Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 105 (1924)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Donnerstag und Freitag, den 2. und 3. Oktober 1924

Präsident: Prof. Dr. PAUL KARRER (Zürich)
Aktuar: Prof. Dr. ERNST WASER (Zürich)

1. P. RUGGLI (Basel). — *Über einen Ortho-Nitroaldehyd der Anthrachinonreihe.*

Der Inhalt der Untersuchung soll mit Rücksicht auf die eventuelle technische Verwertbarkeit der beschriebenen Reaktionen erst später veröffentlicht werden.

2. R. EDER (Zürich). — *Über ein neues Destillationskölbchen zur Siedepunktsbestimmung und Reinheitsprüfung.*

In Gemeinschaft mit F. Kutter ist ein einfaches, handliches Destillationskölbchen in zwei Modellen (für korr. und nicht korr. Siedepunkte) ausgebildet worden, dessen Hauptzweck einerseits die Bestimmung möglichst richtiger und konstanter Siedepunkte zur Charakterisierung und Identitätsprüfung einheitlicher Substanzen ist und anderseits der Nachweis von Verunreinigungen durch Siedepunktsdifferenzen. Die Apparatur besteht aus einem Kölbchen, dessen Behälter (für 25 bzw. 50 ccm Flüssigkeit) nach Rupp zylindrisch ausgebildet ist. In den Hals des Kölbchens ist eine herausnehmbare Spirale eingepasst, bestehend aus einem Glasband, das im unteren Teil um einen Glasstab, im oberen um den Quecksilberbehälter des Thermometers gewickelt ist. Ein eingeschliffener Glasstopfen hält das Thermometer oben und schliesst das Kölbchen ab. Die Erhitzung erfolgt auf einem Asbestkarton mit rundem Ausschnitt und untergelegtem Drahtnetz. Destillationsgeschwindigkeit zirka 2 ccm pro Minute. Die Spirale wirkt als Fraktionieraufsatz, eliminiert die Überhitzung der Dämpfe, und bewirkt, dass besonders auch bei niedrigsiedenden Flüssigkeiten wie Äther und Chloroform richtige und konstante Siedepunkte erhalten werden, sofern die Stoffe rein sind, und dass geringe Verunreinigungen durch Änderung der Siedetemperatur erkannt werden können. Substanzverlust durch Adhäsion im Apparat nur zirka 1—3 ccm. — Die Apparatur ist mit gutem Erfolg an Flüssigkeiten mit Siedepunkten von 30—300° erprobt worden.

3. J. R. KATZ (Amsterdam). — *Über Quellung.*

Kein Autoreferat eingegangen.

4. A. Berthoud et J. Béraneck (Neuchâtel). — *Réaction photochimique du brome avec l'acide cinnamique.*

L'addition du brome à l'acide cinnamique, sous l'action de la lumière bleue, a été étudiée en solution dans CCl_4.

Les lois qui régissent sa vitesse sont très inattendues.

Lorsque l'absorption de la lumière est totale, la vitesse est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse et à la concentration du brome. Elle est presque indépendante de la concentration de l'acide, tant qu'il est en excès. Quand l'absorption est faible, on retrouve les mêmes lois, sauf en ce qui concerne l'influence du brome qui devient proportionnelle à la puissance $^3/_2$ de sa concentration.

Les résultats sont donc exprimés approximativement par les égalités:

$$-d[Br_2] : dt = k\, I_o^{1/2}[Br_2] \quad \text{(absorption totale)}$$

$$-d[Br_2] : dt = k\, I_o^{1/2}[Br_2]^{3/2} \quad \text{(faible absorption)}$$

Le coefficient thermique $(k_{t+10} : k_t)$ a été trouvé égal à 2,4, tandis que, d'après Plotnikow, il ne serait que 1,4.

Le fait que la loi fondamentale de la photochimie ne se vérifie pas et que la vitesse croît proportionnellement à $I_o^{1/2}$, explique que l'effet photochimique produit par plusieurs radiations agissant simultanément, soit inférieur à la somme de leurs effets isolés, ainsi que l'a constaté Plotnikow.

Bien que la cinétique de cette réaction soit très différente de celle de l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate de potassium, étudiée par Berthoud et Bellenot, elle peut s'expliquer d'une manière très analogue, en admettant que la lumière dissocie les molécules Br_2 et que le brome atomique actif donne lieu à des chaînes de réactions.

5. A. Berthoud et G. Nicolet (Neuchâtel). — *Réaction photochimique du brome avec le nitrile de l'acide α-phénylcinnamique. Contribution à l'étude de la sensibilisation photochimique.*

Cette réaction est analogue à la précédente, mais elle est réversible. Elle a déjà été étudiée par Plotnikow, mais nos résultats diffèrent totalement des siens. Les recherches ont été limitées au cas où l'absorption est complète et la plupart de nos expériences ont été faites en présence d'un grand excès de nitrile.

Si on représente par $[N]$ et $[NBr_2]$ les concentrations du nitrile et de son dibromure, l'équilibre photochimique, qui est sensiblement indépendant de l'intensité lumineuse, est déterminé par l'égalité:

$$\text{I} \quad ([N] + k'[NBr_2])\,[Br_2] = K[NBr_2],$$

qui devient quand $[N]$ est suffisamment grand relativement à $[NBr_2]$:

$$\text{II} \quad [N]\,[Br_2] = K[NBr_2].$$

Cette dernière relation est précisément celle qui résulterait de la loi d'action de masse. Ce n'est là toutefois qu'une coïncidence acciden-

telle. Si le nitrile est en grand excès, la vitesse de formation du dibromure est donnée, comme dans la réaction avec l'acide cinnamique, par l'égalité:

$$\text{III} \quad d[NBr_2] : dt = k_1 \, I_0^{1/2} [Br_2],$$

tandis que la vitesse de sa décomposition varie suivant la relation:

$$\text{IV} \quad -d[NBr_2] : dt = (k_2 \, I_0^{1/2} [NBr_2]) : [N].$$

Il a été constaté que ces deux formules, dont se déduit la condition II, permettent de représenter fidèlement l'allure de la réaction.

La décomposition du dibromure ne se produit qu'en présence du brome qui joue le rôle de sensibilisateur photochimique. On voit, d'après IV, que son action est proportionnelle à $I_0^{1/2} : [N]$. Or, d'après la théorie élaborée pour expliquer la cinétique de la réaction avec l'acide cinnamique, la concentration du brome atomique doit aussi être proportionnelle à ce rapport. Cette coïncidence inattendue et qui ne peut être purement fortuite est d'un grand intérêt pour l'interprétation du phénomène de la sensibilisation, resté jusqu'ici très mystérieux. Elle conduit naturellement, en effet, à la conclusion que l'action de la lumière, ici de nouveau, résulte de la dissociation des molécules Br_2 et que c'est le brome atomique qui agit sur le dibromure et provoque sa décomposition. Cette hypothèse permet de rendre compte de l'ensemble des faits observés.

6. H. Staudinger (Zürich). — *Über die Konstitution des Kautschuks und anderer hochpolymerer Stoffe.*

Über die Konstitution der hochpolymeren Verbindungen gibt es zwei Auffassungen: Nach der einen bestehen dieselben aus relativ niedermolekularen Stoffen, die durch besonders starke Nebenvalenzen sich zu den hochmolekularen Körpern zusammenfügen. So hatte Harries früher den Kautschuk aufgefasst und ebenso denken Hess, Karrer und Herzog, dass den Polysacchariden niedermolekulare Verbindungen zu Grunde liegen. Nach einer anderen Anschauung sind die hochmolekularen Verbindungen dadurch entstanden, dass zahlreiche Einzelmoleküle durch normale Valenzbetätigung zu den hochpolymeren zusammengefügt sind. Falls diese hochpolymeren Verbindungen, wie z. B. Kautschuk, Stärke, kolloide Lösungen bilden, sollten die Kolloidteilchen mit den Molekülen identisch sein und es wird für diese der Name Makro-Moleküle vorgeschlagen.

Zur Untersuchung wurde Kautschuk gewählt. Dieser lässt sich, wie gleichzeitig Pummerer und der Vortragende zeigten, zu Hydrokautschuk reduzieren; weiter sind von dem Vortragenden Homologe des Hydrokautschuks und zwar Methyl- und Äthylhydrokautschuk hergestellt worden. Diese gesättigten Produkte, die den Charakter von Paraffinkohlenwasserstoffen haben, sind ebenfalls kolloid und hochmolekular; dadurch ist sicher die Ansicht von Harries widerlegt, dass sich der Kautschuk von einem relativ einfachen, ungesättigten Grundkörper ableitet, der durch Nebenvalenzbetätigung dann die Kolloid-

teilchen bildet. Schliesslich wurde auch partiell hydrierter Kautschuk oxydiert und so als Spaltstücke Säuren von hohem Äquivalentgewicht erhalten; daraus kann wieder auf die hochmolekulare Konstitution des Kautschuks geschlossen werden.

Als zweites Beispiel wurde der Paraformaldehyd untersucht, weil dieser unlösliche Körper sich in mancher Hinsicht mit der Zellulose vergleichen lässt, nur sollte es hier viel leichter sein, über den Grad der Polymerisation Aufschluss zu erhalten, als bei letzterem Naturprodukt. Auch hier wurde früher, z. B. von Hantzsch, angenommen, dass ein dimolekularer Formaldehyd, der sich weiter assoziiert, den Grundkörper des Paraformaldehyds darstellt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Paraformaldehyd bei höherer Temperatur können ausser dem bekannten Methylendiacetat und Dioxymethylendiacetat formaldehydreichere Produkte gewonnen werden und zwar solche, die 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 15, 17, ferner 20 und mehr Formaldehydmoleküle enthalten. Dies zeigt einmal, dass der Formaldehyd einer sehr starken Kondensation zugänglich ist, und weiter kann man auf die Konstitution des Paraformaldehyds den Rückschluss ziehen, dass er ein sehr hoch kondensiertes Produkt darstellt. Bei dem Formaldehyd, wie bei einer Reihe von andern Beispielen ist es möglich, ausser den hochmolekularen Polymerisationsprodukten auch niedermolekulare Polymere zu erhalten, deren Molekulargewicht nach den bekannten Methoden bestimmt werden kann wie z. B. beim Dimethylketen und Cyclopentadiën.

