratlösung*. Neutrale Ammoniumcitratlg. soll eine neutrale Lsg. von Triammoniumcitrat sein. Die Feststellung der Neutralität nach dem Verf. von HALL (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 559; C. 1911. II. 1914), beruhend auf der Best. der Leitfähigkeit, ist sehr umständlich und erfordert eine teure Apparatur. Die Vff. haben eine neue einfache chemische Methode ausgearbeitet, die sich auf die leichte Verbindungsfähigkeit von NH₃ und Formaldehyd zu Hexamethylentetramin basiert. Ihre „Titrationmethode“ wird wie folgt ausgeführt: 50 ccm der Citratlg. werden auf 250 ccm verd., 5 ccm der Lsg. versetzt man mit 4 ccm neutralem 40%ig. Formaldehyd und titriert mit 1/10-n. NaOH, Phenolphthalein als Indicator, die Säure. Die Rotfärbung soll auch nach Aufkochen bestehen bleiben. Andere 5 ccm der Lsg. werden in üblicher Weise mit MgO destilliert, im Destillat bestimmt man NH₃. Die Differenz beider Titrationen gibt die Menge ccm 1/10-n. NH₃, die noch zur vollständigen Sättigung von 1 ccm der Citratlg. nötig sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 567—68. Juli. [9/4.] East Lansing. Michigan. Experm. Station.)

GRIMME.

C. Engler und H. Sieveking, *Bemerkung zu der Mitteilung der Herren Hammer und Vohsen: „Über die Verwendung des Fontaktoskops zur Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwässern“*. (Vgl. S. 81.) Die geringe Genauigkeit, die HAMMER und VOHSEN mit dem App. der Vff. erzielt haben, rührt daher, daß sie die seit der ersten Publikation von ENGLER und SIEVEKING vorgenommenen Verbesserungen des Verf. nicht in Anwendung gebracht haben. (Physikal. Ztschr. 14. 658. 15/7. [20/5.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.)

BYK.

R. S. Mc Bride und E. R. Weaver, *Über die Bestimmung des Sulfats in Ammoniumsulfatlösungen etc.* Berichtigung zum Referat S. 714. Es werden die scheinbaren Differenzen in den Resultaten der Vff. mit denen von MUER, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 553; C. 1911. II. 987, besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 619—20. Juli. Bureau of Standards Washington, D. C.)

BLOCH.

J. L. Osborne, *Über die Filtration von Bariumsulfat*. KRAK (Chemist Analyst 1912. 26) hat gefunden, daß man Bariumsulfatniederschläge auf folgende Weise unter Anwendung von Saugwrkg. filtrieren kann: Man gießt die überstehende Fl. durch das Saugfilter, fügt, bevor der Nd. zu folgen beginnt, etwa 10 ccm einer

gesättigten, schwach sauren Lsg. von Ammoniumacetat zum Nd. und rührt gut durch; das feine BaSO_4 verwandelt sich augenblicklich in einen größeren Nd. und kann nun ohne weiteres abgesaugt werden, ohne daß es durch das Filter geht. — Der Vf., welcher diese Angaben voll bestätigen kann, hat der Theorie dieses Verf. durch eine Anzahl dahingehender Verss. nachgeforscht und gibt als Resultat an: BaSO_4 ist l. in Ammoniumacetatlg., und die Krystalle wachsen deshalb in h. Lsg. Wird BaSO_4 unter solchen Bedingungen gefällt, daß die Krystalle beinahe groß genug sind, um Filtration mit Absaugen zu erlauben, so genügt ein kurzes Erhitzen, um ihnen die erforderliche Größe zu geben. Da NH_4Cl und HCl BaSO_4 -Krystalle weder peptonisieren, noch verkleinern und doch das Wachsen beeinträchtigen, so ist es nicht zu verwundern, daß sie die Löslichkeit des BaSO_4 in Ammoniumacetatlgg. vermindern. (Journ. of Physical Chem. 17. 629—31. Oktober. CORNELL Univ. Lab. von BANCROFT.)

BLOCH.

E. O. Sommerhoff, *Über die katalytische Wirkung der Gerbstoffkolloide als Träger des Luftsauerstoffs (Pseudobakterien)*. (S. 544.) In Ergänzung seiner früheren Arbeit weist Vf. auf den Oxydationsvorgang der nassen Haut durch die Luft hin, der durch die katalytische Einw. der kolloidalen Gerbstoffe verursacht wird. Die entstandenen oxydierten kolloidalen Albumine unterscheiden sich von den kolloidalen Albuminen der Grünhaut dadurch, daß sie ihre Quellfähigkeit gegen W. sehr eingebüßt haben. Bei der Tanningerbung findet also einerseits ein Absorptionsvorgang der Gerbstoffe, andererseits ein Oxydationsvorgang unter Wasserabspaltung statt. Aus dieser Auffassung des Gerbvorganges heraus entwickelt Vf. auf Grund theoretischer Erwägungen Anforderungen an Gerbholzextrakte und deren Untere. (Collegium 1913. 416—20. 2/8. [26/7.] RÜHLE.

Alfred Vincent Elsdon und John Firth Stansfield, *Die Bestimmung kleiner Mengen Blei*. Zur Best. kleiner Mengen Pb fällt man in Ggw. von viel Fe^{+++} mit NH_3 (WILKIE, Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 636; C. 1909. II. 560), löst den Nd. in konz. HCl , reduziert das Fe mit Na_2SO_3 , kocht mit Ammoniumacetat und fällt mit Ammoniummolybdat. Das Bleimolybdat wird nochmals in konz. HCl gelöst, die Lsg. in Ggw. von Weinsäure mit NH_3 neutralisiert u. nach Zusatz von wenig HCl durch Kochen mit Ammoniumacetat wieder gefällt; der Nd wird nach dem Glühen gewogen. Sn, Sb und P werden durch den Fe-Nd. mit gefällt; man trennt dann Fe und Phosphorsäure mittels H_2S in Ggw. von HCl ab, entfernt Sn u. Sb mittels Schwefelammonium, löst PbS mit HCl u. Br u. fällt als Molybdat. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1039—42. Juni. Woolwich. Polytechnic.)

