

## Apparate.

**F. R. O. Goetze**, *Sterilisierbare Tropfflasche mit luftdichtem Verschluss ohne Rillen*. Die im Original abgebildete Flasche besitzt weder am Hals, noch am Stopfen die üblichen Rillen, sondern einen aus verschiedenen weiten Glasröhren konstruierten, eingeschliffenen Tropfverschluss, der durch eine aufgeschliffene Glaskappe abgeschlossen werden kann, so dass der Inhalt steril bleibt. — D.R.G.M. — Zu beziehen durch den Vf., Leipzig, Härtelstr. 4. (Pharm. Centr.-H. 47. 465. 7/6.)

HAHN.

**Gustav Müller**, *Baumé-Spindel mit röhrenförmiger Milchglasskala*. Zum Spindeln sehr heißer Flüssigkeiten schiebt Hersteller ein rundes Milchglasskalenrohr konzentrisch mit geringem Zwischenraum in den Stengel des Aräometers und verschmilzt das teller- oder trichterförmig erweiterte obere Ende mit dem Stengel, während das untere Ende auf einer Einschnürung aufsteht. — Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER-Ilmenau. (Chem.-Ztg. 30. 441. 9/5.)

BLOCH.

**H. Rebenstorff**, *Neue Heberformen*. Vf. beschreibt einige bequem arbeitende Formen des Hebers, darunter eine, die aus einem U-förmigen Chlorcalciumröhrchen gemacht ist, dessen beide Öffnungen man mit grobem Mull (ca. 18 Maschen auf 1 cm) überbunden hat. Der Heber wird mit W. gefüllt, lässt sich dann leicht drehen, ohne auszufliessen, wenn nur bei der Drehung die beiden Öffnungen in derselben Horizontalebene bleiben, u. ist nun auf Stunden zur Benutzung stets bereit. Die übrigen aus Glas gefertigten Heberformen können von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau bezogen werden. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 161—62. Mai. Dresden.)

LEIMBACH.

**H. Rebenstorff**, *Einen Wasserstoffheber für Explosionsversuche* hat Vf. aus einem etwa 15 mm weiten, U-förmigen Rohr hergestellt, dessen einer Schenkel 50 cm lang ist u. in einer 3—4 mm weiten Spitze endet, während der andere 15 cm lange Schenkel mit einem über das Ende hinausragenden, tief eingekerbten Kork versehen war, über den man eine offene Blechdose stülpte. Durch den langen Schenkel des mit den Mündungen nach oben gestellten U-Rohres leitet man  $H_2$  ein u. entzündet nach Entfernung der Gaszuleitung das an demselben Schenkel wieder ausströmende  $H_2$ -Gas. Die Flamme wird kleiner, ihr Ton tiefer, u. schließlich erschüttert eine Explosion den App. Die Explosion hindert aber nicht, dass eine Stichflamme unmittelbar danach am Ende des langen Schenkels von neuem ein bald von innen heraus absterbendes blaues Flämmchen erzeugt und damit den Beweis liefert, dass die Explosion in einem Gasgemisch mit überschüssigem  $H_2$  eingetreten war.

Die Heberwrkg. des App. zeigt sich besonders deutlich, wenn man den  $H_2$  rasch unter die Blechbüchse einleitet. Eine Flamme erhält man dann am langen Schenkel erst, wenn man mittels eines leicht aufgesetzten Schlauchstückes einen

oder zwei Mund voll Luft zur Spitze herausgesaugt hat. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 162—63. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt, *Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.* (II. Mitteilung.) (Z. f. physik. Ch. 55. 589—621. — C. 1906. I. 1131.) BLOCH.

L. Friderich, *Studien zur Zustandsgleichung: Die Bestimmung der Konstanten  $a$  und  $b$ .* Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung entspricht nur dann den Tatsachen, wenn man weitere Annahmen über die Abhängigkeit der Größen  $a$  u.  $b$ , die man nicht als absolut konstant betrachten darf, vom Volumen  $v$  und von Druck und Temperatur macht. VAN DER WAALS hat zur Berechnung von  $a$  u.  $b$  eine Gleichung dritten Grades für  $v$  angegeben; er hat angenommen, daß die drei Wurzeln derselben für  $v$  beim kritischen Punkt gleich werden. Vf. zeigt, daß diese Annahme unrichtig ist. Will man nicht die ganze Gleichung verwerfen, so muß man statt dessen die Bedingung setzen, daß zwei Wurzeln für  $v$  gleich werden, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die spezifischen Volumina der fl. und des Dampfes beim kritischen Punkt  $v_c$  gleich sind. Danach lassen sich dann, ohne eine weitere Annahme über die Natur der Funktionen von  $a$  und  $b$  diese beiden Werte beim kritischen Punkt berechnen. Vf. berechnet  $a_c$  und  $b_c$  für eine große Reihe von Verbb. — Es zeigt sich, daß für alle normalen Fl. das Verhältnis  $v_c : b_c = K$  konstant ist, im Mittel  $K$  2,442. Für eine Anzahl von offenbar polymerisierten Fl. ist dieses Verhältnis nicht konstant. Da in der Formel für die Berechnung von  $b$  das Mol.-Gew. vorkommt, kann man andererseits, wenn man annimmt, daß  $K$  normalerweise konstant sein soll, das wahre Mol.-Gew. beim kritischen Punkt und den Assoziationsfaktor  $A$  für diese Fl. berechnen. Es ist  $A$  für Propionsäure 1,02, Essigsäuremethylester 1,04, Essigsäure 1,3, Propylalkohol 1,02, Äthylalkohol 1,04, Methylalkohol 1,17. — Auch läßt sich aus dem Wert von  $K$  ableiten, daß für alle normalen Fl. das Verhältnis der theoretischen DD. zur DD. bei der kritischen Temperatur gleich 3,85 ist.

Für andere als die kritischen Temperaturen lassen sich die Werte von  $a$  u.  $b$  ohne neue Annahmen nicht berechnen. An der Hand von YOUNG's Zahlen für Isopentan werden die möglichen Annahmen eingehend diskutiert. Weder die Annahme, daß  $a$  und  $b$ , noch die, daß nur  $a$  vom Volumen unabhängig, stimmt mit dem vorhandenen Zahlenmaterial. Auch die Hypothese, daß  $a$  und  $b$  nur vom Volumen abhängig sind, befriedigt nicht. Doch bekommt man in allen Fällen Werte von  $a$ , die in der Größenordnung untereinander übereinstimmen, u. die mit steigender Temperatur stark abnehmen.  $a$  ist also keinesfalls nur vom Volumen, sondern auch von Temperatur oder Druck abhängig. (Journal de Chimie Physique 4. 123—39. 30/5. 1906. [Oktober 1905.] Paris.) BRILL.