Alle Untersuchungen deuten also darauf hin, dass sehr viele der hochpolymeren Stoffe derart konstituiert sind, dass die Einzelmoleküle durch normale Valenzbetätigung darin gebunden sind, und gerade für die Chemie des Kohlenstoffs ist dies Ergebnis nicht auffallend, denn es steht ja mit der bekannten, sehr starken Bindefähigkeit des Kohlenstoffs im Einklang.

7. W. D. Treadwell (Zürich). — *Das elektrolytische Potential des Aluminiums.*

In wässriger Lösung zeigt Aluminium auffallend schwankende Potentiale. Bei geeigneter Vorbehandlung der Elektrode (Amalgamierung) oder durch Verwendung einer rasch rotierenden Aluminiumelektrode, auf welcher durch Schaben mit Glas ständig frische Oberfläche erzeugt wird, ist als Höchstwert in normaler Aluminiumchloridlösung ein Potential von zirka $-1{,}_{37}$ Volt gegen die 1—n Wasserstoffelektrode gefunden worden. W. Kistiakowsky[1] hat zuerst die Vermutung geäussert, dass dieses Potential dem Vorgang:

$$1/3\ Al + H_2O = 1/3\ Al(OH)_3 + {}^1/_2\ H_2 + 31\ Cal$$

entspricht, weil demselben, nach Thomsen gerechnet, das Potential $31 : 23 = 1{,}_{35}$ Volt entsprechen würde.

Rechnet man die Bildungswärme der Aluminiumhalogenide in Volt um und subtrahiert von dem auf wässrige Lösung bezüglichen Wert

[1] *Z. phys. Ch. 70,* 206 (1910).

das Normalpotential des jeweiligen Halogens, so findet man folgende Werte:

	Bildungswärme	Hydratationswärme	Zersetzungsspannung	Normalpotential des Aluminiums
$AlCl_3$	154,4 Cal = 2,23 Volt	76,5 [1] Cal = 1,05 Volt	3,28 Volt	3,38 — 1,36 = 1,92 Volt
$AlBr_3$	123 Cal = 1,78 Volt	85 Cal = 1,23 Volt	3,01 Volt	3,01 — 1,07 = 1,94 Volt
AlJ_3	70,3 Cal = 1,02 Volt	89 Cal = 1,29 Volt	2,31 Volt	2,31 — 0,54 = 1,77 Volt

Während die Zersetzungsspannung vom Chlorid zum Bromid rasch abnimmt, weisen die berechneten Normalpotentiale des Aluminiums in der wässrigen Lösung eine bemerkenswerte Konstanz auf. Im Einklang mit dem berechneten hohen Potentialwert des Aluminiums steht die Erfahrung, dass sich Aluminium aus wässriger Lösung, selbst mit sehr hohen Stromdichten, nicht mehr kathodisch fällen lässt.

In Versuchen mit H. Stern konnte gezeigt werden, dass eine Lösung von Kaliumbromid in Aluminiumbromid bei 100° C und darunter eine gut leitende Schmelze darstellt, aus welcher das Aluminium in reversibler Reaktion elektrolytisch gefällt werden kann. Übereinstimmend mit der Wärmetönung des Aluminiumbromids wurde die Zersetzungsspannung des Aluminiumbromids zu 1,76 Volt gefunden.

In dem Mass wie Kaliumbromid in das Aluminiumbromid eingetragen wird, entsteht eine gutleitende Lösung, auf welcher das überschüssige nichtleitende Aluminiumbromid schwimmt. Da dieses letztere mit dem gebildeten Elektrolyten dauernd im Gleichgewicht steht, stellt die beobachtete Zersetzungsspannung, welche zur Bildung von freiem Brom und Aluminium führt, die maximale Bildungsarbeit des Aluminiumbromids dar.

Gegen eine Merkurobromidelektrode geschaltet, verhielt sich das Aluminium im obigen Elektrolyten sehr ähnlich wie Zink und Cadmium: Al/HgBr : 0,65 Volt; Zn/HgBr : 0,66 Volt; Cd/HgBr : 0,61 Volt. In der gewöhnlichen, auf wässrige Lösung bezogenen Spannungsreihe dagegen kommt das Aluminium in die Nähe der Erdalkalien zu stehen infolge der ausserordentlich hohen Hydratationswärme seines Ions.

8. G. Hugel (Mulhouse). — *Sur les possibilités d'une application des idées d'A. Werner en Chimie organique.*

Les transpositions intramoléculaires de certains sels des colorants du diphénylméthane ont fait l'objet d'une étude détaillée. J'ai montré que l'anion du colorant doit remplir certaines conditions, pour qu'il y ait migration et condensation sur le carbone fondamental:

Il doit dériver d'un pseudoacide.

Les pseudoacides suivants et leurs produits de condensation ont été étudiés:

L'acide sulfureux, l'acétylacétone, l'indandione, l'acide barbiturique, l'acide cyanhydrique, la phénylméthylpyrazolone, le nitrométhane, l'oxythionaphtène, le β-naphtol, le triméthylènesulfoxyde.

[1] Bezogen auf flüssiges Chlor.

La stabilité des produits de condensation dépend:

1° de la nature de l'anion,

2° de la basicité du colorant de départ.

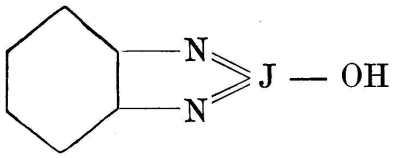
Les produits de condensation se partagent en deux groupes, suivant que le radical entrant reste mobile et se laisse éliminer, ou que l'hydrogène, fixé au carbone fondamental, devient labile et oxydable.

Ainsi les produits de condensation avec l'acide cyanhydrique, la phénylméthylpyrazolone, le nitrométhane, l'oxythionaphtène, le β-naphtol, le triméthylènesulfoxyde se laissent oxyder et donnent de nouvelles classes de matières colorantes.

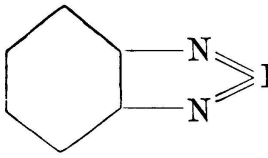
Il a pu être démontré par les propriétés de ces produits de condensation que, des quatre valences du carbone fondamental, il y en a toujours une qui est plus faible. Cette observation concorde parfaitement bien avec les idées d'A. Werner sur l'affinité chimique.

Ces réactions de condensation constituent d'ailleurs un parallèle avec certaines réactions des complexes minéraux, où un radical ionisé pénètre de la zone extérieure dans la zone d'influence intérieure de l'atome central.

Un autre exemple de ces réactions de condensation avec les mêmes pseudoacides, mais avec de nouvelles bases, a été trouvé dans le «pia-iodonium hydroxyde» et le «pia-bromonium hydroxyde» de la formule suivante:



et



9. Th. Gassmann (Vevey-Corseaux). — *Über die Darstellung von festem und gasförmigem Selenoxyd, sein Vorkommen im Schneekristall und im Organismus.*

Selenoxyd wurde schon vor hundert Jahren von Berzelius dargestellt. Seine Darstellung wurde aber bestritten und seine Existenz als nicht berechtigt abgelehnt. Trotzdem liessen meine Beobachtungen über das chemische und physikalische Verhalten des Selens im Schneekristall, in der Milch und auch die Überführung der Selensulfidniederschläge durch Verkohlung zu Selenoxyd — eine Methode, die bereits Berzelius erwähnt — bei mir die Gewissheit aufkommen, dass die Angaben von Berzelius über diese Selenoxydverbindung zu Recht bestehen müssen.

J. Stoklasa hat in der „Biochemischen Zeitschrift“ [1], 1922, eine äusserst lehrreiche Arbeit über die Wirkung des Selens auf den Pflanzenorganismus veröffentlicht, wobei dieser Forscher mit Bestimmtheit erklärt, dass Selen in der atmosphärischen Luft vorkommen muss, und

[1] Julius Stoklasa, *Biochemische Zeitschrift*, Bd. 130, Heft 4/6, S. 604 (1922). An dieser Stelle sei Herrn Prof. J. Stoklasa für die Überlassung diesbezüglicher Arbeit mein wärmster Dank abgestattet.

zwar infolge von vulkanischen Exhalationen und Verbrennungsprozessen. Gleichzeitig hat dieser Forscher das Selen auch im Pflanzenorganismus nachgewiesen. Diese Mitteilung bestätigt meinen Nachweis des Selens in atmosphärischen Niederschlägen und im Organismus, den ich bereits in den Jahren 1916—1917 in „Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiol. Chemie“ [1] und in den „Helv. chim. Acta“ [2] bekannt gegeben habe. [3]

Um die Darstellung des Selenoxydes in die Wege zu leiten, werden ganz kleine Mengen, etwa $0{,}_{05}$ g bis $0{,}_{1}$ g käufliches amorphes Selen, das immer den Phosphoroxydkomplex [4] enthält, in üblicher Weise mit Zinnchlorür, das den Phosphoroxydkomplex eliminiert, gefällt und sorgfältig ausgewaschen. Man entzündet das trockene Filter an der Spitze, nicht am Rande, da sonst die Hauptmenge des Selens in der Regel verschwindet, über einem Porzellantigel, wobei das abgebrannte, verkohlte Filter im Tigel aufgefangen wird. Die verkohlte Masse enthält das Selenoxyd, das durch Digerieren mit destilliertem Wasser gelöst, abfiltriert und eingedampft wird. Der Rückstand bildet eine braune, plasmaartige, nach Maggis Suppenwürze riechende Masse von Selenoxyd.