FRANZ.

Ernst Zerner, *Zum Nachweis des Formaldehyds mit p-Nitrophenylhydrazin*. Bei der Rk. zwischen Formaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin entstehen je nach den Bedingungen zwei verschiedene Substanzen. Arbeitet man bei Zimmertemp. und verwendet keinen großen Überschuß an Formaldehyd, so erhält man glatt das p-Nitrophenylhydrazon des Formaldehyds (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1807; C. 99. II. 199); rötliche Nadeln (aus Bzl.), F. 181° , gibt mit KOH eine rotviolette Färbung. Arbeitet man hingegen in der Wärme und mit einem großen Formaldehydüberschuß, so gelangt man zu einer Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_6$, die am besten durch rasches Eingießen einer ca. 65° warmen Lsg. von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in 40%ig. Formalinlg. als kleinkristallinischer, gelber Nd. erhalten wird. Krystalle (aus Bzl.), F. unscharf 222 — 225° zu rubinroter Fl. Gibt weder mit alkoh., noch mit wss. KOH eine Färbung; beim Aufkochen mit verd. H_2SO_4 in Dest. mit Dampf geht etwas Formaldehyd über. Vermutlich ist die Verb. 1,4-Bisnitrophenyl-

1,2,4-dihydrotriazol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ (Monatshefte f. Chemie 34.
957—61. 22/7. [24/4.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

P. Carles, *Gelatine in Gummipastillen*. Bezugnehmend auf die Arbeit von DURIER (S. 312) teilt Vf. nachstehendes sehr einfaches Verf. zum *Nachweis von Gelatine* mit. An einen S-förmig gebogenen Draht befestigt man am einen Ende eine der zu untersuchenden Pastillen und bringt das Ganze in ein Becherglas mit k. W. Enthält die Pastille nur Gummi und Zucker, so tritt nach kurzer Zeit vollständige Lsg. ein, ist auch Gelatine vorhanden, so bleibt diese ungelöst. Dies Verf. eignet sich auch zur *Unters. von Lakritzkugeln*. (Ann. des Falsifications 6. 384. Juli. Bordeaux.) GRIMME.

Wilhelm Gerö, *Die Beurteilung der durch Wasser verdünnten Milch auf Grund des Säuregrades*. Es wird darauf hingewiesen, daß sich der Säuregrad normaler Milchen zwischen 17—19° nach THÖRNER (10 ccm Milch, mit 20 ccm H₂O verd., mit 1/10-n. NaOH und Phenolphthalein titriert und auf 100 umgerechnet) bewegt und derjenige gewässertes Milchen zum Teil erheblich unter diese Werte sinkt; bei einer mit 10% W. verd. Milch liegt er bereits bei 14—15°. Hierin liegt ein Mittel, Wässerungen zu erkennen und der Wässerung verdächtige Proben aus einer Reihe von Proben schnell auszusecheiden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 499. 15/8. Temesvar. Chem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

H. J. Lucas, *Die Bestimmung von Nitrobenzol in Erdnußöl*. Die Methode des Vfs. beruht auf der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin und Best. des letzteren als Hydrochlorid und wird wie folgt ausgeführt: 30 g des zu untersuchenden Öles werden in einem gewogenen 150 ccm-Erlenmeyer mit Glasstopfen mit 5 g Zinkstaub gut gemischt und mit 10 ccm konz. HCl versetzt. Man mischt durch 3 bis 4 schnelle Wirbel, gibt 10 ccm W. hinzu und schüttelt kräftig durch. Ist nach 5 Sekunden der Nitrobenzoleruch noch nicht verschwunden, so schüttelt man noch 15 Minuten, spült dann den Inhalt des Kolbens mit 50 ccm Ä. und 25 ccm W. in einen Scheidetrichter unter Zurückhaltung des Zinks, welches für sich in einem zweiten Schütteltrichter mit 25 ccm Ä. und 25 ccm 5%ig. HCl gewaschen wird. Die wss. Lsg. gibt man in den ersten Trichter, wäscht die vereinigten Ätherlsgg. der Reihe nach mit 25, 10 und 5 ccm 5%ig. HCl und vereinigt alle sauren Lsgg. nach dem Filtrieren. Man hat dann eine klare Lsg. von ZnCl₂ und Anilinhydrochlorid, welche mit 50 ccm konz. NaOH versetzt wird. Zn bleibt als Natriumzinkat in Lsg., während das Anilin sich ölig abscheidet. Das Öl wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ä. in Lsg. gebracht und aus dem Ä. mit verd. HCl wieder ausgeschüttelt. Durch Eindampfen in einer Platinschale wird das Anilinchlorid zur Krystallisation gebracht, wobei darauf zu achten ist, daß zur Vermeidung eines Verspritzens oder Zers. nicht zu weit eingengt wird. Schließlich trocknet man im Exsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Durch Veraschen stellt man den Gehalt an mitgerissenen Salzen fest und bringt diese vom Resultat in Abzug. Ausbeute an Nitrobenzol 92—96%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 576—77. Juli. [18/3.] San Juan, P. R. Chem. u. nahrungsmittelchem. Lab.) GRIMME.