Pietro Palladino, *Betrachtungen über den osmotischen Druck.* (Boll. Chim. Farm. 45. 325—30. — C. 1905. II. 1070.) ROTH-Cöthen.

The Svedberg, *Über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen.* II. Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3616; C. 1905. II. 1775). Vf. stellte fest, daß bei seiner Methode der Herst. kolloidaler Metallsgg. durch elektrische Zerstäubung von Metallfittern in organischen Lösungsmitteln, Bogenstrom die wirksame Form darstelle. Glimmstrom hat die gleiche Fähigkeit in geringerem

Grade. Bisher hatte Vf. hauptsächlich Äthyläthersole erzeugt, und jetzt ermittelte er, daß insbesondere n-Propylalkohol oder Isobutylalkohol oder auch Aceton und Paraldehyd stabile Sollsgg. liefern. Ein anderes Mittel zur Stabilisierung besteht in dem Zusatz eines wenig dissociierten Elektrolyten mit großem, positivem Ion, z. B. Monobrombenzol. Von gleicher Wrkg. ist aber Temperaturerniedrigung. Z. B. gelang es, bei  $-10-20^{\circ}$  und besonders bei  $-84^{\circ}$  tiefgefärbte, blaue Sole des Mg stabil zu erhalten. Bei erhöhter Temperatur beginnen sie sofort zu koagulieren.

Die Kolloide der Alkalimetalle werden zweckmäßiger in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Für K, Rb, Cs sind tiefe Temperaturen anzuwenden. Um kolloidales Li zu gewinnen, muß ein kleiner Rundkolben mit Ä. und mit Li-Stückchen gefüllt werden. In diesen schiebt man ein Glasrohr, das unten eine durchlöchernte Glocke trägt und in den Hals des Kolbens hineinpaßt. Im Innern des Glasrohres sind die Elektroden, zu denen die Fl. eingesaugt wird. Der App. für die übrigen Alkalimetalle hat ein Glasrohr, das unten rund geschmolzen und mit wenigen Löchern versehen ist. Die Farbe der Äthersole ist für:

	kleinere Teilchen	größere Teilchen	Dampf
Li . . . . .	braun	braun	—
Na . . . . .	purpurviolett	blau	purpur
K . . . . .	blau	blaugrün	blaugrün
Rb . . . . .	grünlichblau	grünlich	grünlichblau
Cs . . . . .	blaugrün	grünlichblau	

Mit steigendem At.-Gew. wandert die Farbe von der kleineren zur größeren Wellenlänge. Die Farbe ist von der Größe der Metallteilchen abhängig, sie wandert mit der Vergrößerung der Teilchen nach der größeren Wellenlänge. Die relative Stabilität nimmt ab vom Na bis Co.

Die kolloidalen Lsgg. der Erdalkalimetalle in Isobutylalkohol sind sehr stabil. Die Farbe dieser Lsgg. und der anderer Metalle sind im Original angegeben. Da Tl mit Isobutylalkohol reagiert, wurde dessen Äthersol hergestellt. Beim Hg erhält man bei tieferer Temperatur rehbraune, kolloidale Lsgg., die bei Zimmertemperatur nach 1—2 Stdn. koagulieren. Die Sole des Cu, Ag, Au, As, Sb scheinen weniger stabil als die aller anderen zu sein.

Vf. hat weiter die kolloidalen Lsgg. vom C, Si, Se, Te mit dieser Methode dargestellt. Viele Mineralien können mit diesem Verf. ebenfalls zerstäubt werden. Bei Stoffen mit noch geringerer Leitfähigkeit verwendet Vf. eine Funkenzerstäubung. Er benutzt dazu ein Aluminiumgefäß mit konischen Seitenwänden, das in einen Glastrichter paßt, bedeckt mit einer Glasscheibe und führt einen Al-Draht ein, der ebenso wie das Al-Gefäß die Elektroden der sekundären Spule eines Induktoriums bildet. Mit diesem App. gelingt die Darst. der Isobutylalkoholsole von S, P, HgO, CuO, Berlinerblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1705—14. 12/5. [2/4.]) MEUSSER.

Max Trautz und Arnold Anschütz, *Beobachtungen über den Einfluss des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen*. Ein solcher Einfluss war von WIECHMANN (School of mines quarterly 17. 342) und anderen beobachtet und als Photokristallisation bezeichnet worden. Vf. haben nun sorgfältige vergleichende Kristallisationsverss. im Licht u. in vollständiger Dunkelheit bei streng konstanter Temperatur mit einer Reihe von Verb. vorgenommen. Verss. mit BaClO<sub>3</sub> zeigen meistens erste Abscheidung von Kristallen im Dunkeln. Verss. mit KNO<sub>3</sub> und Kaliumnatriumsulfat ergaben ebenfalls Auskristallisieren im Dunkeln, dagegen zeigten NH<sub>4</sub>Cl, KCl und CuSO<sub>4</sub> positive Photokristallisation, doch sind die Resul-

tate untereinander wenig übereinstimmend u. durchaus unsicher. Die beobachteten geringen Einflüsse des Lichtes könnten darauf zurückzuführen sein, daß die belichteten Lsgg. wärmer wurden, was einerseits direkt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit steigern würde, andererseits, weil die wärmeren Lösungen weniger übersättigt sind, diese Geschwindigkeit herabsetzen würde. Ob überhaupt ein direkter Einfluss des Lichtes vorhanden ist, bleibt unentschieden, doch kann dieser Einfluss keinesfalls groß sein. (Z. f. physik. Ch. 55. 442—48. 18/5. [Januar.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.)  
BRILL.

Fritz Weigert, *Studien über die Wirkung der Depolarisation. I.* Es wurde die Depolarisationsgeschwindigkeit eines Oxydationsmittels durch die Best. des Reststroms an einer kleinen rotierenden Kathode nach der Methode von NERNST u. MERRIAM (Z. f. physik. Ch. 53. 235; C. 1905. II. 1213) untersucht. Als Anode diente ein in  $ZnSO_4$ -Lsg. tauchender Zn-Stab, der sich in einer Tonzelle befand. An Stelle der von den früheren Autoren benutzten Drahtspitze als polarisierbare Elektrode wurde mit gutem Erfolg ein konzentrisch rotierender Platinring, an welchem die Diffusionschicht überall gleiche Dicke besitzt, verwendet. Bei niedrigen Potentialen, also kleinen Wasserstoffpartialdrucken an der Kathode, wird die Depolarisationsgeschwindigkeit klein sein gegen die der Diffusion des Depolarisators, und die Reststromkurve wird nach einem Exponentialgesetz mit den Potentialen ansteigen. Allmählich wird jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit mehr und mehr die Stromstärke bedingen, und die Kurve muß horizontal bis zum Zersetzungspunkt verlaufen. Der steile Anstieg der Reststromkurve vor Eintritt in den horizontalen Teil wird bei um so niedrigeren Potentialen erreicht sein („Depolarisationspotential“ nach MÜLLER, Z. f. anorg. Ch. 26. 1; C. 1901. I. 353), je größer die spez. Depolarisationsgeschwindigkeit des betr. Oxydationsmittels ist. Nach diesem Verf. wurde folgende Reihe — nach abnehmender Geschwindigkeit — gefunden:  $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $MnO_4'$ ,  $JO_3'$ ,  $BrO_2'$ ,  $O_2$ ,  $Cr_2O_7''$ ,  $S_2O_8''$ ,  $H_2O_2$ . Die Übertragung dieser Überlegungen auf anodische Depolarisatoren, also auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Reduktionsmitteln, soll Gegenstand einer 2. Unters. werden.