Nach den Angaben von Berzelius kommen dem Selenoxyd folgende Eigenschaften zu:

SeO löst sich in Wasser, gibt mit Schwefelwasserstoff nicht den üblichen Selensulfidniederschlag und geht mit Königswasser in die selenige Säure über, deren Reduktion mit Schwefeldioxyd rötliches, pulveriges Selen und mit Schwefelwasserstoff den üblichen Selensulfidniederschlag liefert. Alle diese Eigenschaften treffen auch auf das von mir dargestellte Selenoxyd zu, selbstredend auch die Analyse, wodurch die Angaben von Berzelius über diese Selenverbindung restlos bestätigt sind. Um genaue und übereinstimmende analytische Resultate des Selenoxydes zu erhalten, ist es zweckmässig, die Überführung des Selenoxydes in selenige Säure [5] in wässeriger Lösung, und zwar anfänglich etwa sechs Stunden in der Kälte und hernach durch Einengen der Lösung in der Wärme, durchzuführen. Festes Selenoxyd löst sich leicht in absolutem Alkohol. Wässerige Selenoxydlösung kann weder mit Schwefeldioxyd, noch mit Zinnchlorür, noch mit Glukose zu Selen reduziert werden. Wässerige Selenoxydlösung gibt mit konzentrierter Silbernitratlösung anfänglich einen weissen, bei Lichtwirkung bald rotbraun werdenden

---

[1] *Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie,* Bd. 97, Heft 6 (1916) und Bd. 98, Heft 5 und 6 (1917).

[2] *Helv. Chim. Acta,* Vol. I fasc. 1 (1917).

[3] Über diesbezügliches Thema: Vortrag im Juni 1918 in der Chemischen Gesellschaft Zürich.

[4] Über die Darstellungsweise des Selenoxydes, über den Nachweis des Phosphoroxydkomplexes $(P\,O)_2$ im käuflichen Selen, über Selenbestimmungen im Schnee usw. orientiert eingehend die Broschüre: Th. Gassmann, Meine Entdeckung des Selens in atmosphärischen Niederschlägen und im Organismus (Verlag K. J. Wyss, Erben, Bern), die durch vorliegende Arbeit noch eine nutzbringende Erweiterung erfahren hat.

[5] Durch Kochen der Selenoxydlösung mit Ammoniak und Silbernitratlösung wird, wie unten gezeigt wird, ebenfalls selenige Säure (Silberselenit) gebildet, deren Reduktion aber graues, äusserst fein verteiltes, metallisches Selen liefert.

und alsdann, besonders beim Kochen, grauen kolloidalen Niederschlag von Selenoxyd, zum Unterschied von Selendioxyd, dessen Niederschlag aus wässeriger Lösung immer weiss bleibt. In wässeriger Lösung wird es von Ammoniak in äusserst feiner Verteilung gelb gefällt, löst sich wieder in Salpetersäure und wird neuerdings von Ammoniak, aber kompakter, gefällt. Die soeben erwähnten Eigenschaften können, wie später gezeigt wird, auch beim Schnee nachgewiesen werden.

Beim Verbrennen des Filters mit dem frischgefällten Selen, das sich durch einen durchdringenden Geruch bemerkbar macht, entweicht beständig gasförmiges Selenoxyd. Um dieses für den Nachweis dienstbar zu machen, und um mich den Vorgängen in der Natur anzupassen, habe ich zu dem Mittel seiner Vereinigungsfähigkeit mit dem Phosphoroxydkomplex[1] gegriffen, was in folgendem, insbesondere was den Analysengang anbelangt, dargetan wird.

Wird deshalb ein mit Schneewasser durchtränktes Filter längere Zeit über das zwecks Darstellung von Selenoxyd abzubrennende Filter gehalten, dann wird das sich entwickelnde Selenoxydgas vom Phosphoroxydkomplex $(P_2O)_2$ des Schneewassers angezogen, wobei eine chemische Verbindung, *Phosphoroxydkomplex-Selenoxyd* entsteht, in der das Selenoxyd im Schnee, in der Milch, im Blut, in Nahrungsmitteln, im Organismus und im Harn vorkommt, und in der es, ohne dass der Phosphoroxydkomplex entfernt wird — ich hebe dies scharf hervor — nicht nachgewiesen[2] werden kann.

Behufs dessen wird die so gebildete Phosphoroxydkomplex-Selenoxydverbindung, deren Menge anfänglich sehr klein ist und durch Braunwerden des Filters in die Erscheinung tritt, durch vermehrtes Experimentieren geäuffnet. Man digeriert sodann das Filter unter schwachem Erwärmen mit destilliertem Wasser und setzt die abfiltrierte Lösung[3] der Phosphoroxydkomplex-Selenoxydverbindung während zwei Tagen in der Kälte der Oxydation von genügend Königswasser aus zur Bildung der phosphoroxydkomplexselenigen Säure und fällt mit Natriumsulfid. Der hierbei entstehende Niederschlag von $(P_2O)_2$ Selensulfid ist anfänglich zitronengelb, schlägt aber bald auf dem Filter ins Graue um,

---

[1] Über die aussergewöhnliche Additionsfähigkeit des $(P_2O)_2$ Komplexes habe ich bereits in der Zermatter-Sitzung der Schweiz. Naturf. Ges. (1923) gesprochen; sie ist auch in meiner Broschüre: Th. Gassmann, Meine Ergebnisse über die Entdeckung der gleichen Phosphor enthaltenden Substanz im Regen-, Schnee- und Eiswasser und im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus (Verlag K. J. Wyss, Erben, Bern), niedergelegt.

[2] Blosses Vermischen des synthetischen, festen Selenoxydes mit Schneewasser (Verhältnis analog wie im Schneekristall) genügt schon, um den Nachweis des Selenoxydes unmöglich zu machen.

[3] Von hier ab verläuft die Analyse des Phosphoroxydkomplex-Selenoxydes analog im Harn (auf ein Liter Harn 60 ccm Königswasser), sie wird auch auf demselben Wege in der Milch, im Blut, in Nahrungsmitteln, in organischen Bestandteilen durchgeführt, nur mit dem Unterschied, dass die mit Königswasser oxydierte Substanz bezw. die Lösung (bei den Nahrungsmitteln und organischen Bestandteilen wird sie noch etwas mit destilliertem Wasser verdünnt) abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

analog wie die gleichartigen aus dem Schnee und aus dem Organismus gewonnenen. Das abfiltrierte und getrocknete $(P_2O)_2$ Selensulfid wird mit dem Filter analog wie bei der Darstellung des synthetischen Selenoxydes verbrannt, wodurch $(P_2O)_2$ Selenoxyd entsteht. Letzteres löst sich leicht durch Digerieren der verkohlten Masse in heissem, destilliertem Wasser und wird, abfiltriert, annähernd mit dem gleichen Volumen Ammoniak und konzentrierter Silbernitratlösung[1] gekocht und eingedampft. Der graue Rückstand, der die selenige Säure bezw. das Silberselenit enthält, wird mit stark verdünnter Salpetersäure (1 : 10) 30 Minuten mässig erwärmt, die erkaltete, schwach gelblich oder auch etwa leicht rötlichbraun gefärbte Lösung einmal abfiltriert — der Phosphoroxydkomplex bleibt ungelöst zurück — und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure im Überschuss versetzt, wobei sich beim Erwärmen neben Silberchlorid noch reduziertes Selen absetzt.

Der Niederschlag färbt sich infolgedessen dunkelrotbraun; er wird nach 4 Stunden mit destilliertem Wasser dekantiert, in Ammoniak gelöst und der dabei nicht lösliche Teil — graues, äusserst fein verteiltes Selen — auf dem Filter so lange mit Ammoniak ausgewaschen, bis im Filtrat auf Zugabe von Salpetersäure kein Chlorsilber mehr nachzuweisen ist. Das auf diesem Wege gewonnene Selen kann in üblicher Weise mit Schwefeldioxyd oder mit Zinnchlorür wiederum als graues Selen gefällt oder durch Verbrennung des Filters zu Selenoxyd umgewandelt werden. Diese Methode der Analyse des $(P_2O)_2 \cdot SeO$ Komplexes hat den eminenten Vorteil, dass mit derselben Selenbestimmungen nicht nur im synthetischen gasförmigen Selenoxyd, sondern ebensowohl mit genau denselben Erscheinungen der Analyse in der Milch, im Blut, in Nahrungsmitteln, in organischen Bestandteilen, im Harn und im Schnee mit guten Resultaten durchgeführt werden können, aus denen sowie aus dem übrigen chemischen und physikalischen Verhalten mit Deutlichkeit hervorgeht, dass das Selen in diesen Substanzen in Form seines Oxydes, $(P_2O)_2 \cdot SeO$, vorkommt. Spätere Mitteilungen werden dartun, dass die Verbindung $(P_2O)_2 \cdot SeO$ der Träger des hochwichtigen Lecithins ist.

In nächster und engster Beziehung zur Darstellung des synthetischen gasförmigen Selenoxydes, bzw. $(P_2O)_2 \cdot SeO$, steht die Bildung von Selenoxyd in der atmosphärischen Luft, die analog wie erstere verläuft. Durch Verbrennen von Pflanzenresten auf freiem Felde, wie es der Landmann alljährlich handhabt, entweicht mit den Rauchschwaden gasförmiges Selenoxyd, das durch Hinhalten von mit Schneewasser getränkten Filtern aufgefangen und in gleicher Weise wie synthetisch gasförmiges Selenoxyd durch Darstellung des Phosphoroxydkomplexselenoxydes, der selenigen Säure und des Selensulfides zu grauem Selen verarbeitet wird.

---

[1] Dieses Verfahren lehnt sich an eine von Friedrich, *Z. angew. Chem.* 15 (1902), 852; *C.-B.* 1902, *2*, 857 veröffentlichte Methode über die Bestimmung von Selen an.

Seine Vereinigung in der atmosphärischen Luft mit dem $(P_2O)_2$ Komplex führt in der Kälte unter Mitwirkung des Wassers zur Bildung der Schneekristalle, die möglichst rasch nach ihrem Erscheinen auf der Erde in einem grossen Becherglase gesammelt und analog wie oben mit genügend Königswasser und Natriumsulfid behandelt werden, wodurch $(P_2O)_2$ selenige Säure und $(P_2O)_2$ Selensulfid entsteht. Durch Verarbeitung des letzteren wie oben gewinnt man graues, äusserst fein verteiltes Selen.

Schneewasser, bzw. der $(P_2O)_2 \cdot SeO$ Komplex (in einem enghalsigen Reagenzglas auszuführen, da in grössern Gefässen Zersetzung eintritt) liefert mit Natriumsulfid nicht den üblichen Selensulfidniederschlag (analoges Verhalten wie synthetisches Selenoxyd).