A. M. Muckenfuss, *Vorläufiger Bericht über eine praktische Schnellmethode zur Wertbestimmung von Farben und Firnissen*. Der Trocknungsprozeß von Farben und Firnissen wird sowohl durch chemische, wie physikalische Eigenschaften und

Veränderungen der einzelnen Komponenten bedingt. Es kommen in Betracht: Die Rkk. zwischen dem Vehikel und der Luft und mit dem Farbpigment, Rkk. zwischen der Farbe und der Grundlage und zwischen den einzelnen Farbkomponenten untereinander. Außerdem sind von Einfluß die Änderungen in der Krystallform der Pigmente und physikalische Umwandlungen des Farbträgers infolge der Einw. der Luft. Die Summe aller Veränderungen bringt den Trocknungsprozeß zuwege. Die Methode des Vfs. beruht auf der Best. der Durchdringlichkeit der entstehenden Farbhäute, welche progressiv der Trocknung abnimmt. Ein geeigneter App. wird näher beschrieben, die mit den verschiedensten Farbmischungen erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt, doch lassen sich zurzeit noch keine allgemein gültigen Schlüsse ziehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 535—49. Juli. [25/3.*] Milwaukee, Wis.) GRIMME.

A. Auguet, *Untersuchungen über die Bestimmung der ätherischen Öle in Wermut und ähnlichen Likören und in alkoholischen Lösungen ätherischer Öle nach der offiziellen französischen Methode.* Die offizielle Methode stellt eine Modifikation des Verf. von SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE (C. 1913. I. 543) dar, welches auf der Best. der Jodabsorption der äth. Öle in alkoh. Lsg. bei Benutzung von HÜBLscher Jodlsg. basiert. Die Best. gestaltet sich folgendermaßen: Die äth. Öle werden durch Dest. von Zucker, Farbstoff, nichtflüchtigen SS. etc. getrennt, wobei darauf zu achten ist, daß der Gehalt an A. während der Dest. nicht über 50° steigt. Auffüllen des Destillats auf das ursprünglich in Arbeit genommene Volumen und Bestimmen der Jodzahl in 50 cem. Blinder Vers. mit 50 cem A. von derselben Stärke wie das Destillat. Vf. berichtet über seine vergleichenden Bestat. zwecks Klärung des Einflusses von Alter und Säuregehalt der Jodlsg., Temp. u. Einwirkungsdauer. Ebenso wurden Verss. mit WIJSScher Jodmonochloridlsg. angestellt. Auf Grund des reichhaltigen, in Tabellen niedergelegten Materials lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zur Erzielung einwandfreier Resultate muß die Jodlsg. stark sauer sein (7,5—10 g HJ auf 1 l), Versuchstemp. möglichst genau 18°, Dauer des Vers. 2 Stdn. WIJSSche Jodlsg. gibt in alkoh. Lsg. unbrauchbare Resultate. (Ann. des Falsifications 6. 385—96. Juli. Brest. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Hans Wolff, *Über die Prüfung von Terpentingöl nach dem D. A.-B. V.* Für die Best. der vom Vf. für Terpentingöle früher (Pharmaz. Ztg. 58. 288; C. 1913. I. 1792) empfohlenen Bromzahl eignet sich besser ein abgeändertes Verf., das unter Verwendung der Arzneibuch-Bromlsg. ausgeführt werden kann: 2 cem oder genau 2 g Terpentingöl werden in einem 100 cem-Meßkolben mit Petroleumbenzin auf das Volumen 100 cem gebracht. In einer Flasche mit Glasstopfen werden nun je 50 cem der KBrO_3 - und KBr -Lsg. des Arzneibuchs gemischt, zu dieser Mischung aus einer Bürette 4 cem der obigen Terpentingöllsg., darauf 5 cem H_2SO_4 gegeben u. die Flasche sofort verschlossen. Man schüttelt etwa 1 Min., gibt dann tropfenweise die Terpentingöllsg. zu unter Umschütteln, bis die durch Br rotgefärbte Benzinschicht entfärbt wird. Die Bromzahl berechnet sich aus den im ganzen verbrauchten cem Terpentingöllsg.; sie ist bei Anwendung von 2 g Terpentingöl $\frac{1200}{x}$, bei Anwendung von 2 cem Terpentingöl $\frac{1200}{x \cdot s}$, wobei x die Anzahl cem Terpentingöllsg. und s das spezifische Gewicht des Terpentingöls bedeutet.

Reines Terpentingöl hat die Bromzahl 215—230, seltener 210. Vf. gibt noch einige praktische Winke für die Ausführung der Best.

Prüfung auf Kienöl: 5 cem des zu prüfenden Terpentingöls werden mit 5 Tropfen Nitrobenzol versetzt und einmal aufgeköcht, dann fügt man 2 cem HCl (25%ig) zu

und erhitzt 10 Sek. zum Sd. Alle Kienöle ergaben eine starke Braunfärbung der Ölschicht; die HCl wird braun bis schwarz. *Terpentinöle* zeigen entweder keine Färbung oder eine hellgelbe, grünstichige Ölschicht u. eine hellbraun gefärbte HCl. Ein Zusatz von 5% Kienöl zu Terpentinöl ist deutlich wahrnehmbar. (Pharmaz. Ztg. 58. 470—71. 14/6. Berlin. Lab. Dr. HERZFELD.) ALEFELD.