Sind an der Elektrode mehrere chemische Vorgänge möglich, so kann jedem einzelnen ein charakteristisches Gebiet der Reststromkurve entsprechen. So wurden bei der Oxydation von Jodion zwei horizontale Äste erhalten, der erste zwischen  $-0,56$  und  $-1,2$  Volt (gegen Wasserstoff = 0), entsprechend dem Vorgange  $J' \rightarrow J_2$ , der zweite, viel höher liegende, zwischen  $-1,2$  und  $-1,7$  Volt, entsprechend der Oxydation des Jods zu Jodation. Auch der absolute Betrag des zweiten Reststroms läßt sich aus dem Diffusionskoeffizienten des Jods unter Annahme, daß ein Jodatom beim Übergang in Jodation 5 negative Ladungen neutralisiert, quantitativ berechnen. Dieses Beispiel beweist, daß man durch Beobachtungen der Stromstärke nach der NERNSTschen Anordnung einen Einblick in verwickelte chemische Rkk. gewinnen kann. (Z. f. Elektroch. 12. 377—82. 18/5. [25/4.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)  
SACKUR.

E. Dorn, *Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium und Kalium.* Nach GEHRCKE sind DORNS He-Röhren als Indikatoren für elektrische Wellen (Ann. der Physik [4] 16. 784; C. 1905. I. 1356) weniger empfindlich als WARBURGsche  $N_2$ -Röhren mit elektrolytisch eingeführtem Na. Führt man zwischen die Paralleldrähte einer He-Röhre elektrolytisch Na oder K ein, so sind die Röhren den WARBURGschen Röhren gleich oder überlegen. Man kann sie auch bei schwacher, künstlicher Beleuchtung verwenden. Demonstrations- u. Messverss. mit ihnen werden beschrieben. Die Röhren können von GOETZE-Leipzig bezogen werden. (Ann. der Physik [4] 20. 127—32. 11/5. [15/3.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Francis Joseph, *Reziproker Ersatz von Säuren in heterogenen Systemen.*  
(J. Chem. Soc. London 89. 823—32. Mai. — C. 1906. I. 1593.) SACKUR.

Karl Schaum, *Wissenschaftliche Photographie VII.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem. Ztschr. 5. 77—80. 20/2. Marburg a. L.) HAHN.

E. Ch. C. Baly und C. H. Desch, *Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen.* Die bisherigen Resultate der Vff. (J. Chem. Soc. London 85. 1029 u. 87. 766; C. 1904. II. 417. 691 u. C. 1905. I. 1234) werden zusammengefaßt. Die Absorption bestimmter Strahlen bei der Umwandlung tautomerer Formen ineinander muß auf einem periodischen Vorgang beruhen, wahrscheinlich auf dem Bindungswechsel der Atome. Eine Erklärung dieser Erscheinungen wird auf Grund der J. J. THOMSONSchen Auffassung der Atome als Systeme von Elektronen versucht. Danach entstehen bei B. einer chemischen Verb. durch Übertragung eines oder mehrerer Elektronen von einem Atom auf das andere eine oder mehrere FARADAYSche Kraftröhren, deren jede einer Bindungseinheit entspricht. Durch den Bindungswechsel bei der Umwandlung Tautomerer erfolgt B. und Zerstörung von Kraftröhren, daher Störungen im System in Form von Schwingungen. Die Schwingungszahlen derselben können so groß werden wie die von Lichtwellen, dann werden Lichtstrahlen der gleichen Wellenlänge in diesem System absorbiert.

Eine Vergrößerung der unmittelbar am schwingenden Elektron befindlichen Masse bewirkt Verzögerung der Bewegung desselben, daher Abnahme der Schwingungszahl. Damit stimmt überein, daß die Emissionsspektren ähnlicher Elemente mit steigendem At.-Gew. eine Verschiebung der Serien gegen Rot zeigen.

Von diesem Standpunkt wird auch die Theorie der Lsgg. betrachtet. Wie HARTLEY (J. Chem. Soc. London 83. 221; C. 1903. I. 218) gefunden hat, zeigen verd. Lsgg. von Nitraten einen Absorptionsstreifen, der sich, je nach dem At.-Gew. des Metalles, verschiebt. Man kann also die Ionen nicht als voneinander völlig unabhängig betrachten. Vielmehr ist anzunehmen, daß dieselben durch eine FARADAYSche Kraftröhre verbunden sind. Die ionisierenden Lösungsmittel wirken kraft ihrer zweifellos vorhandenen Affinität zu dem gelösten Stoff so, daß sie die Kraftröhren verlängern. Geschieht das so stark, daß zwischen allen verschiedenen Molekeln, die durch das Auseinanderzerren der Kraftröhren einander nahe kommen, ein Austausch von Ionen möglich wird, so ist das Salz vollständig dissociiert. Der „Dissociationsgrad“ ist ein Maß für die Anzahl der Austausche pro Zeiteinheit. Genügt die Dehnung der Kraftröhren nicht, um den Austausch der Ionen zu ermöglichen, so ist das Salz „nicht ionisiert“.

In den Lsgg. tautomerer Verb. sind die Kraftröhren, die das labile Atom mit dem Molekülrest verbinden, so weit gedehnt, daß die Atome ihren Platz im Molekül wechseln können. Ein Maß für die Zahl der in der Zeiteinheit umgewandelten Moleküle, also für die Zahl der vollständig verlängerten Kraftröhren bildet die Beständigkeit der Absorptionsstreifen dieser Verb. Für diese Beständigkeit muß es ein Maximum geben, wenn alle Kraftlinien vollständig gedehnt sind. Da NaOH-Zusatz die Persistenz der Absorptionsstreifen erhöht, muß also weiterer Zusatz von NaOH schließlich zu einem Maximum führen. Dies wird durch Versuche mit *Benzoylbernsteinsäureäthylester* bestätigt. (Z. f. physik. Ch. 55. 485—501. 18/5.)