Frisch gefallener Schnee, mit wenig Ammoniak übergossen, liefert eine äusserst feine gelbe Fällung des $(P_2O)_2 \cdot SeO$ Komplexes, der, in Salpetersäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt, kompakteres Aussehen gewinnt, analog wie bei synthetischem Selenoxyd. (Ein Überschuss von Ammoniak erzeugt einen grauen Niederschlag des $(P_2O)_2 \cdot SeO$ Komplexes, der sich nicht mehr in Salpetersäure löst.)

Frisch gefallener Schnee bildet bei der Zerrinnung in einer grossen Porzellanschale zwei Zersetzungsprodukte.[1] Das eine, am Boden des Gefässes sich ablagernde, ist nur in sehr kleiner, pulveriger Menge vorhanden und wird durch Königswasser in $(P_2O)_2$ selenige Säure übergeführt, die durch Zinnchlorür direkt in einem Falle zu rotbraunem, in einem andern zu graublauem Selen reduziert[2] wurde; das andere, graue, fest an den Wänden der Schale haftende ist weder in Königswasser, noch in Kalilauge, noch in Ammoniak löslich, hingegen leicht, wenn es vorgängig auf dem Filter gesammelt und wie bei der Darstellung des synthetischen Selenoxydes verkohlt und in destilliertem Wasser gelöst wird. Die wässerige Auflösung des so gewonnenen $(P_2O)_2 \cdot SeO$ liefert, analog wie das synthetische gasförmige Selenoxyd $+ (P_2O)_2$ verarbeitet, graues Selen. Das hierbei abgestossene Schneewasser enthält in der Regel kein Selenoxyd mehr oder dann nur äusserst kleine Mengen, die selbstredend nunmehr nach obiger Methode leicht nachgewiesen werden können, was für den Nachweis des Selenoxydes im synthetischen gasförmigen Selenoxyd und bei Verbrennungsprozessen berücksichtigt werden muss. Dass auch das Selenoxyd in der atmo-

---

[1] Schnee löst sich in einem enghalsigen Reagenzglas im Gegensatz zu weiten Gefässen ohne Zersetzung auf, d. h. das $(P_2O)_2 \cdot SeO$ bleibt in der Flüssigkeit gelöst, was für das Gefäßsystem des Organismus von grosser Bedeutung werden kann.

[2] Diese Bildung der $(P_2O)_2$-selenigen Säure, die analog wie bei käuflichem amorphem Selen erfolgt, ist wahrscheinlich auf eine vorangehende, intermediäre Umbildung des Selenoxydes zu Selenwasserstoff und Zerfall des letzteren zu $(P_2O)_2$-Selen zurückzuführen, was mit meinem Nachweis des Selenwasserstoffes in atmosphärischen Niederschlägen übereinstimmt. Sobald aber das Selen in Form von SeO mit dem $(P_2O)_2$ Komplex vorliegt, dann lässt sich dasselbe ohne Entfernung des $(P_2O)_2$ Komplexes nicht nachweisen; es entsteht nur eine schön gelbe Lösung, aber keine Fällung.

sphärischen Luft fehlen kann, ist sehr leicht an Hagelkörnern nachweisbar. Sie bestehen ausschliesslich aus Phosphoroxydkomplex und Wasser, weshalb sie bei ihrer Auflösung keine Zersetzungsprodukte liefern. Die Bestimmung[1] des Phosphors erfolgt nach dem Magnesiumkarbonatverfahren: 100 ccm aufgelöste Hagelkörner werden zwecks kolloidaler Fällung des Phosphoroxydkomplexes tropfenweise mit 2—3 ccm konzentrierter Silbernitratlösung versetzt. Der allmählich nach 24 Stunden, besonders bei Sonnenlichtwirkung sich bildende, äusserst fein verteilte, blutrot bis rotbraune $(P_2O)_2$ Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und auf dem Filter, indem derselbe in einer Kristallisierschale ausgebreitet wird, durch Erhitzen in Königswasser gelöst. Die abfiltrierte, grüngelbe Lösung[2] wird auf 5 ccm eingeengt, mit heissem Wasser verdünnnt — kaltes Wasser lässt sofort den $(P_2O)_2$ Komplex ausfällen — und in Ammonmolybdatlösung portionenweise eingetragen. Man versetzt die Lösung mit chemisch reinem Magnesiumkarbonat, gibt kleine Mengen Salzsäure so zu, dass die Kohlensäureentwicklung ohne Schütteln und in möglichst verschlossenem Gefäss vor sich gehen kann, wobei sich die Phosphorsäure allmählich abscheidet.

Anlässlich dieses Vortrages wurden folgende Präparate vorgewiesen:

Präparate, synthetisches Selenoxyd betreffend

1. Verkohltes Filter, synthetisches Selenoxyd enthaltend;
2. wässerige, gelbliche Lösung von festem, synthetischem Selenoxyd;
3. Nr. 2 eingedampft: braune, plasmaartige, nach Maggis Suppenwürze riechende Masse von Selenoxyd;
4. rotes, pulveriges Selen, durch Reduktion der aus dem synthetischen Selenoxyd erhaltenen selenigen Säure erhalten;
5. gasförmiges Selenoxyd $+ (P_2O)_2$ in wässeriger Lösung.

Präparate, Selenoxyd durch Verbrennung von Pflanzen betreffend

6. Braungefärbtes Filter, Selenoxyd $+ (P_2O)_2$ enthaltend, durch Verbrennung von Pflanzenteilen gewonnen;
7. Nr. 6 gelber, wässeriger Auszug von Selenoxyd $+ (P_2O)_2$;
8. Nr. 7 eingedampft, braune, plasmaartige, nach Maggis Suppenwürze riechende Masse von $(P_2O)_2 \cdot$ Selenoxyd;
9. Nr. 7 zu grauem Selen verarbeitet.

Präparate, aus dem Harn gewonnenes Selenoxyd betreffend

10. Filter mit aus dem Harn gewonnenem, rotbraunem $(P_2O)_2$ Selensulfid;
11. Nr. 10 verkohlt, $(P_2O)_2 \cdot SeO$ enthaltend;

---

[1] Weitere detaillierte Angaben über die Bestimmung des Phosphors finden sich in der eingangs S. 129 sub 4 erwähnten Broschüre, ebenso Verhandl. S. N. G. Zermatt 1923, II. Teil, S. 129—132.

Über das Glukoseverfahren zur Bestimmung des Phosphors und über die Nicht-Reinheit der im Handel befindlichen Glukosepräparate werde ich an anderer Stelle eingehenden Aufschluss geben.

[2] Für die qualitative Bestimmung genügt die Königswasserlösung ohne Verdünnung.

12. Nr. 11 wässerige, gelbliche Lösung des $(P_2O)_2 \cdot SeO$;
13. Nr. 12 mit Ammoniak und Silbernitrat gekocht und eingedampft: Grauer Rückstand, den $(P_2O)_2$-Komplex und Ag_2SeO^3 enthaltend;
14. Nr. 13 mit ver. Salpetersäure und Filtrat mit Salzsäure behandelt: Dunkelrotbraune Fällung von AgCl-Selen;
15. Nr. 14 mit Ammoniak behandelt: Graues Selen;
16. Nr. 15 (graues Selen) in Königswasser gelöst und mit Schwefeldioxyd als graues Selen gefällt;
17. Nr. 15 (graues Selen) verkohlt mit dem Filter und zu braunem, plasmaartigem synthetischem Selenoxyd verarbeitet.

Präparate, das Selenoxyd des Schnees betreffend

18. Schneezersetzungsprodukt mit Königswasser eingedampft: Gelber Rückstand von $(P_2O)_2$-seleniger Säure und graues ungelöstes $(P_2O)_2 \cdot SeO$;
19. Nr. 18 Reduktion der selenigen Säure mit Zinnchlorür zu rötlichem Selen (Corseaux 1923);
20. Nr. 18 Reduktion der selenigen Säure mit Zinnchlorür zu graubläulichem Selen (Les Avants 1923);
21. Nr. 18 graues, ungelöstes $(P_2O)_2 \cdot SeO$ verkohlt mit dem Filter und die wässerige Auflösung eingedampft: Dunkelbraune, nach Maggis Suppenwürze riechende Masse von $(P_2O)_2 \cdot SeO$;
22. Schnee direkt mit Königswasser und Natriumsulfid behandelt und $(P_2O)_2$ Selensulfid zu grauem Selen verarbeitet;
23. Schnee direkt mit wenig Ammoniak, Salpetersäure und Ammoniak behandelt: Gelbe Fällung des $(P_2O)_2 \cdot SeO$;
24. reichliche Phosphorsäureabscheidung aus Hagelkörnern;
25. kolloidale Fällung des $(P_2O)_2$-Komplexes mit Silbernitrat.