A. F. Kunberger, *Eine kurze Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit der zur Gasreinigung verwendeten Oxyde*. Die von einer Gasreinigungsmasse absorbierte Schwefelwasserstoffmenge hängt nicht von der Menge des darin enthaltenen Eisenoxyds ab. Eine Masse von doppeltem Eisenoxydgehalt vermag bisweilen nur $\frac{1}{10}$ an Schwefelwasserstoff zu absorbieren. Um nun die von einem Oxyd zersetzbare Menge Schwefelwasserstoff zu bestimmen, wägt der Vf. das durch die Rk. neben Eisensulfid gebildete W. in einem mit geschmolzenem Chlorecalcium gefüllten Rohr. Eine Glasröhre mit Kugel enthält das Eisenoxyd; die Röhre ist auf der der Kugel gegenüberliegenden Seite verbunden mit einem U-Rohr. An das Oxyd schließt sich eine dünne Schicht Baumwolle und daran, die Kugel füllend, gekörntes Chlorecalcium mit einer Baumwollschicht zum Abschluß. 5 g Oxyd werden mit etwa 2 g Sägespänen zusammen in die Röhre gewogen und das Gesamtgewicht festgestellt. Dann wird in einem KIPPSchen App. entwickelter H_2S mittels eines Rohres von stecknadelfeiner Öffnung durch das trocknende U-Rohr 1 Stde. lang in die gewogene Röhre geleitet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der vom Oxyd aufgenommenen, bezw. zersetzten Menge H_2S . Dividiert man die Menge des angewendeten Oxyds in dieses Gewicht, so erfährt man den Prozentgehalt des zersetzten Schwefelwasserstoffs, und aus letzterem kann der Schwefel berechnet werden. — Nach der ersten Best. ist das Oxydrohr vom Calciumrohr abzutrennen, und so lange mit Wasserdampf gesättigte Luft durchzuleiten, bis die Masse vollständig wiederbelebt ist. — Dann kann die Best. mit dem gleichen Oxyd wiederholt werden. Ist die Wirksamkeit bei der zweiten Probe nahezu die gleiche wie bei der ersten Probe, so ist das Material stark aktiv. Die Probe kann auch so oft vorgenommen werden, als das Oxyd in der Praxis wiederbelebt werden soll, wodurch vor der Anwendung seine Gesamtkapazität gefunden wird. — Dieses Bestimmungsverf. gibt richtigere Resultate als die chemische Analyse allein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 580—81. Juli. [23,5.] Chem. Lab. United Gas Improv. Co. Philadelphia.) BLOCH.

Technische Chemie.

W. M. Booth, *Wasserversorgung für Fabrikbetriebe*. Vf. schildert die Notwendigkeit, vor Anlage eines Fabrikbetriebes die Wasserverhältnisse des erwähnten Platzes auf ihre Verwendbarkeit als Gebrauchswasser für den gewünschten Fabrikationszweig und als Trinkwasser zu prüfen, um sich nachher vor unliebsamen Kosten für Reinigung, Enthärtung, Enteisung etc. zu schützen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 604—5. Juli. [März.*] Syracuse, N. Y. Dillaye Building.) GRIMME.

Karl Thelen, *Physikalisches über Gasströmungen*. Wiedergabe eines Vortrages, in dem die Energieverteilung eines strömenden Gases in Röhren von gleichmäßigem u. wechselndem Querschnitt bei geringer Geschwindigkeit u. nach Überschreitung der kritischen Geschwindigkeit, bei der die Stromfäden nicht mehr parallel sind, sondern regellos durcheinander wirbeln, eingehend an der Hand von Diagrammen besprochen wird. Es werden dann die Energieverluste in Röhren mit konstantem und wechselndem Querschnitt, wie sie z. B. beim Einblasen eines Gases in ein

Kammer auftreten, und durch Rohrkrümmer erörtert, woran sich eine Betrachtung über den Druckverlauf in senkrechten Gasströmungen und über den Wert von Druckbestat. anschließt. Den Schluß bildet die Erörterung einiger technischer Beispiele: *Druckverlauf in einem Schornstein, in den Heizgaskanälen bei Sulfatmuffelöfen* und in einem *Schwefelsäurebleikammersystem*. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 449—56. 15/8.) MEYER.

Ludwig Springer, *Die Verwendung der seltenen Glasoxyde bei der Glasfabrikation*. Es werden die bisher mit der Verwendung der seltenen Glasoxyde Bariumoxyd, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Borsäure und Phosphorsäure in der Glasfabrikation gewonnenen Erfahrungen zusammengestellt. (Sprechsaal 46. 476—78. 7/8. 495—96. 14/8. 511—12. 21/8. 525—27. 28/8. Zwiesel im bayr. Wald.) BLOCH.

Gilbert Rigg, *Die Abnutzung feuerfester Steine durch den Gebrauch*. An der Hand von mkr. Bildern wird gezeigt, wie feuerfeste Schamottesteine durch Einfluß des Feuerungsmaterials und der erhitzten Mineralien allmählich porös u. so durchdringbar für Gase werden, wodurch ein sicherer, langsam fortschreitender Zerfall bedingt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 549—54. Juli. [15/4.] Palmerton, PA. Unters.-Lab. der New Jersey Zinc Co.) GRIMME.

Walter B. Schulte, *Der Einfluß von Schlacken auf die Korrosion von in Lehm eingebettetem Eisen*. Die stets schwefelhaltigen Schlacken erzeugen durch die Feuchtigkeit der Lehmschicht H_2SO_4 , welche die Ursache der Entstehung eines elektrischen Stromes wird, der zersetzend auf das Eisen wirkt. Vf. beschreibt einen praktischen App. zur Messung des Stromes. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 554—57; Juli 1913. [September 1912.*] Madison, Wis.) GRIMME.