BRILL.

C. de Watteville, *Über eine neue Anordnung zur Spektroskopie phosphoreszierender Stoffe.* Es ist seit langem bekannt, daß phosphoreszenzfähige Stoffe durch den elektrischen Funken zum Leuchten gebracht werden. LENARD hat daraufhin ein elektrisches Phosphoroskop konstruiert (Ann. der Physik [3] 46. 637.

1892), dem jedoch verschiedene Übelstände anhaften. Vf. beschreibt daher eine neuere bessere Anordnung, die durch eine Figur erläutert wird und im Ref. kurz nicht wiederzugeben ist. Das erzeugte Phosphoreszenzlicht ist sehr intensiv. Bei *Fluor* z. B. genügt eine Exposition von 1—2 Stdn., um mit einem gewöhnlichen Spektroskop das Spektrum zu photographieren. Dasselbe besitzt im ultravioletten Teil sehr scharf ausgeprägte Linien, deren Wellenlänge unabhängig von der Natur der Elektroden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1078—80. [14/5.\*].) SACKUR.

J. J. Van Laar, *Über den Verlauf der Schmelzkurven bei festen Lösungen (oder isomorphen Gemischen) in einem speziellen Fall.* DAY u. ALLEN (Z. f. physik. Ch. 54. 1; C. 1906. I. 389) haben den Fall erörtert, daß die Schmelzkurven  $T = f(x)$  und  $T = f'(x)$  für die flüssige und feste Phase nahezu geradlinig zusammenfallen. Vf. leitet mathematisch aus den allgemeinen Gleichungen für Schmelzkurven die Bedingungen ab, die für diesen Fall erfüllt sein müssen. Es muß dann  $q_1/T_1$  nahezu  $= q_2/T_2$ , u. es müssen sowohl diese Verhältnisse, als auch  $T_1 - T_2 : T_1$  klein sein. ( $T_1$  und  $T_2$  bedeuten die beiden absoluten Schmelztemperaturen,  $q_1$  u.  $q_2$  die entsprechenden Schmelzwärmen.) Für den von DAY u. ALLEN untersuchten Fall isomorpher Gemische von *Anorthit* u. *Albit* ist  $q_1/T_1$  sehr groß; während sie also die Schmelzkurven als zusammenfallende, fast gerade Linien zeichnen, müssen diese theoretisch eine deutlich geöffnete Schlinge bilden. (Z. f. physik. Ch. 55. 435—41. 18/5. [Januar].) BRILL.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* X. Mitteilung: *Einfluss des Druckes auf den Gang der Katalyse.* (Forts. von Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 813; C. 1904. II. 1020. 1563.) Nachdem Vf. durch frühere Unterss. festgestellt hatte, daß die pyrogenetische Zers. der Alkohole in geschlossenen Gefäßen in Ä. und W. einen typischen Fall der Dissociation gasförmiger Körper darstellt, versucht er, die Rolle des Druckes bei dieser Rk. aufzuklären. Mit *Äthylalkohol* ausgeführte Verss., bei denen der Erhitzungsapp. von vornherein mit N, CO<sub>2</sub> u. H unter verschiedenen Drucken beschickt war, ergaben, daß CO<sub>2</sub> und N auch bei Anfangsdrucken von 50, resp. 78 Atmosphären keinen merklichen Einfluss auf den Gang der studierten Zers. ausübten. H dagegen verursachte unter denselben Bedingungen eine weitere Reduktion der gebildeten Zerzeugungsprodd.

Weiter untersucht Vf. die Zers. des *Äthylens* in geschlossenen Gefäßen unter dem vereinigten Einflusse des Druckes und der Temperatur und findet, daß bei Temperaturen von 400—450° hauptsächlich eine Polymerisation desselben zu höheren KW-stoffen der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> erfolgt. Durch überschüssigen H werden diese Verb. zum größten Teil in gesättigte KW-Stoffe umgewandelt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 63—75. 25/5. 1906. [2/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XI. Mitteilung: *Reduktionskatalyse.* Zur Aufklärung der Frage nach der Umkehrbarkeit der pyrogenetischen Zers. der Alkohole hatte Vf. Verss. über die Reduktion der Aldehyde und Ketone durch komprimierten Wasserstoff, in Ggw. von Fe, Ni, Cu und Al, angestellt. Es zeigte sich, daß Aceton bei 400° und in Ggw. von Fe durch H teilweise zu Isopropylalkohol reduziert wird. Unter gleichen Bedingungen wird Acetaldehyd verharzt und teilweise in CO und Methan zersetzt. In Ggw. von reduziertem Ni und bei Temperaturen von ca. 200° werden Ketone vollständig zu sekundären Alkoholen, aromatische Alkohole u. Aldehyde zu entsprechenden KW-stoffen oder hydroaromatischen Verb. reduziert, wobei die erhaltenen Reduktionsprodd. in vollkommen reinem Zustande auftreten. Auf diese Weise erhielt Vf.:

aus *Aceton* Isopropylalkohol, aus *Methyläthylketon* Methyläthylcarbinol, aus *Benzaldehyd* Toluol und Hexahydrotoluol, aus *Benzylalkohol* Toluol und Hexahydrotoluol, aus *Benzoin* Dibenzyl, aus *Benzol* Hexahydrobenzol, aus *Phenol* Hexahydrophenol, aus *Hydrochinon* Chinit und aus *Kampfer* Borneol. Wurde die Reduktionstemperatur über  $300^{\circ}$  gehalten, so erfolgte Spaltung des Benzolringes, und als Hauptprodukt der Zersetzung trat Methan auf. Hexamethylen-KW-stoffe wurden durch Erwärmen in Ggw. von Fe in aromatische KW-stoffe verwandelt. So erhielt Vf. aus *Hexamethylen* Benzol, aus *Hexahydrophenol* und *Menihol* Hexanon u. Menthon. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 75—92. 25/5. 1906. [7/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XII. Mitteilung: *Dehydratation unter dem katalytischen Einflusse der Tonerde*. In Ergänzung früherer Unterss., die ergeben hatten, daß Tonerde sowohl die Dehydrogenisation der Alkohole, wie auch manche Isomerisationsvorgänge beschleunigt, zeigt Vf., daß in Ggw. dieses Katalysators eine Dehydrogenisation der cyclischen *Polymethylenalkohole* stattfindet. So erhielt er bei  $350^{\circ}$  aus Menthol Menthen, aus Borneol Bornylen u. aus Hexahydrophenol Tetrahydrobenzol. Andererseits werden Aldehyde polymerisiert. Aus Acetaldehyd erhält man Paraldehyd, aus Isobutylaldehyd Triisobutylaldehyd. Pinakon isomerisiert zu Pinakolin. Schließlich werden *Glykole* in entsprechende Aldehyde verwandelt, die ihrerseits eine Polymerisation erleiden. So erhält man aus Äthylenglykol hauptsächlich ein Gemisch von Acet- u. Paraldehyd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 92—97. 25/5. 1906. [30/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