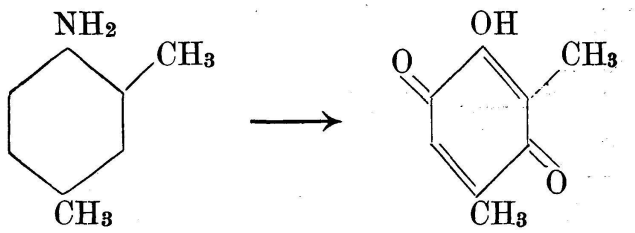
Auf Grund der vorgewiesenen Präparate ist der Beweis einwandfrei erbracht:

1. dass Selenoxyd existiert, wodurch die Angaben von Berzelius über diese Selenverbindung in vollem Umfange bestätigt sind;
2. dass Selenoxyd einen Bestandteil des Schneekristalles in Verbindung mit dem $(P_2O)_2$-Komplex + Wasser bildet;
3. dass Selenoxyd in der atmosphärischen Luft infolge von Verbrennungsprozessen (vulkanischen Exhalationen) entsteht, ein Ergebnis, das die wohlbegründete Ansicht J. Stoklasas über die Entstehung und Verbreitung des Selens in der atmosphärischen Luft in schönster Weise auch experimentell bestätigt;
4. dass Selenoxyd sich in der atmosphärischen Luft mit dem $(P_2O)_2$-Komplex zu einer Verbindung höherer Ordnung vereinigt, was im Sinn und Geist der Werner'schen Theorie über den Aufbau von Oxyden zu Verbindungen höherer Ordnung verläuft;
5. dass Selenoxyd einen nie fehlenden Bestandteil des Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus bildet, immer in Verbindung mit dem $(P_2O)_2$-Komplex; die hervorragenden Eigenschaften, die dem Selenoxyd, bzw. dem Selen in seiner elektrischen

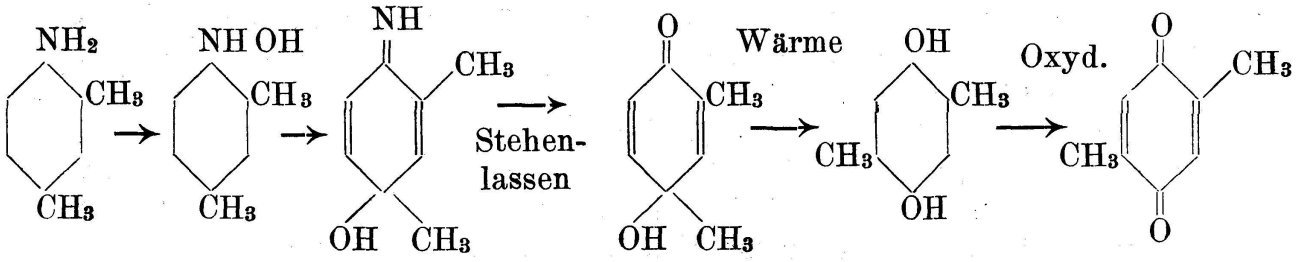
Leitfähigkeit, besonders bei Belichtung, zukommen — eine solche tritt auch in den salzartigen Verbindungen des Selens zu Tage — sichern ihm als Bestandteil der Zelle, als Grundlage des Chemismus in derselben, für die Entwicklung und das Wachstum des lebenden Organismus eine hohe physiologische Bedeutung zu. Es ist dies um so mehr der Fall, als mit demselben, d. h. mit dem Gesamtkomplex $(P_2O)_2 \cdot SeO$ das Lecithin chemisch verbunden ist, worüber ich in einer späteren Arbeit eingehenden Aufschluss geben werde.

10. Paul Müller (Basel). — *Die chemische und die elektrochemische Oxydation von as. m-Xylidin.*

Die chemische und die elektrochemische Oxydation von as. m-Xylidin liefern im wesentlichen dieselben Produkte. Der Angriff der Oxydation erfolgt in den meisten Fällen am Aminstickstoff. In alkalischer Suspension wird as. m-Xylidin durch chemische Oxydationsmittel, wie auch elektrochemisch, zu Azoxylol oxydiert. In saurer Lösung wird as. m-Xylidin in vielgestaltigerer Weise oxydiert. Chromtrioxyd oxydiert nach Nölting und Th. Baumann zu Toluchinon. Ferrichlorid gibt in saurer Lösung als Oxydationsmittel angewendet Oxyxylochinon:



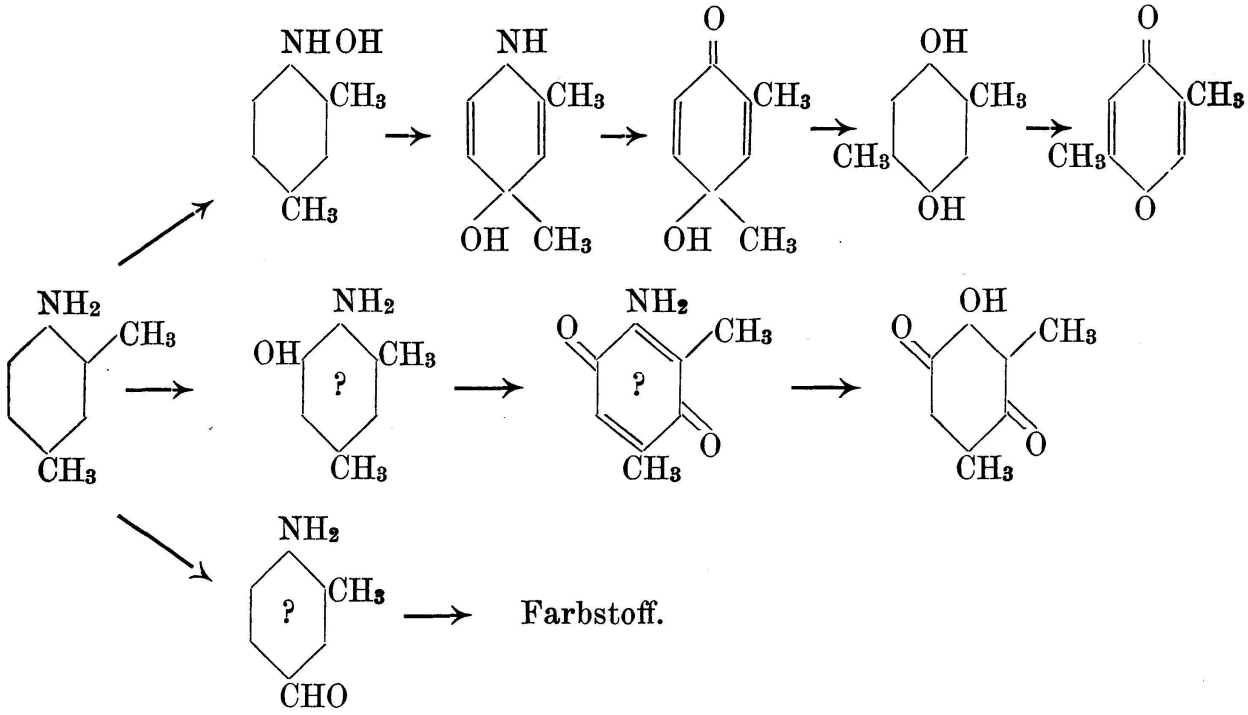
Schon 1876 ist Oxyxylochinon von Fittig entdeckt und als Indikator vorgeschlagen worden. Dieser Körper wurde von uns in die Stufenreihe der Wasserstoffionenkonzentration nach Salm und Friedenthal eingereiht und gefunden, dass er gut als Ersatz für Methylorange verwendet werden kann. Die elektrochemische Oxydation in saurer Lösung an Bleidioxyd ergibt die nämlichen Produkte wie die chemische Oxydation mit Caroscher Säure. Xylidin wird in erster Phase zu Xylylhydroxylamin oxydiert und dieses nach Bamberger und Brady in saurer Lösung zu Iminochinol umgelagert und bei längerem Stehenlassen zu Dimethylchinol verseift.



Beide Methoden bilden neue Darstellungsmethoden für Dimethylchinol. Die Ausbeuten sind bei chemischer Oxydation zirka 10 %, bei elektrochemischer Oxydation zirka 20 %. Noch bessere Ausbeuten erhält

man durch elektrochemische Oxydation von Dimethylxylidin. Ausbeuten 40—50 %. Oxydiert man as. m-Xylidin in saurer Lösung elektrochemisch an Platin, so erhält man bei Anwendung niederer Stromdichte Oxyxylochinon und Paraxylochinon und daneben einen violetten Farbstoff, dessen Konstitution noch nicht sicher aufgeklärt ist. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Triphenylmethanfarbstoff.

Reaktionsschema:



11. E. Waser (Zürich). — *Über katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Platin.*

Die Fokin-Willstättersche Methode der Hydrierung durch Schütteln mit Wasserstoff und Platinschwarz als Katalysator wurde früher als sehr mildes Reduktionsverfahren angesehen. Die im folgenden besprochenen Erfahrungen, die Verfasser mit verschiedenen Mitarbeitern gesammelt hat, zeigen, dass die Hydrierung, besonders bei Verwendung von sehr aktivem Katalysator (dargestellt nach Willstätter und Waldschmid-Leitz) häufig anormal verläuft.

Benzoesäure liefert, in alkoholischer Lösung hydriert, bis zu 40 % Hexahydrobenzoesäureäthylester, neben freier Hexahydrobenzoesäure. Eingehende Versuche zeigten, dass die Veresterung während des Hydrierungsvorganges eintritt. Wurde Benzoesäure in n-Butylalkohol gelöst, so entstand der Hexahydrobenzoesäurebutylester nur spurenweise. In Lösungen von Isoamylalkohol und von Nonylalkohol wurde gar kein Ester, sondern nur noch reine Hexahydrobenzoesäure gebildet.

Wird Nitroantipyrin in Eisessiglösung mit Wasserstoff und Platinschwarz behandelt, so entsteht fast quantitativ N-Acetyl-Aminoantipyrin, wobei die Acetylierung ebenfalls während der Hydrierung eintritt.

Vanilliden-Hippursäure (gewonnen durch Kondensation von Vanillin mit Hippursäure und Aufspaltung des Azlactons) erleidet im Gegensatz dazu in alkoholischer Lösung Abspaltung von Benzoesäure, die unter den herrschenden Bedingungen (Gegenwart von Wasserstoff, Platin und Alkohol) als Benzoesäureäthylester im Hydrierungsgemisch vorliegt.

Anisol und Phenetol (unverdünnt) lieferten bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Platinschwarz nebeneinander in etwas wechselnden Mengen Hexahydroanisol bezw. Hexahydrophenetol, Cyclohexan und Methylalkohol, bezw. Äthylalkohol, Cyclohexanol und Methan bezw. Äthan. Daneben wird noch das Auftreten von Methylcyclohexan und Methylcyclohexanol bei der Hydrierung des Anisols vermutet.

Diphenyläther in alkoholischer Lösung hydriert, ergab Dicyclohexyläther neben Cyclohexan und Cyclohexanol.