Aufhäuser, *Die spezifischen Eigenschaften und Unterschiede der festen und flüssigen Brennstoffe und ihre technische Bedeutung*. Es werden die allgemeinen Eigenschaften und die chemische Zus. der fl. und festen Brennstoffe: Benzin, Petroleumgasöl, Benzol, Teeröl, dickflüssiger Teer, Gasflamkohle, Fettkohle, Braunkohle, Anthrazit, Holz, reine Cellulose, ferner der Heizwert vergleichend besprochen und das Verhalten bei der trockenen Dest. der Kohle betrachtet. Die letzten Betrachtungen lassen eine chemische Konstitution auch der Kohlen und deutliche Unterschiede dieser Konstitution deutlich erkennen. (Stahl u. Eisen 33. 1226 bis 1232. 24/7. Hamburg.) LEIMBACH.

J. Elliot Gilpin und P. Schneeberger, *Fraktionierung von californischem Petroleum mittels Diffusion durch Fullererde*. Im Anschluß an die Unterss. von GILPIN u. CRAM (Amer. Chem. Journ. 40. 495; C. 1909. I. 229) und GILPIN und BRANSKY (Amer. Chem. Journ. 44. 251; C. 1910. II. 1559) berichten Vf. über das Verhalten von dickem californischem Rohpetroleum bei der Diffusion durch Fullererde. Die umfassenden Verss. führten zu den folgenden Ergebnissen.

Bei Petroleum, dessen D^{20} 0,912 erreicht, bewirkt die Diffusion durch feinkörnige Fullererde keine Fraktionierung. Durch Erhöhung der Temp. auf 75° wird die Fraktionierung ermöglicht. Enthält das Petroleum Schwefelverb., so besteht die Wrkg. der Diffusion darin, daß leichtere Fraktionen ausgeschieden werden, die weniger S enthalten, als das ursprüngliche Rohöl. Im Rohpetroleum enthaltene N-Verb. werden beim Aufsteigen durch die Fullererde aus dem Öle entfernt und in der Erde angereichert. Gemische aus Benzol und Petroleum geben bei der Diffusion durch Fullererde Fraktionen, die sowohl in chemischer als auch in physi-

kalischer Beziehung ein charakteristisches Verhalten zeigen, das von der Natur des vorhandenen Benzols und Paraffinöls abhängig ist. Die Fraktionierung von an Benzol- u. Olefin-KW-stoffen reichem Petroleum ergibt Fraktionen, deren Gehalt an Benzol- u. Olefin-KW-stoffen gleichmäßig mit dem Ansteigen der D.D. der aufeinanderfolgenden Fraktionen wächst. Diese Erscheinung läßt sich durch die Annahme erklären, daß das Petroleum ein Emulsoid darstellt, u. daß Fullererde wie eine dialysierende Scheidewand wirkt, welche die Paraffinöle durchläßt u. vermöge ihrer großen Oberfläche die Adsorption u. Koagulation des bituminösen Materiales bewirkt, so daß die Fullererde mit den S- u. N-Verbb, sowie mit den Benzol- u. Olefin-KW-stoffen beladen wird. (Amer. Chem. Journ. 50. 59—100. Aug. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

A. Harzer, *Das Vorkommen von Diolefinen im Steinkohlengas*. (Vorläufige Mitteilung.) Es sollten die KW-stoffe im Steinkohlengas ermittelt werden, welche für die Synthese des Kautschuks, der Terpene und Campherarten von Wichtigkeit sind. In einem Benzolvorlauf, der von ca. —5 bis 75° siedete, befanden sich außer Paraffinen und Olefinen Acetylene der Struktur $R'C\equiv CR$ und $RC\equiv CH$ und ca. 30% Diolefine der Struktur $C(RR')=C(RR')$, $CH_2=CR\cdot CH=CH_2$, bezw. $RCH=CH\cdot CH=CH_2$. Näher untersucht wurden die Diolefine: *Allen*, $CH_2=C=CH_2$, gasförmig, F. des Tetrabromids —18°, Kp. 220°, Kp. des durch H_2SO_4 erhaltenen Ketons, $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$, 56°, α -*Methylallen*, $CH_3\cdot CH=C=CH_2$, Kp. 18°, F. des Tetrabromids —17°, Kp. des Ketons, $C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$, 78,6°, α_1, α -*Dimethylallen*, $(CH_3)_2C=C=CH_2$, Kp. 41°, Kp. des Ketons, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$, 93—94°. *Butadien*, $CH_2=CH\cdot CH=CH_2$, Kp. —1°, F. des Dibromids 115°. α -*Methylbutadien*, $CH_3CH=CH\cdot CH=CH_2$, Kp. 42°, β -*Methylbutadien*, $CH_2=C(CH_3)\cdot CH=CH_2$, Kp. ca. 35°, Kp. des Tetrabromids 155—160°, β, γ -*Dimethylbutadien*, Kp. 69°. Die drei ersten Diolefine geben Dihydrobenzol, bezw. Derivate desselben, die vier letzten geben Kautschuk oder Terpene oder Camphene. Wss. SO_2 erzeugt weiße Ndd., die nur in starken Alkalien oder in ammoniakal. Kupferchlorürlsg. l. sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 750. 26/7. Berlin-Tempelhof.)

LEIMBACH.

Clarence Hall und Spencer P. Howell, *Untersuchungen über Zündschnüre und Bergwerksschwärmer*. Eine Reihe verschiedener Zündschnüre wurden auf Verbrennungsgeschwindigkeit, Zus. und Anordnung der Hüllen u. Pulverseelen, Zersetzungsprodd. beim Abrennen, Zündung beim Sprühen und Verhalten in explosiven Gasgemischen untersucht; die praktische Verwertung der Resultate wird diskutiert. — Analogen Proben wurden Bergwerksschwärmer unterworfen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 105—7. 15/3. 148—52. 15/4. Pittsburg. Station des Bureau of Mines.)

HÖHN.