E. Fouard, *Über eine Reaktion vom Oxydasetyptus, hervorgerufen durch die Halogenverbindungen der seltenen Erden*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 796; C. 1906. I. 1486.) Die in gleicher Richtung mit Thorium-, Cerium-, Lanthan-, Neodym-, Praseodym- und Samariumchlorid einerseits und Hydrochinon andererseits angestellten Verss. ergaben, daß die Chloride der seltenen Erden sehr energiereiche Katalysatoren sind. Während in Ggw. von NaCl vom *Hydrochinon* nur 17,82% des vorhandenen O absorbiert wurden, betrug die Absorption in Ggw. von  $\text{LaCl}_3$  22,60%, in Ggw. von  $\text{PrCl}_3$  53,35%, in Ggw. von  $\text{NdCl}_3$  54,23%, in Ggw. von  $\text{CeCl}_3$  57,71%, in Ggw. von  $\text{ThCl}_3$  63,10%, in Ggw. von  $\text{SmCl}_3$  75,75%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1163—65. [21/5.\*].) DÜSTERBEHN.

F. Küspert, *Chemische Unterrichtsversuche*. 1. *Reduktion des Calciumcarbonats*. Zum Nachweis des Kohlenstoffs im Kalkstein, dem allerdings der Nachweis des  $\text{CO}_2$  vorausgegangen sein soll, mischt Vf. 5 g Kalkstein mit 4 g Mg-Pulver, entzündet das Gemisch auf einem Ziegelstein mit einer Bunsenflamme oder nach Glühendmachen im Reagenzrohr mit dem Köpfchen eines schwedischen Zündholzes u. weist nach der Behandlung der im Inneren schwarz gewordenen M. mit verd. HCl amorphe Kohle als unl. Rückstand nach. — 2. *Glühen des Kalkspats*. Das Kalkbrennen läßt sich zeigen, wenn man Spaltungsrhomboeder des Kalkspats auf Asbesttellerchen mit der Gebläseflamme erhitzt. Die Rhomboeder ändern ihr Aussehen, ohne die Form zu verändern oder zu zerspringen, und erlauben daher auch in der Regel, den Gewichtsverlust mittels der Wage zu zeigen. — 3. *Oxydation größerer Eisenmengen zu geschmolzenem Ferroferrioxyd* erfolgt, wenn man auf gereinigte Eisenfeilspäne ein kleines Stückchen glühende Holzkohle legt und einen kräftigen Sauerstoffstrom darauf bläst. Die Späne schm. zu einer blendend weißglühenden M. zusammen und bleiben auch noch nach Abstellen des  $\text{O}_2$ -Stromes einige Zeit in unveränderter Weißglut. Die Oxydation hat sich bis auf den Boden

des Tiegels fortgesetzt u. liefert nach dem Erkalten einen von Hohlräumen durchsetzten schwarzgrauen, spröden Schmelzblock. Der Vers. beweist die Notwendigkeit des Schutzes des geschmolzenen Eisens durch die Schlacke im Hochofenprozefs. — 4. Gewinnung von  $\text{CO}_2$  aus einer Siphonflasche nach Umkehrung der Flasche u. Öffnen des Verschlusshebels zur Entfernung der Fl. im Steigrohr. Aus einer Literflasche, die unter 7 Atmosphären gefüllt worden war, liefsen sich 3,5 l  $\text{CO}_2$  abzapfen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 166—67. Mai. Nürnberg.) LEIMBACH.

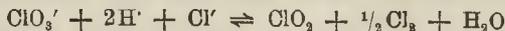
## Anorganische Chemie.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Die Leitfähigkeit von Luft in Berührung mit sich oxydierenden Stoffen*. Veranlaßt durch eine Beobachtung BARLOWS über die Verzögerung der Elektroskopentladung, die einige Sorten Paraffine und Gallensteine verursachen, sowie eine Arbeit von SCHENCK, MIHR u. BARTHEIN, die dasselbe Gebiet berührt, veröffentlichen Vf. Mitteilungen, die ihnen im Dezember 1904 von ELSTER u. GEITEL in Wolfenbüttel über die Veränderung der Leitfähigkeit der Luft in Berührung mit oxydierbaren Stoffen gemacht worden sind. Läßt man die Luft sich mit Triäthylphosphin, Benzaldehyd, Terpentinöl oder Pinen beladen, so erniedrigt sich die Entladungsgeschwindigkeit jedesmal auf nahezu die Hälfte, während sie durch Einführen von nur einer Spur Phosphor auf das  $4\frac{1}{2}$ -fache gesteigert wurde. Hängt diese Erscheinung der Verminderung der Entladungsgeschwindigkeit, wie ELSTER und GEITEL vermuten, mit der B. sog. Molionen zusammen, so muß durch Vergrößerung der Oxydationsgeschwindigkeit und damit Zunahme der Ionisation die Leitfähigkeit der Luft zunehmen. Vf. haben dafür schon Anhaltspunkte gefunden und wollen deshalb in einer folgenden Arbeit die Mengenverhältnisse, in denen die genannten Stoffe in der Luft anwesend sind, und ihre Oxydationsgeschwindigkeit zum Gegenstand einer eingehenderen Unters. machen. (Chemisch Weekblad 3. 331—34. 26/5. [Mai.] Helder.) LEIMBACH.

R. Luther und F. H. Mac Dougall, *Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure*. SAND (Z. f. physik. Ch. 50. 465; C. 1905. I. 423) hatte gefunden, daß diese Rk. pentamolekular verläuft, u. daraus für den Mechanismus der Rk. weitere Schlüsse gezogen. Vf. haben die Verss. von SAND wiederholt, in gleicher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit bei  $70^\circ$  bestimmt u. gut mit SAND übereinstimmende Zahlen erhalten. Eine genaue Betrachtung der einzelnen Verss. zeigte aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist von der Größe des Dampfraumes der Versuchsröhrchen, was darauf hindeutet, daß das entstehende Cl verzögernd wirkt. Damit würden alle Rechnungen und Schlüsse SANDS über diese Rk. unrichtig werden. Tatsächlich bestätigen spezielle Verss. diese Wrkg. des Cl, und zwar ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Chloratkonzentration. Es wurden neue Versuchsreihen bei  $75^\circ$  ausgeführt, bei denen der Chlorverlust praktisch vermieden war, und die Geschwindigkeitskonstanten unter obiger Annahme berechnet. Diese Konstanten lassen sich gut wiedergeben, wenn man annimmt, daß die kinetische Gleichung für die Rk. bei  $75^\circ$  die folgende ist:

$$\frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{(\text{ClO}_3')(\text{H}')^2(\text{Cl}')^2}{\sqrt{(\text{Cl}_2)}}$$

Danach spielt bei dieser Rk. intermediär wahrscheinlich das von BRAY (Z. f. physik. Ch. 54. 569; C. 1906. I. 895) untersuchte Gleichgewicht:



eine Rolle. (Z. f. physik. Ch. 55. 477—84. 18/5. [Februar.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BRILL.