12. Alfred Schaarschmidt (Charlottenburg). — *Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd.*

Die Technik liefert in Zukunft Stickoxyd als primäres Produkt sowohl bei der Luft- als auch bei der Ammoniak-Verbrennung. Andererseits stehen aliphatische Kohlenwasserstoffe in grössten Mengen zur Verfügung. Dies veranlasste den Verfasser, die Verwendung des N_2O_4 bzw. NO_2 für Oxydations- und Nitrierzwecke zu untersuchen. Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden in der Kälte bei einem Mischungsverhältnis von drei Teilen N_2O_4 und einem Teil Kohlenwasserstoff erst bei wochenlangem Stehen in wesentlichen Mengen oxydiert. Die Angreifbarkeit steigt vom flüssigen Paraffin zum Schwerbenzin und zum Normalbenzin. Das letztere wird also am schwersten oxydiert. Die primären Einwirkungsprodukte werden rascher weiter verändert wie das Ausgangsmaterial. Man erhält Fettsäuren und gleichzeitig Oxalsäure und Kohlensäure. Infolge Bildung der Reaktionsprodukte des N_2O_4 tritt bald eine wesentliche Volumenabnahme und nach kurzer Zeit bereits Schichtenbildung ein, wodurch der überaus langsame Oxydationsprozess nahezu zum Stillstand kommt. In der Wärme verläuft der Prozess rascher. Verfasser arbeitete mit v. Bojan in einer besonderen Apparatur unter Druck. Auf Durobax-Schiessröhren (von Schott & Gen. in Jena) von etwa 50 cm Länge und 45 cm^3 Inhalt wurde ein Hochdruck-Capillarrohr von etwa der gleichen Länge aufgeschmolzen und auf dieses mittelst einer Metallhülse ein Metallrohr mit einem Hochdruckmanometer aufgesetzt. Das mit der Mischung (3 Teile N_2O_4 + 1 Teil Kohlenwasserstoff) gefüllte Rohr wurde mittelst Paraffinbad erhitzt und durch Spiegel beobachtet. Die Apparatur ermöglicht die Kontrolle von Druck, Temperatur und Färbungen in der Reaktionsmasse. Es wurden Schwer- und Leichtbenzin benutzt. Die anfänglich braungelbe Farbe der Mischung wird allmählich dunkeloliv und schliesslich tief schwarzgrün unter Entwicklung von N_2O_3, welches sich im oberen Teil der Röhre kondensiert. Bei weiterer Reduktion des N_2O_3 zu NO, N_2O und N_2 tritt starke Drucksteigerung ein. Bei etwa 135 Atmosphären platzten regelmässig die Rohre. Ex-

plosion tritt nicht ein. Die Versuche sind wichtig für die Beurteilung der Katastrophe in Bodio[1]. Komplizierter verläuft die Einwirkung des N_2O_4 auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Man muss hier unterscheiden:

1. Bildung von isomeren Nitrosaten verschiedener Stabilität,
2. Bildung von Pseudonitrositen unter gleichzeitiger Oxydationswirkung,
3. Polymerisations-Reaktionen.

Verfasser konnte nachweisen, dass die Nitrosate umso zersetzlicher sind, je niedriger die Temperatur bei ihrer Bildung war, und führt die Ursachen der Katastrophe in Bodio auf derartige Additionsprodukte zurück.

Eindeutiger verläuft die Einwirkung von N_2O_4 auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Benzol und Toluol treten nur sehr langsam in Reaktion und werden dabei weitgehend verändert, z. T. unter Bildung von Pikrinsäure und Trinitrotoluol, in denen ein Teil der Nitrogruppen in Form von leicht verseifbaren Nitrit- bzw. Nitrat-Resten vorhanden ist. Auf die Bildung solcher Körper hat Verfasser die Explosion in Zschornewitz[1] zurückgeführt. Verfasser fand, dass N_2O_4 auch an aromatische Kohlenwasserstoffe glatt addiert wird bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid. Es bilden sich Additionsprodukte bestehend aus: $(2\,AlCl_3 \cdot 3\,C_6H_6 \cdot 3\,N_2O_4)$.

Die neuen Komplexe zerfallen, nach Wegnahme des Aluminiumchlorids mit Wasser, in Nitrobenzol und salpetrige Säure.

13. Alfred Schaarschmidt (Charlottenburg). — *Über die Explosionskatastrophe in Bodio*[1].

Der Vortragende hat experimentelle Belege für die Annahme erbracht, dass die Explosion in Bodio auf Additionsprodukte von N_2O_4 an die ungesättigten Kohlenwasserstoffanteile im Kühlbenzin zurückgeführt werden muss. Diese Additionsprodukte enthalten selbstzersetzliche Körper, deren Entstehung durch niedere Temperatur begünstigt wird. Die bei gewöhnlicher Temperatur langsame Selbstzersetzung der Körper steigert sich bis zu explosionsartigen Erscheinungen, wenn die Produkte nicht gekühlt werden. Gesättigte Benzinkohlenwasserstoffe zeigen auch bei monatelangem Stehen derartige Erscheinungen nicht. Hier treten lediglich sehr langsam verlaufende Oxydationsreaktionen ein, die auch beim Erhitzen auf ca. 100° keine Explosion auslösen. Der Vortragende entwirft auf Grund der experimentellen Befunde von den Vorgängen in Bodio folgendes Bild: Die Mischung von 1500 kg Benzin und 4500 kg N_2O_4 lagerte sechs Tage

---

[1] Vgl. Schaarschmidt. Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornewitz und Bodio. *„Z. f. angew. Chemie“, 36,* 533 und 565 (1923). Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in der „Z. f. angew. Chemie“.

in einem „Vorratsbehälter“ und wurde von da einem „Zwischengefäss“ („Messgefäss“) zugeführt, von wo sie den „Verdampfern“ zufloss. In den „Verdampfern“ wurde durch Anwärmen mit lauwarmem Wasser das Stickstofftetroxyd abdestilliert und in die Absorptions-Türme geleitet, während das zurückbleibende Benzin von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Nachdem $^2/_3$ der Mischung so gefahrlos aufgearbeitet worden waren, erwärmte sich plötzlich der Inhalt des Zwischengefässes, in dem sich die letzten 2000 kg der Mischung befanden, auf 60°, unter Entwicklung grosser Mengen roter Dämpfe. Trotzdem sofort versucht wurde, das Zwischengefäss zu kühlen, erfolgte einen Moment später die Explosion dieses Gefässes, die sich einen Augenblick später auch auf das Lagergefäss übertrug. Nach der Ansicht des Vortragenden ist durch äussere Erwärmung an dem ungewöhnlich heissen Unglückstage die Mischung im Zwischengefäss auf Temperaturen über dem Siedepunkt des N_2O_4 erhitzt worden. Die Zersetzungswärme der stickoxydhaltigen Körper speicherte sich hierbei auf, da sie nicht durch verdampfendes Stickstofftetroxyd und auch nicht durch den isoliert aufgestellten Behälter abgeführt wurde. Sie eilte der äusseren Erwärmung jetzt voraus und erreichte 60° und höhere Temperaturen. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass im Lagergefäss Schichtenbildung eingetreten war und dadurch im letzten Drittel der Mischung eine Anreicherung an N_2O_4 — Kohlenwasserstoff-Additionsprodukten stattgefunden hatte. Die Selbstzersetzung kann direkt zur schliesslich explosionsartigen Zersetzung geführt haben oder dieselbe durch mechanische Einflüsse, wie Deformationen, Funkenbildung an den Metallteilen etc. eingeleitet haben.

Die Versuche, die Berl[1] in Hochdruckschiessröhren anstellte, sind irreführend, daher abzulehnen, da in Bodio derartige Bedingungen nie massgebend sein konnten. Ebenso sind diese Schiessrohrversuche vom chemischen Standpunkt abzulehnen, da Gemische von Normal- oder Schwer-Benzin oder flüssigem Paraffin auch unter den Berlschen Bedingungen nicht explodieren. Fernerhin ist auch der Berlsche Vorschlag für die Aufarbeitung des Bodio-Gemisches abzulehnen, da sein Laboratoriumsversuch mit 8 ccm der Mischung ungeeignet ist, eine entsprechende Bearbeitung von 6000 kg im Betriebe zu rechtfertigen.

Auf Grund der experimentellen Befunde kann gesagt werden, dass die Anordnungen der Chemiker in Bodio durchaus zweckmässig und dem damaligen Stande unserer Kenntnisse auf den fraglichen Gebieten sowie den gegebenen Umständen angepasst waren.

14. S. Hilpert (Berlin). — *Eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln aus der Gruppe hochchlorierter Sulfosäuren.*

Ausgangspunkt der Untersuchungen war eine Substanz, welche durch Behandlung von Sulfitablauge mit Chlor oder Chlorat-Salzsäure dargestellt wurde. Sie enthielt etwa 30 % Cl, bildete mit Wasser Lösungen kolloidalen Charakters und hatte als Gerbstoff die Eigenschaf-

[1] Vgl. Berl, *„Z. f. angew. Chemie“*, *36*, 90 (1923) und *37*, 164 (1924).

ten des Quebrachoextraktes. Überraschenderweise zeigte sie auch bactericide Eigenschaften, insbesondere gegenüber Staphylokokken. Zweck der Arbeit war die Feststellung der chemischen Grundlage dieser Desinfektionswirkung, sowie die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Versuche zu einer Erklärung auf rein kolloidchemischer Basis schlugen fehl. Da die Constitution der Sulfitablauge unbekannt ist, wurden einfache Verbindungen mit analogen Eigenschaften gesucht und in der Reihe der chlorierten Chinone gefunden. Eine Suspension von Tetrachlorchinon (Chloranil) in Wasser wirkte auf Staphylokokken sehr rasch, auf Colibakterien überhaupt nicht. Als wirksam erwies sich die gesättigte Lösung mit einer Konzentration von etwa $1 : 10^5$. Analog dem Chloranil wirkten Dichlornaphtochinon und Dichlorindenon. Durch Verseifung entstehen aus den genannten Verbindungen Chloranilsäure (Dioxydichlorchinon), Chloroxynaphtochinon und Oxychlorindenon. Alle diese Oxyderivate waren wirkungslos. Damit schied die Chinongruppe als Trägerin der Wirksamkeit aus. Dagegen ergab die Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit, dass sie durch Gegenwart von Aminosäuren und Proteinen sehr beschleunigt wurde, wobei die Geschwindigkeit je nach der angewandten Substanz schwankte. Wenn man auch primär eine unmittelbare Reaktion annehmen muss, so scheint doch das wirksame Agens die Säure zu sein, welche bei der Berührung mit dem Bakterien-Protein aus dem Chloranil entsteht. Die Empfindlichkeiten der Mikroorganismen gegen Salzsäure und Chloranil stimmen überein; insbesondere gilt dies für die untersuchten Staphylokokken- und Colistämme. Analog dem Chloranil ist auch in der chlorierten Sulfitlauge ein grosser Teil des Chlors verseifbar, ein Vorgang, der in der wässerigen Lösung spontan, wenn auch langsam erfolgt. Die bactericide Wirkung kommt daher wohl in der Weise zustande, dass die chlorierte Sulfitlauge sich als Gerbstoff auf dem Protein des Mikroorganismus abscheidet, wobei dann die an der Grenzfläche in relativ hoher Konzentration entstehende Säure die tötliche Wirkung ausübt. Daher ist die chlorierte Sulfitlauge gegen grössere Lebewesen völlig ungiftig und gleichzeitig geruchlos. Im Serum wird die Säure abgepuffert, wobei das Desinficiens allerdings seine Wirkung verliert. Dagegen ist eine 2 prozentige Lösung in allen Fällen der Aussendesinfektion, auch am Körper, brauchbar, ferner wirksam gegen das Virus der Maul- und Klauenseuche. Analog wirken andere chlorierte Sulfosäuren mit chinoiden Gruppen.