Carlo Apostolo, *Über die Gerbung der Haut mit frisch gefälltem Schwefel*. Der Vf. untersuchte, ob der Schwefel in bereits gefälltem Zustand in W. gerbende Eigenschaften und also ein analoges Verhalten wie die von SOMMERHOFF (S. 544) geprüften unl. Substanzen zeigt. Das folgende Verf. der *Schwefelgerbung* ergibt gute Resultate: Man zers. eine ziemlich konz. Natriumthiosulfatlsg. nach und nach mit Milchsäure, und zwar so, daß zuerst ein großer Überschub von Natriumthiosulfat vorhanden bleibt. In diese trübe Lsg. bringt man eine geschwellte Grünhaut (Lammhaut) und schüttelt einige Zeit. Wenn die Lsg. klar, der gefällte Schwefel also von der Haut vollständig absorbiert ist, nimmt man die Haut heraus, versetzt die Fl. erneut mit Milchsäure und läßt den gefällten Schwefel abermals von der Haut resorbieren. So zers. man allmählich die gesamte Natriumthiosulfatlsg., vermeidet zum Schluß aber einen Überschub von Milchsäure. Man erhält so ein

sehr weißes Leder von außerordentlicher Weichheit und schönem Aussehen, welches dem Einfluß von kaltem W. gut widersteht und mit CS_2 behandelt nur sehr wenig Schwefel abgibt, wahrscheinlich nur den mechanisch haftenden. Gegen h. W. ist es unbeständig. Bestst. nach ESCHKA ergaben einen Gehalt von 2,5–3,5% Schwefel, auf das bei 70–80° getrocknete Leder berechnet. (Collegium 1913. 420–21. 2/8. [28/7.] Lab. di chim. industr. Politecn. Turin.) BLOCH.

F. Garelli und C. Apostolo, *Einwirkung von Wismutsalzen auf die Haut*. Es werden einige Verss., die die bemerkenswerte gerbende Eigenschaft bestimmter Lsgg. von Bi-Salzen zeigen, besprochen u. theoretische Erwägungen zur Erklärung dieser Erscheinung daran geknüpft. (Collegium 1913. 422–24. 2/8. [29/4.] Turin. Lab. di Chimica industriale del R. Politecnico.) RÜHLE.

F. Garelli und C. Apostolo, *Über die Gerbung mit Fett- und Harzsäuren*. Es ist von einem der Vff. (R. Académie des sciences de Turin 1910. — Congrès de la Société des Sciences. Neapel. Dez. 1910) gezeigt worden, daß bei der Fettgerbung die gerbende Wrkg. hauptsächlich von den Fettsäuren ausgeht, und daß die Wrkg. der neutralen Glyceride dabei lediglich mechanischer Art ist, indem sie das Leder geschmeidig machen. Vff. haben diese Verss. neuerlich wieder aufgenommen und dabei feststellen können, daß es, um eine gerbende Wrkg. der Fettsäuren zu erzielen, nicht nötig ist, sie in alkoh. Lsg., wie dies KNAPP tat, oder als NH_3 -Salze in wss. Lsg. nach GARELLI einwirken zu lassen, sondern daß auch die unl. in W. suspendierten Fettsäuren, von der Haut aufgenommen werden u. sie gerben. Das Kolophonium verhält sich den Fettsäuren ähnlich; das erhaltene Leder ist aber wenig geschmeidig. (Collegium 1913. 425–28. 2/8. [Juli.] Turin. Lab. di Chimica industriale del R. Politecnico.) RÜHLE.

Edmund Stiasny, *Syantane — neue künstliche Gerbstoffe*. (Vgl. DIERDORF, S. 551.) Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Entw. der Gerberci und über die Fragen, die diese der wissenschaftlichen Arbeit zu lösen gibt, bespricht Vf. kurz die Darst. und Gewinnung der von ihm entdeckten *Syantane*, insbesondere des *Neradols D* u. seine Eignung zum Gerben (vgl. nachfolgendes Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 775–77. 15/8. [5/5.*]) RÜHLE.

Georg Grasser, *Neradol D*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der chemische Vorgang, der bei der B. wasserlöslicher Formaldehydkondensationsprodd. sulfonierter Phenole — der *Syantane STIASNYS*, zu denen das *Neradol D* gehört — eintritt, ist insofern von besonderer Bedeutung, als auf gleiche Weise bisher nur wasserunlösliche Prodd. erhalten wurden (Bakelite, vgl. BAEKELAND, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 932; C. 1912. I. 1345). *Neradol D* ist eine dickflüssige bis teigförmige M. von etwa 40° Bé., klar in W. l. Die wss. Lsg. gibt folgende Rkk.:

Methylorange	Rotfärbung.
BaCl_2	starker, weißer, in HNO_3 unl. Nd.
CuSO_4 und NH_3	rotbraune Fällung, im Überschusse des Fällungsmittels zur tiefbraunen Lsg. l.
FeCl_3	tiefblaue Färbung.
Bleiacetat	weißer Nd.
Gelatine	flockiger Nd.
salzsaures Anilin	starker, weißer Nd.
basische Anilinfarbstoffe	Fällung.

CuSO_4 , NH_3 , Bromwasser, Salzsäureformalin, Zinkacetat, kristallisiertes Na_2SO_3 ,

Ca(OH)₂, Jodwasser geben keine Rk. Diese Rkk. zeigen die große Ähnlichkeit des Neradols D mit echten Gerbstoffen. In Ä., CS₂, Clif, CCl₄, Epichlorhydrin, Amylalkohol, Aceton u. Bzl. ist Neradol D unl., in A., Eg. und Essigäther bis auf den Gehalt an anorganischen Bestandteilen l. Die Zus. wurde gefunden zu (%): W. 34,5, gerbende Stoffe 32,5, l. Nichtgerbstoffe 33,0, Unlösliches O, Asche (Na₂SO₄) 17,4. Das Mischen mit Gerbbrühen aus vegetabilischen Gerbstoffen ist ohne Eintreten einer Fällung durchführbar. Weitere Bemerkungen betreffen die Verwertbarkeit des Neradols D zum Gerben. (Collegium 1913. 413—16. 2/8. [3/7.] Graz.)
RÜHLE.