**W. Nernst**, *Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen*. Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen bereits früher veröffentlicht worden (vergl. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 261; C. 1904. II. 1368). (Z. f. anorg. Ch. 49. 213—28. 14/5. [22/3.] Berlin. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

**Karl Jellinek**, *Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur*. Auf Veranlassung von NERNST hat Verfasser die Geschwindigkeit der Reaktion  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$  in einem großen Temperaturintervall zu messen unternommen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde Stickoxyd, das sich nach DEVENTER leicht rein herstellen läßt, benutzt. Zur Analyse erwies es sich als zweckmäßig, das bei der Zersetzung entstandene  $\text{NO}_2$  zu messen, daraus die Menge des dissociierten Stickoxyds und die des entstandenen N zu berechnen.  $\text{NO}_2$  wird mit 1 Mol.  $\text{NO}$  von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Nitrosylschwefelsäure gebunden und durch  $\text{Hg}$  als  $\text{NO}$  abgeschieden. Die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung wird hier übergangen. Bei niedrigeren Temperaturen machte sich die katalytische Beschleunigung der Rk. durch Pt geltend. Die Verss. geschahen daher von  $689$ — $1350^\circ$  in Porzellangefäßen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde reines Gas, bei höheren ein Gemenge aus  $\text{NO}$  u.  $\text{N}$  verwendet. In Tabellen des Originals sind die erhaltenen Zahlen angegeben, wie sie bestimmt und wie sie verwertet wurden. Es findet sich so die Gasmenge, welche in der min. bei Atmosphärendruck u. Zimmertemperatur durch einen Querschnitt ging, die gleiche Menge bei der Versuchstemperatur, die Anfangskonzentration  $a$  von  $\text{NO}$  in Mol. cem, die Konzentration des zers.  $\text{NO}$  bei den Bedingungen des Verss., die Konzentration des übrig bleibenden  $\text{NO}$  und die Geschwindigkeitskonstanten für monomolekulare und bimolekulare Rk. berechnet. Aus den letzteren ergibt sich, daß die Zahlen für die bimolekulare Rk. innerhalb gewisser Grenzen konstant sind, während die für die monomolekulare berechneten sehr stark variieren. Die Rk. verläuft daher zweifellos nach dem Schema:  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ .

Die Verss. ergeben ferner, daß die MEYER-LANGERSche Behauptung,  $\text{NO}$  bleibe bis  $1200^\circ$  unzers., unrichtig ist. Es dissociert schon in mäßigen Zeiträumen bei  $689^\circ$  in kleinen, doch meßbaren Beträgen. Ein Einfluß der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der Rk. war nicht zu konstatieren.

In dem Temperaturintervall  $1347$ — $1605^\circ$  wurde eine Pt-Birne benutzt u. statt  $\text{NO}$  ein Gemisch von  $\text{NO}_2$  und Luft. Letzteres wurde durch eine Funkenstrecke erzeugt. Es zerfällt in  $\text{O} + \text{NO}$ , dieses in  $\text{N} + \text{O}$ . Bis  $1500^\circ$  ist die Dissociationsrichtung fast ausschlaggebend, und die Rk.-Ordnung wird durch die katalytische Wrkg. des Pt scheinbar monomolekular. Bei  $1600^\circ$  ist die B. von  $\text{NO}$  aus  $\text{N}$  und  $\text{O}$  nicht mehr zu vernachlässigen, es muß deshalb für die monomolekulare Rk. die die Formel I. und für die bimolekulare II. angewandt werden:

$$\text{I. } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a-x_0}{x-x_0}; \quad \text{II. } 2x_0k_2 = \frac{1}{t} \frac{(a-x)(x+x_0)}{(a+x_0)(x-x_0)}$$

( $t$  Erhitzungszeit,  $a$  Anfangskonzentration des  $\text{NO}$ ,  $x$  Konzentration zur Zeit  $t$ ,  $x_0$  Gleichgewichtskonzentration,  $k_2$  bimolekulare,  $k_1$  monomolekulare Zers.-Konstante).

Die Gleichgewichtskonzentration wurde nach der Methode von NERNST ermittelt aus den Reaktionsgeschwindigkeiten, bei denen das Gleichgewicht wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht erreicht wird. Die weiteren Einzelheiten der Berechnung lassen sich im Auszug nicht klar wiedergeben. Das Resultat ist, daß

die Rk. auch bei 1600° bimolekular ist, und  $\alpha_0 = 4,2$  der richtige Gleichgewichtswert ist, der mit dem von NERNST ermittelten 4,3 in guter Übereinstimmung steht.

Die Temperaturmessungen bei 1650° im Iridiumofen geschahen mit dem WANNERschen Pyrometer u. lieferten das Ergebnis, daß die Rk. auch bei dieser Temperatur bimolekular ist. Die Zahl des aus Luft gebildeten NO pro l ist 5,2, die bei der Zers. des NO gefundene 8 cm; beide sind zusammen eine gute Bestätigung der NERNSTschen Zahl 6,5 cm für das Gleichgewicht.

Durch die Verss. waren die  $k$ -Werte über ein Temperaturgebiet von 1060° (von 690—1750°) bestimmt worden, und es handelte sich darum, die Abhängigkeit des  $k$  von der Temperatur durch eine Formel auszudrücken. Es zeigte sich, daß die Gleichung:  $\log k = AT + B$  Werte lieferte, die am besten mit den beobachteten im Einklang standen. Allerdings sind z. B. bei 1605 u. 1750° bedeutende Differenzen vorhanden, doch lassen sich diese auf die katalytische Wrkg. der Pt- und Ir-Gefäße zurückführen. Um der theoretischen Forderung zu genügen, daß  $k$  bei 0° (absolut) = 0 wird, ist die Formel noch durch ein Glied zu ergänzen  $\log k = AT + B - \frac{C}{T}$ , wo  $C$  eine Konstante ist.