15. S. Hilpert (Berlin). — *Zusammenhänge zwischen Gerbung und Desinfektion (Chemische Reaktion an Bakterien).*

Die bakteriziden Eigenschaften des Tetrachlorchinons veranlassten die Untersuchung des Benzochinons, das als Desinficiens bisher praktisch nie verwandt worden ist. Dagegen haben seine gerbenden Eigenschaften namentlich in theoretischer Hinsicht grosse Beachtung gefunden. Meunier und Seyewetz fassen die Gerbung als rein chemischen Vorgang auf, während die späteren Erklärungen sich auf colloidchemischer Grundlage bewegen. Es gelang nun zunächst, die Verbin-

dungen des Benzochinons, Toluchinons und Naphtochinons mit Glycinanilid kristallisiert in reinem Zustand herzustellen. Hier kuppelte das Benzochinon nur eine Amidogruppe entsprechend dem Typus des Monoanilidochinons. Weiterhin zeigte sich, dass Chinon nur mit den primären Amidogruppen rasch reagiert, dagegen nur sehr langsam, wenn sie in Peptidform gebunden sind. Die Umsetzung mit Hautpulver wurde quantitativ verfolgt unter titrimetrischer Bestimmung des verschwundenen Chinons und des gleichzeitig gebildeten Hydrochinons. Es ergab sich eindeutig, dass das gesamte Chinon von dem Hautpulver derart gebunden wurde, dass jedes Mal für ein gebundenes Chinon ein Hydrochinon in der Lösung entstand. Die Chinongerbung beruht daher auf einer chemischen Reaktion zwischen Chinon und den primären Aminogruppen, als deren Folge erst die Kolloideffekte auftreten, nämlich die Entwässerung der Hautfaser und der dauernde Verlust des Hydratisierungsvermögens. Dieser Effekt trat überraschenderweise nicht ein, als statt des Benzochinons die Chinonsulfosäure angewandt wurde, die von Meunier und Seyewetz ebenfalls als Gerbstoff genannt worden ist. Sie reagierte wohl mit der tierischen Haut unter dem Kennzeichen der Kuppelung, jedoch ohne Gerbeffekte. Der wesentliche Unterschied zwischen Chinon und seiner Sulfosäure besteht darin, dass im ersteren Fall die Amidogruppe elektrochemisch unwirksam gemacht wird, während mit der Sulfosäure wieder eine ionogene Gruppe eingeführt wird. Danach wird die Fähigkeit der Hydratation durch den elektrochemischen Charakter der Amidogruppe wesentlich bedingt.

Bei der Einwirkung des Chinons auf Bakterien zeigte sich, dass im Gegensatz zum Chloranil jetzt die Coli empfindlich waren, die Staphylococcen dagegen resistent. Die Wirkung war makroskopisch an groben Suspensionen durch die charakteristische rote Färbung leicht erkennbar, die bei Coli rasch auftrat. Die quantitative Bestimmung des von den Bakterien gebundenen Chinons zeigte genau das gleiche Verhältnis zum gebildeten Hydrochinon wie die Haut. Danach besitzen die Coli im Gegensatz zu den Staphylococcen eine an primären Aminogruppen reiche Hülle, deren Umsetzung mit Chinon völlig dem Gerbvorgang entspricht. Durch die Einführung der Sulfogruppe wird nun die bakterizide Fähigkeit auf einen geringen Bruchteil reduziert. Man muss daraus schliessen, dass nicht die Kuppelung der oberflächlichen Aminogruppen selbst die tödliche Wirkung besitzt, sondern dass die Entquellungsvorgänge direkt oder indirekt eine wesentliche Rolle spielen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

16. H. E. Fierz und M. Stärkle (Zürich). — *Die Ranzigkeit der Fette.*

Die Autoren haben gefunden, dass Schimmelpilze die gesättigten Fettsäuren der Fette, nach vorhergehender Hydrolyse in Glyzerin und Säure, unter Mitwirkung von Stickstoffverbindungen zu Methyl-Alkyl-Ketonen oxydieren. Diese Reaktion verläuft nach dem Schema der Dakinschen Oxydation der Ammonsalze der Fettsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd.

Es wird der Meinung Ausdruck gegeben, dass Fette entweder durch Luft, Licht und Wasser ranzig werden können, wobei die lange bekannten Spaltprodukte Pelargonsäure und Nonyldehyd entstehen, die sich durch Spaltung der Ölsäure bilden, oder dann werden Fette ranzig durch Zerstörung durch Schimmelpilze unter Bildung von charakteristischen Ketonen. Jede Säure gibt nur ein Keton. Es ist also zwischen Aldehydsäure- und Keton-Ranzigkeit zu unterscheiden. Erstere ist rein chemisch, letztere chemisch-biologisch aufzufassen. Beide Ranzigkeiten treten praktisch fast immer zusammen auf und bestimmen den Charakter des Zustandes, der als „ranzig" bezeichnet wird.

17. L. Ruzicka (Zürich). — *Über den Manilakopal* (mitbearbeitet von R. Steiger und H. Schinz).

Ein Manilakopal mit der Handelsbezeichnung „weich" wurde zunächst in ätherlösliche und unlösliche Bestandteile zerlegt, und dann weiter jeder von diesen in einen sauren (in Natronlauge löslichen) und einen neutralen Teil getrennt.

Der ätherlösliche neutrale Teil (10 % des Kopals) bestand aus ätherischem Öl, dessen tiefersiedende Fraktionen nicht genauer untersucht wurden. In den höheren Fraktionen wurde über die Phtalestersäure ein flüssiger primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ isoliert. Der ätherunlösliche neutrale Teil (10 % des Kopals) besteht grossenteils aus nicht zum Harz gehörenden Beimengungen (wie Erde, Holzteile usw.) und wurde daher nicht eingehender untersucht.

Der ätherlösliche saure Teil (60 % des Kopals) gibt nach der Veresterung mit Dimethylsulfat zur Hälfte im Hochvakuum destillierbare Ester vom Siedepunkt zirka 170° bis gegen 220° (0,3 mm). Die Hauptmenge davon siedet bei zirka 200° und liefert Analysenwerte der ungefähren Formel $C_{25}H_{38}O_4$. Es liegt hier aber kein reiner Körper vor, sondern ein Gemisch, worin der Ester einer Dicarbonsäure von ungefähr 20 C-Atomen vorherrscht. Nach der Verseifung dieses Dicarbonesters und Destillation im Hochvakuum entsteht eine Monocarbonsäure der Formel $C_{18}H_{28}O_2$ oder $C_{19}H_{30}O_2$.

Aus dem ätherunlöslichen Säuregemisch (20 % des Kopals) konnte durch Umlösen aus Eisessig eine Säure der Zusammensetzung $(C_{20}H_{30}O_2)x$ vom Schmelzpunkt zirka 260° gewonnen werden (x wohl = 2).

Bei der Destillation der Gesamtsäuren des Manilakopals im Hochvakuum entsteht unter partieller Kohlendioxydabspaltung ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Monocarbonsäuren. Die Kohlenwasserstoffe sieden unscharf und bestehen zu ungefähr gleichen Mengen aus bei zirka 120° und 180° (je 12 mm) und bei 220° und 240° (je 0,3 mm) siedenden Anteilen, deren Analysenwerte alle ungefähr auf die Formel $(C_5H_8)x$ stimmen und deren Molekulargewicht von 200 bis 500 ansteigt, also von zirka 14—38 C-Atomen in der Molekel. Die Säuren bestehen aus Monocarbonsäuren (die sich von den zwei tieferen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe ableiten) der ungefähren Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_2$ und

$C_{19}H_{30}O_2$. Sowohl der Kohlenwasserstoff wie die Monocarbonsäure von zirka C_{14} gibt beim Dehydrieren mit Schwefel einen Naphthalinkohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$, der bei der Oxydation eine noch nicht näher identifizierte Naphthalindicarbonsäure liefert. Der Kohlenwasserstoff und die Monocarbonsäure zirka C_{18-19} geben bei der Dehydrierung einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, in dem wahrscheinlich ein Phenanthrenkohlenwasserstoff vorliegt. Die Verbindungen mit zirka 14 C-Atomen liegen nicht ursprünglich im Kopal vor, sondern sind durch Zersetzung höherer Molekel entstanden. Die Säuren des Manilakopals sind danach in der Hauptsache Dicarbonsäuren mit zirka 20—40 C-Atomen.

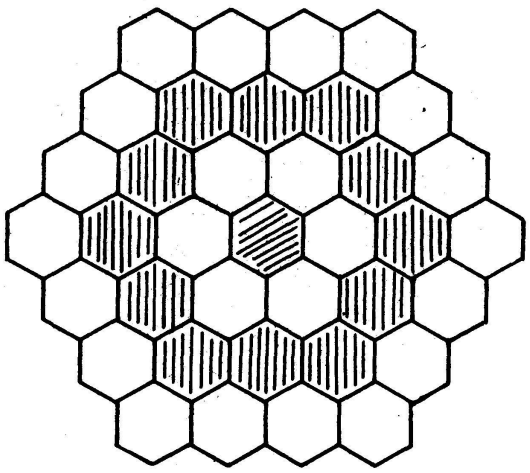
18. Jean Piccard (Lausanne). — *La couleur de l'ion* $\overset{III}{Ti}$.