Gustav Eberle, *Ein neuer Äscher. Eine Richtigstellung.* Zu RÖHMS Veröffentlichung (S. 551) verweist Vf. neben anderen einschlägigen Arbeiten auch auf seine Ausführungen über Enzymbeizen (Collegium 1911. 278 und 305; C. 1911. II. 1064.) (Collegium 1913. 422. 2/8. Stuttgart.)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 263431 vom 21/10. 1911. [5/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Haltbarmachung von diazotierten Nitranilindösungen*, darin bestehend, daß man den Nitranilinen vor oder nach der Diazotierung weniger als die ihnen entsprechenden Mengen von aromatischen Sulfosäuren oder deren Salzen zusetzt. Verwendet man z. B. eine Naphthalintrisulfosäure, so genügt von dieser S. bereits $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des angewandten Nitranilins, um eine vorzügliche Haltbarkeit zu erzielen.

Kl. 8n. Nr. 263647 vom 30/7. 1912. [29/8. 1913].

Gebrüder Enderlin, Druckfabrik und Mechanische Weberei, Akt.-Ges., Wien, *Verfahren zum Buntätzen von Indigo und anderen mit Reduktionsmitteln ätzbaren Färbungen mit Küpenfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine mit Reduktionsmitteln, wie Rongalit CL (Sulfoxylat mit Alkarylreste enthaltenden Ammoniumbasen) und den üblichen Zusätzen, wie Anthrachinon oder Zinkoxyd, hergestellte Indigoätzfarbe mit Eisen- und Zinnsalzen oder Zinnoxidul und dem Küpenfarbstoff mischt, auf die mit ätzbaren Farbstoffen gefärbte Ware aufdrückt, dämpft und durch eine Natronlaugenpassage mit nachfolgender Säurepassage den beigemengten Küpenfarbstoff zur Entw. bringt.

Kl. 12i. Nr. 263650 vom 15/2. 1912. [5/9. 1913].

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxydlösungen*. Wenn man neutrales Wasserstoffsuperoxyd mit einer geringen Menge Seife — z. B. 3 $\frac{3}{10}$ ig. neutrales H₂O₂ mit 0,2 pro Mille Marseiller Seife — versetzt, reagiert dieses Gemisch anfangs neutral, die Fl. wird aber häufig schon beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. oder rascher und sicherer durch Erwärmen auf z. B. 55° allmählich deutlich sauer gegen Lackmuspapier. Eine solche mit geringer Menge Seife versetzte Lag. zeigt eine außerordentliche Beständigkeit sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temp.

Kl. 12i. Nr. 263652 vom 27/7. 1909. [29/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 260134; C. 1913. II. 102.)

Wilhelm Kochmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Ausführung beliebiger Reaktionen im Flammenbogen*. Für die Vornahme von Gasreaktionen, bei denen

die Geschwindigkeit der B. und der Zers. nicht so groß ist wie bei der Erzeugung von Stickoxyden, ist die Ausbildung der einzelnen Elektrode als Düse nicht notwendig. Auch kann die Führung der Gase in beliebiger Richtung zu der Flamme erfolgen. Ordnet man den Flammenkegel vertikal an, so kann man zweckmäßig entweder die Enden der gleichpoligen Elektroden oder der Düse mit einer kleinen Vertiefung, bezw. Rinne versehen, in der sich das geschmolzene Metalloxyd befindet.

Kl. 121. Nr. 263 653 vom 25/6. 1912. [5/9. 1913].

Albert Teichmann, Zeitz, Prov. Sa., Verfahren zur Wiedergewinnung des Graphits aus den Scherben unbrauchbar gewordener Graphittiegel. Die etwa auf Faustgröße zerschlagenen Graphittiegel werden, je nach der Art der Scherben, 4—12 Stdn. der Wrkg. von Schwefel-, Salz-, Salpetersäure oder einer diesen in Wrkg. gleichkommenden S. ausgesetzt, wodurch der Verband zwischen dem Graphit und den anderen Bestandteilen des Tiegels gelöst wird. Alsdann wird das Prod. in passenden Öfen, Retorten o. dgl. bis zur Rotglut zum Ausglühen gebracht, wobei die S. verdampft und der Verband so weit zerstört wird, daß die Stücke ganz mürbe sind. Hierauf läßt man das Material auf Brechwalzen laufen, um die Schlacken abzulösen, die alsdann auf Sieben ausgeschieden werden. Das verbleibende Prod. wird darauf endlich einem möglichst langen Mahlprozeß mit Zwischenschaltung von Sieben unterworfen, der ein tadelloses Graphitmaterial von den jeweils gewünschten verschiedenen Feinheiten — etwa sechs Sorten Graphit u. zwei Sorten Graphitmehl — ergibt. Hierbei ist die Anwendung unbedingt gleicher Geschwindigkeit der Walzen Bedingung.

Kl. 121. Nr. 263 432 vom 4/5. 1910. [5/9. 1913].