Das Studium der Rk.-Geschwindigkeiten über 1750° scheidet zunächst an technischen Schwierigkeiten. Auf einem Umwege, nämlich durch Explosionsverss. kann man aber über den Verlauf der Rk. bei hohen Temperaturen einen Einblick gewinnen. Vf. zeigt insbesondere, wie man mit der oben angegebenen Gleichung II. die Erhitzungszeit bei den Explosionsverss. berechnen kann. Die Erhitzungszeit wächst demnach mit dem Anfangsdruck u. ist kleiner als  $\frac{1}{1000}$  sek. von der Größenordnung  $10^{-4}$  sek. bei 2580—2675° unter Atmosphärendruck. Da diese Größenordnung mit anderen Erwägungen übereinstimmt, so ist dadurch eine Stütze für den annähernden Verlauf von  $k$  gegeben. Eine weitere Verwertung der Resultate besteht in der Berechnung der absoluten Zersetzungs-, resp. Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Um reines NO von Atmosphärendruck auf die Hälfte zu zersetzen ist in Minuten erforderlich, z. B. bei 900°  $7,35 \cdot 10^3$ , 1500° 3,30, 3100°  $2,25 \cdot 10^{-9}$  und für die B. der Hälfte des möglichen NO bei 1500°  $9,81 \cdot 10^{-3}$ , 2100°  $8,43 \cdot 10^{-2}$ , 3100°  $3,10 \cdot 10^{-8}$ . (Z. f. anorg. Ch. 49. 229—76. 14/5. [7/3.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Ternent Cooke, *Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium.* (Z. f. physik. Ch. 55. 537—46. — C. 1906. I. 897.) BLOCH.

K. Olszewski, *Weitere Versuche, Helium zu verflüssigen.* (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 139—44. Mai. — C. 1905. II. 1221.) BLOCH.

O. Manville, *Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffs unter dem Einfluß der Temperatur und unter der Wirkung von Temperaturschwankungen.* Bringt man pulverisierte, gesiebte, von eingeschlossenen Gasen zuvor befreite Kohle in einen O-Strom, dessen Geschwindigkeit etwa 1 l pro Stunde beträgt, so verbinden sich C und O zu CO<sub>2</sub> und CO, und zwar beträgt die Bildungstemperatur der CO<sub>2</sub> 85°, des CO 140°. Erhitzt man diesen Kohlenstoff nunmehr im Vakuum von 15° auf 350° und läßt ihn darauf langsam wieder erkalten, so ändern sich die angegebenen Reaktionstemperaturen mit jeder Temperaturwelle bis zu einem Grenzwert, der im vorliegenden Falle nach 20 Temperaturwellen von 15—350° für CO<sub>2</sub> 240°, für CO 300° beträgt. Beginnt man jetzt, den Kohlenstoff im Vakuum auf 450° zu erhitzen und abwechselnd langsam wieder erkalten zu lassen, so gehen die Reaktionstemperaturen auf 97° für CO<sub>2</sub> u. 220° für CO zurück. Unterwirft man den Kohlenstoff darauf im Vakuum den gleichen Temperaturwellen von 15—350°, wie zuvor, so

ändern sich die Reaktionstemperaturen von neuem, um nach 20 Temperaturwellen die Werte  $245^{\circ}$  für  $\text{CO}_2$  und  $307^{\circ}$  für  $\text{CO}$  zu zeigen.

Wiederholt man die gleichen Verss. für jede Temperaturwelle, so konstatiert man stets eine Änderung in dem Zustande des Kohlenstoffs, wenn derselbe die gleiche Temperatur einer Temperaturwelle aufwärts und abwärts passiert. Geht man von einer gewissen Geschwindigkeit der B. der  $\text{CO}_2$  aus und bezeichnet mit  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  die Temperaturen, bei welchen diese Geschwindigkeit während der Erhitzungsphase in der 1., 2., 3. Temperaturwelle erreicht wird, und mit  $t_1, t_2, t_3$  die Temperaturen, bei welchen diese Geschwindigkeit während der Abkühlungsphase unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erzielt wird, so konstatiert man, daß die Temperaturen  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  und  $t_1, t_2, t_3$  einem gewissen Grenzwert  $\tau_n$ , bezw.  $t_n$  zustreben, u. daß die Grenze  $\tau_n$  einer Temperatur entspricht, welche stets bedeutend höher ist als diejenige, welche durch den Grenzwert  $t_n$  ausgedrückt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1190—93. [28/5.\*]) DÜSTERBEHN.

S. A. Tucker u. H. J. W. Bliss, *Die Darstellung von Borcarbid im elektrischen Ofen*. Die Verb.  $\text{B}_2\text{C}$  ist zuerst von JOLY (C. r. d. l'Acad. des sciences 97. 456) beschrieben worden, und MOISSAN („Le Four Électrique“) hat drei Methoden zur Darst. dieser Verb. angegeben. MÜHLHÄUSER (Z. f. anorg. Ch. 5. 92) hat ein Borcarbid  $\text{BC}$  beschrieben, das durch Erhitzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt worden war. Vf. berichten über Verss. zur Darst. von *Borcarbid* aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und C. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei der notwendigen hohen Temperatur sich teilweise verflüchtigt. Nur bei direkter Erhitzung im Flammenbogen gelang es, etwas größere Mengen Carbid zu erhalten. Als Ofen wurde ein Graphittiegel verwendet, der den einen Pol bildete, während der andere Pol aus einem vertikal durch die Öffnung des Tiegels führenden, durchbohrten Graphitstab bestand. Auf den Boden des Tiegels wurde eine Schicht Petroleumkoks gebracht und das gepulverte Boroxyd durch die Bohrung der vertikalen Elektrode zugeführt. Auf diese Weise wurden neben pulverigem, vom überschüssigen Petroleumkoks nicht zu unterscheidendem Material größere, metallisch glänzende Körner von kristallinischer Struktur erhalten. Diese Körner leiten den elektrischen Strom, besitzen eine größere Härte als Siliciumcarbid und widerstehen der Einw. aller gewöhnlichen SS. Geschmolzenes Alkali zers. unter Entw. von  $\text{CO}$ , stark oxydierende Agenzien, wie h.  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{KClO}_3$  und sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wirken nicht ein. Bei der Analyse des wiederholt mit  $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$  und dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgekochten Materials wurde ein der Formel  $\text{B}_2\text{C}$  entsprechender Borgehalt gefunden. Zus. und allgemeine Eigenschaften entsprechen demnach dem von JOLY und von MOISSAN beschriebenen Carbid. Vf. schließen daraus, daß MÜHLHÄUSER tatsächlich ein Gemisch dieses Carbids mit Graphit erhalten hat. Die Schwierigkeit, welche die Trennung eines solchen Gemisches und die Darst. größerer Mengen des Borcarbids bereiten, machen das abweichende Resultat erklärlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 605—8. Mai. New-York. Columbia Univ.) ALEXANDER.