Les solutions de $TiCl_3$ sont violettes. L'auteur a observé que la coloration de cette solution augmente d'intensité si l'on y ajoute du NH_4CNS. La molécule $Ti(CNS)_3$ est donc intensément violette. De cela on peut déduire que la couleur violette n'est pas la propriété de l'atome Ti, mais une propriété des molécules $TiCl_3$ et surtout $Ti(CNS)_3$. Il est donc probable que l'ion $\overset{III}{Ti}$ est incolore. Cette hypothèse peut être confirmée par l'expérience suivante:

On place dans une éprouvette quelques cm^3 d'une solution de $TiCl_3$ $\frac{1}{40}$ n. On observe en regardant verticalement à travers la solution: elle est violette. On dilue avec de l'eau et la couleur observée disparaît entièrement. *L'ion* $\overset{III}{Ti}$ *est donc incolore.* Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, on fait réapparaître la couleur violette.

19. H. Decker (Jena). — *Diamantoide und graphitoide Kohlenwasserstoffe.*

Die allologe Reihe der in der Ebene konstruierbaren Archarene $C_{6n^2}H_{6n}$: Benzol, $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$, $C_{150}H_{30}$ usw. führt in den letztaufgeführten Gliedern bereits zu dunkelbraunen Kohlenwasserstoffen, die weniger als 1 % H enthalten und Sublimationspunkte bis 4500—5000° besitzen müssen, also dem Graphit sehr nahe stehen. Die Archarene erhält man, wenn man vom Benzol ausgehend gleichmässig nach allen Richtungen in der Ebene annelliert, wie folgende Zeichnung zeigt:



Für eine gegebene C-Zahl enthalten sie das Minimum von H, das ein Aren aufweisen kann. Die Archarene sind graphitoid, da sie das röntgenographisch festgestellte Skelett des Graphits aufweisen.

Das Skelett des Diamanten ist nicht aliphatisch und nicht aromatisch, sondern alizyklisch, und zwar hexacarbohydrozyklisch. Indem es dieselbe Lagerung aufweist wie das Cyclohexan und die einzelne Zelle des Diamanten, um die 16 C-Atome symmetrisch geordnet sind, ist das Skelett eines trizyklischen Terpens $C_{10}H_{16}$ von vollkommen symmetrischem Bau. Weiter lassen sich gradweise allologe Reihen von diamantoiden Kohlenwasserstoffen aufbauen, z. B. $C_{26}H_{32}$, $C_{35}H_{36}$, usw., die bei einer bestimmten Grösse, die im Durchmesser das Mol. der Glukose nicht überschreitet, bereits Kohlenwasserstoffe geben, die in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung dem Diamanten sehr nahe kommen.

Während der Aufbau des inneren Skeletts des Diamanten durchaus den Forderungen der Strukturtheorie entspricht, ist der Bau der äussern Schicht des Moleküls nicht ohne weiteres verständlich.

Sollten freie Radikalbindungen die Oberfläche darstellen, so müsste man Farbe beobachten. Die Abbindung der freien Valenzen, die den H-Atomen der diamantoiden Kohlenwasserstofte entsprechen, würde neue Hypothesen entstehen lassen, da die Entfernung der Atome über die durchschnittliche Bindung hinausgeht.

Baut man das Kohlenstofftetraeder ohne Spannung in der Weise aneinander, dass die Kanten in einer Fläche liegen, so gelangt man zu einem von 12 Pentagonen begrenzten Dodekaeder, das einen vollkommen symmetrischen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ (Pseudodiamantoid) darstellt, welcher sich in derselben Weise in dem Raum weiter bauen lässt, und als nächstes symmetrisches Glied der allologen Reihe $C_{120}H_{60}$ gibt.

Die Diamantoide und die graphitoiden Kohlenwasserstoffe entsprechen in erster Annäherung der Formel $C_{n^3}H_{n^2}$. Sie lassen sich in der graphischen Darstellung des Systems der Kohlenwasserstoffe durch Parabeln darstellen.

20. R. Mellet (Lausanne). — *Contribution à l'étude des acides complexes du tungstène et du molybdène.*

Depuis la découverte du sel de Sonnenschein, il y a près d'un siècle, de nombreuses séries de phosphotungstates et de phosphomolybdates ont été décrites, avec des rapports très divers entre les constituants de l'anion complexe, P_2O_5 et WO_3, P_2O_5 et MoO_3, mais il règne encore une grande incertitude sur l'existence réelle de plusieurs de ces séries. Quelques-unes d'entre elles ont été déjà reconnues comme inexistantes, parce qu'on a prouvé ultérieurement que leurs composés étaient de simples mélanges ou ne correspondaient pas aux formules qui leur avaient été attribuées par leurs auteurs et qui reposaient sur des erreurs d'analyse.

Les recherches que je poursuis depuis 1915 m'ont donné quelques résultats définitivement acquis, qui contribuent à la connaissance des

séries inférieures de ces hétéropolyphosphates, c'est-à-dire des séries pauvres en acide tungstique et en acide molybdique, dont les sels sont incolores.

En cherchant à obtenir le composé signalé par Kehrmann en 1892, auquel il avait attribué sous toutes réserves la formule $3\ Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 7\ WO_3$, je découvris d'abord une série voisine $3\ M_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6\ WO_3$, dont j'ai établi avec certitude l'existence par l'obtention et l'analyse des sels de sodium, de potassium et d'ammonium; j'ai publié l'étude de cette nouvelle série en collaboration avec mon collègue Kehrmann dans les «Helvetica Chimica Acta».

Je refis ensuite le travail publié par Scheibler en 1872 et l'étude du composé $5\ NaOH \cdot 3\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6\ WO_3$ signalé par cet auteur, et je reconnus que ce sel ne correspond nullement à la formule donnée par Scheibler, mais qu'il est identique à celui signalé par Kehrmann.

J'obtins ensuite la série de Kehrmann, dont j'ai actuellement fixé avec certitude la composition de l'anion par l'analyse des sels de sodium et d'ammonium et qui correspond réellement à $P_2O_5 \cdot 7\ WO_3$; la question de l'alcali n'est pas encore tranchée définitivement, par suite de la difficulté d'obtenir ces sels absolument purs.

Enfin, considérant l'analogie des composés du tungstène et du molybdène, la série $3\ M_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6\ WO_3$, dont l'existence est maintenant certaine, la série correspondante arsénomolybdique $3\ M_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6\ MoO_3$ découverte par Pufahl, et le sel $3\ Cs_2 \cdot P_2O_5 \cdot 6\ MoO_3$ étudié par Ephraïm, j'ai cherché et réussi à obtenir par synthèse le sel ammoniacal du complexe phosphomolybdique à $3\ MoO_3$, qui a pour formule $3\ (NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6\ MoO_3$, tandis que Debray avait attribué, en 1868, la formule $P_2O_5 \cdot 5\ MoO_3$ à l'anion complexe du sel ammoniacal obtenu par évaporation spontanée d'une solution ammoniacale du sel de Sonnenschein. Il est possible d'ailleurs qu'il existe aussi une série voisine ayant le rapport $P_2O_5 \cdot 5\ MoO_3$, Ephraim ayant obtenu des sels de lithium et de rubidium auxquels il a attribué cette formule.

L'aspect seul des sels que j'ai obtenus, tous formés de beaux cristaux, montre déjà qu'il s'agit de composés parfaitement bien définis, ce qui m'a été confirmé par l'analyse.

Ces recherches ne peuvent progresser qu'avec une extrême lenteur par suite des difficultés particulières qu'elles revêtent: difficultés de purification tout d'abord, à cause de la grande solubilité de ces composés et de la propriété que possèdent plusieurs d'entre eux de former des solutions sursaturées, sirupeuses, dont il est souvent impossible de provoquer la cristallisation, même en amorçant; difficultés d'analyse en outre, dont j'ai signalé quelques-unes dans la publication relative à la série $P_2O_5 \cdot 6\ WO_3$. Ces difficultés d'analyse constituent la cause principale de l'incertitude ou de l'inexactitude des formules qui ont été données pour certaines séries.

21. E. Briner (Genève). — *Sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools.*

Ces recherches, faites en collaboration avec MM. Plüss et Paillard, feront l'objet d'une note dans les «Helvetica Chimica Acta».

22. P. Karrer (Zürich). — *Zur Kenntnis der Zellulose.*

Bei dem mit Zellulose nahe verwandten Lichenin war beobachtet worden, dass dessen Dispersitätsgrad von grossem Einfluss auf die Abbaufähigkeit durch Enzyme ist.

Es wurde daher, an ältere qualitative Versuche Seillières anknüpfend, das Verhalten umgefällter Zellulose gegen Schneckenferment eingehender untersucht.

Nach einmaligem Umfällen der Baumwolle aus Kupferoxydammoniak wird sie zu 50 % durch das Ferment verzuckerungsfähig. Von dem Rest können nach nochmaligem Umlösen aus dem Schweizer Reagens wieder zirka 20—25 % durch das Enzym abgebaut werden, und die noch übrig gebliebenen Anteile werden nach einem dritten Umlösen vollkommen verzuckert. Der entstehende Zucker ist Glukose.

Es ist so zum ersten Mal geglückt, Gerüstzellulose quantitativ durch Fermente in Traubenzucker zu verwandeln.

Man kann heute noch nicht mit Sicherheit sagen, ob das Umlösen der Zellulose aus Kupferoxydammoniak mit einer konstitutionellen Änderung des Zellulosemoleküls verknüpft ist, oder ob die Veränderung lediglich in einer Verwerfung des Mizellargefüges und damit erhöhtem Dispersitätsgrad besteht. Mancherlei spricht für letzteres. In diesem Fall wäre die Enzymfestigkeit der Gerüstzellulose weniger eine Frage des Baues des Zellulosemoleküls, als eine solche der Mizellenlagerung.