Jean Billiter, Wien, Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloriden und ähnlichen Salzen, bei welcher die Elektroden annähernd horizontal, die Anoden oberhalb der streifenförmigen oder stabförmigen Kathoden angeordnet sind, und bei welcher sich der chlorhaltige Elektrolyt über dem alkalihaltigen Elektrolyten bei gleichzeitiger Speisung von oben schiebt und von dort durch die Zwischenräume, welche die Kathodenflächen offen lassen, von oben nach unten, somit hauptsächlich annähernd quer zur Kathodenfläche und über die ganze Fläche in möglichst gleichmäßigem Strom unter tunlichster Vermeidung von seitlichen Bewegungen der Elektrolytflüssigkeit geleitet wird. Die Kathodenstreifen oder -stäbe sind einzeln durch an den Seitenwänden und der Unterseite geschlossene oder an der Unterseite in ihrer ganzen Länge oder nur an einzelnen Stellen aufgespaltene, stromdurchlässige Membranen, vorzugsweise solche aus schlauchförmigem Gewebe, eingehüllt.

Kl. 120. Nr. 263 159 vom 13/2. 1912. [29/8. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung harzartiger Produkte. Es wurde gefunden, daß man harzartige Prodd. von wertvollen Eigenschaften erhält, wenn man auf *Dihydrobenzol*, seine Homologen, die Derivate und Ringisomeren dieser Körper, sowie auf Substanzen, welche in diese Körper übergehen können, wie *Dichlorcyclohexan*, Kondensationsmittel zweckmäßig in der Wärme einwirken läßt, wobei man indessen eine allzu heftige Wärmeentw. vermeiden muß, z. B. dadurch, daß man mild wirkende Mittel benutzt, oder daß man stark wirkende Mittel in geeigneter Weise verd. oder sie allmählich zusetzt oder in kleinen Mengen anwendet. Auf diese Weise erhält man auch mit Schwefelsäure wertvolle Prodd., indem man sie beispielsweise unter Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln in der Wärme zur Anwendung bringt. Die erhaltenen Harze sind fest, geruch- u. farblos oder nur wenig gefärbt; ll. in den für die Lackbereitung dienenden Lösungsmitteln, sie liefern vollkommen durchsichtige Lacke.

Kl. 21r. Nr. 263381 vom 2/4. 1912. [5/9. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 6/9. 1911 ist anerkannt.)

Paul Gabriel Triquet, Paris, *Ultraviolettstrahlensterilisierlampe, die durch Winkelbewegung um ihre Längsachse gezündet wird.* Die Neuerung besteht darin, daß das mit seinen Enden in die Quecksilberkammern tauchende Lampenrohr nach seiner Mitte zu gewölbt ist oder stumpfwinklig ansteigt, wodurch durch eine Winkelbewegung von nur einigen Grad ein Zusammenfließen und eine rasche Trennung des Quecksilberfadens bewirkt wird. Ferner sind seitlich des Lampenrohrs zusätzliche Quecksilberkammern oder Beutel angeordnet, die bei der Zündbewegung ihr Quecksilber unmittelbar in das Rohr selbst ergießen.

Kl. 21r. Nr. 263868 vom 9/3. 1910. [6/9. 1913].

Byron E. Eldred, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Platinersatzdraht.* Ein sorgfältig gereinigter Stab aus Nickelstahl wird mit einer Schicht aus niedrig schmelzendem Metall (Kupfer, Silber oder Gold) umgossen, diese alsdann bis zur Erreichung eines in bezug auf die Wärmeausdehnung dem Glase entsprechenden Mengenverhältnisses abgedreht, der erhaltene Stab alsdann kalt in eine Platinhülle eingeschoben, das Ganze bis etwas über die Schmelztemp. des Zwischenmetalls erwärmt und nach dem Erkalten zu Draht vom verlangten Durchmesser verarbeitet.

Kl. 22g. Nr. 263622 vom 8/3. 1910. [28/8. 1913].

Roberto Fulloni, Rom, *Anstrichmasse für Holz, Eisen und andere Materialien* aus einem festen, pulverförmigen, in Öl unl. Körper u. einem trocknenden, fetten Öl als Bindemittel für ersteren. Der pulverförmige Körper besteht aus einem durch Fällung von l. Cyanamidsalzen mit l. Schwermetallsalzen erhaltlichen Nd.

Kl. 26a. Nr. 263593 vom 28/8. 1912. [16/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 262979; C. 1913. II. 723.)

Karl Burkheiser, Hamburg, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter Verwendung von Alkalilösungen als Absorptionsmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Regelung der Temp. der Waschflüssigkeit (Aufschlammung von Eisenhydroxyd in Ammoniaklsg.) die Dampfspannung des Ammoniaks in der Flüssigkeit so bemißt, daß diese stets so viel Ammoniak enthält, wie der zu absorbierenden Menge Schwefelwasserstoff entspricht. Eine besonders wirtschaftliche Arbeitsweise wird erreicht, wenn man die im Gase enthaltene Wärme ohne weiteres dazu benutzt, um die für das Verf. erforderliche Temp. im Reiniger zu erzeugen, d. h. wenn man die Teerscheidung in dem noch warmen Gase bewirkt und die Gase noch warm in den Reiniger einführt. In diesem Falle sind alle hinter dem Reiniger ausfallenden Kondensate frei von Cyan, Rhodan und Schwefelwasserstoff. Sie enthalten nur Ammoniak, und die bei der Verarbeitung dieser Kondensate entstehenden Abwässer können in Flußläufe abgelassen werden.

Kl. 78c. Nr. 263577 vom 22/10. 1911. [27/8. 1913].

W. Eberlein, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung eines mit steigender Geschwindigkeit abbrennenden Pulvers für Gewehre, Geschütze u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man gelatinierte Nitrocellulose formt und die Gelatinierungssfl. zum Teil verdampfen läßt, worauf man den Verdunstungsvorgang durch Einbringen des Pulvers in eine Fl., welche die Wrkg. des Gelatinierungsmittels aufzuheben vermag, unterbricht.