N. Kurnakow und S. Shemtschushny, *Über den Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 49—63. 25/5. — C. 1906. I. 526.) V. ZAWIDZKI.

Fritz Ephraim, *Über kolloidales Natriumchlorid*. MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3217; C. 1905. II. 1665) zeigte, daß bei Einw. von Chloressigester auf Na-Malonester in Bzl. kein  $\text{NaCl}$  ausgeschieden wird. PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1436; C. 1906. I. 1865) deutete diese Erscheinung auf B. des kolloidalen  $\text{NaCl}$ . Vf. verweist darauf, daß er die gleiche Beobachtung bei der Einw. von

Sulfurylchlorid auf Natriumurethan in benzolischer Lsg. vor einigen Jahren gemacht hat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 778; C. 1902. I. 713). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1705. 12/5. [30/4.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

J. D'Ans, *Über zwei saure Natriumsulfate*. Von den in der Literatur angegebenen zwei „dreiviertelgesättigten“ Natriumsulfaten wird das eine,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , vom Vf. als *Trinatriumhydrogensulfat* bezeichnet, hergestellt, indem man eine Lsg. aus äquimolekularen Mengen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eindampft; glänzende Kristalle. Zur Darst. des *Trinatriumhydrogensulfatmonohydrats*,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erwärmt man eine Lsg., die 16,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 35%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthält, auf 30°, trägt allmählich ein Gemisch von je 10 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. 2 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein und impft. Glänzende rhombische Prismen, verwittern an der Luft langsam. — Im System  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  nimmt die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anfangs sehr rasch zu bis 8,67%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (32%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), dann langsamer bis 15,4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (33,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), von da langsam ab. Die Lsg., die an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  gesättigt ist u. die größte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentration, nämlich 34,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 16,35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hat, ist metastabil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1534—35. 12/5. [23/3.] Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) BLOCH.

G. Boizard, *Über das Leitvermögen von Ammoniumsulfat in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser*. Durch die Auflösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Mischungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird das Leitvermögen der Mischung bald erhöht, bald erniedrigt. Bezeichnet  $\lambda$  das Leitvermögen der Lsg.,  $\lambda_s$  das des Lösungsmittels ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), so sinkt für eine 1%ige Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  das Verhältnis  $\frac{\lambda}{\lambda_s}$  zunächst mit steigendem Wassergehalt, durchläuft bei etwa 88%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Minimum von 0,964 und steigt dann kontinuierlich mit abnehmender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration; bei etwa 1,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist das Verhältnis = 1. In Lsgg. mit mehr als 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wächst die Differenz der Leitfähigkeiten proportional mit dem Gehalt an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , wenigstens bis zu 2% dieses Salzes. Bei höheren Konzentrationen wird die Änderung des Leitvermögens geringfügiger. In den 2%igen Schwefelsäuren leitet eine konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  besser und eine verd. schlechter als das Lösungsmittel. In Schwefelsäuremischungen mit weniger als 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leitet die Lsg. des Salzes unter allen Umständen besser. Die Temperatur ruft zwei entgegengesetzte Einflüsse hervor. Für Mischungen von 95—25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nähert sich das Verhältnis  $\frac{\lambda}{\lambda_s}$  mit steigender Temperatur der Einheit; der entgegengesetzte Effekt tritt in Mischungen von 25—3 und von 0,6—0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein. In den etwa 2%igen Lsgg. können je nach der Konzentration des Salzes beide Wirkungen eintreten. Ähnlich wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verhalten sich die meisten Salze anorganischer wie organischer SS., auch in den Mischungen anderer SS. mit W. Der Vf. behält sich die Fortsetzung und theoretische Deutung seiner Verss. vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1082—84. [14/5.\*]) SACKUR.

E. Rengade, *Über die direkte Oxydation des Cäsiums und über einige Eigenschaften des Cäsiumperoxyds*. Selbst völlig trockner O greift das Cäsium bei gewöhnlicher Temperatur energisch an; bei niedriger Temperatur ist die Einw. eine wesentlich langsamere. Lässt man überschüssigen O auf geschmolzenes Cäsium einwirken, so bildet sich *Cäsiumperoxyd*,  $\text{Cs}_2\text{O}_4$ , jedoch ist es für die Darst. eines reinen Prod. erforderlich, das Cs im O-Strom einige Zeit auf 300—350° zu erhitzen oder das geschmolzene Cs langsam im O-Strom erkalten zu lassen. Dieses Peroxyd ist ein goldgelbes, in der Hitze bedeutend dunkleres Kristallpulver, F. in

einer O-Atmosphäre 515°, D<sup>10</sup>. 3,77, dissociert sehr leicht. W. zerlegt das Peroxyd im Sinne der Gleichung:  $Cs_2O_4 + 2H_2O = 2CsOH + O_2 + H_2O_2$ . Trockne  $CO_2$  ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wrkg. auf das Peroxyd; bei gelindem Erhitzen tritt die Rk.:  $CO_2 + Cs_2O_4 = Cs_2CO_3 + O_2$  ein. Trockner H reduziert das Peroxyd gegen 300°, wobei sich zunächst Wasserdampf bildet, welcher das noch nicht in Rk. getretene Peroxyd unter Entw. von O zers. Aluminium wird bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit von Cs und  $Cs_2O_4$  nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1149—51. [21/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Alexis Finkelstein, *Die Dissociation des Bariumcarbonats*. Vf. hat die Dissociationsspannungen des  $BaCO_3$  nach der Methode von ISAMBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 86. 332) gemessen. Etwa 3 g sehr sorgfältig (bei 1000°) entwässerten  $BaCO_3$  wurden in einem Platinschiffchen in ein langes, elektrisch heizbares Porzellanrohr gebracht. Durch dieses Rohr wurde ein  $CO_2$ -freier Stickstoffstrom geleitet und die aus dem  $BaCO_3$  mitgeführte Menge  $CO_2$  gewogen. Die daraus berechneten Dissociationsdrucke für Temperaturen von 915—1300° sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Sie lassen sich durch die Formel:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1,43 \cdot 10^4 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

(worin  $p$  die Drucke,  $T$  die absoluten Temperaturen) gut darstellen. — Der Zersetzungspunkt des  $BaCO_3$  unter Atmosphärendruck (750 mm) liefs sich nach dieser Methode nicht bestimmen; aus der Kurve extrapoliert, würde er sich zu 1352° berechnen. Beim Erhitzen in  $CO_2$ -Atmosphäre war bei 1350° die Hälfte der Substanz nach kurzer Zeit geschmolzen. Vf. nimmt an, dafs unzers.  $BaCO_3$  bei 1350° noch nicht schm., und schliesft also, dafs bei dieser Temperatur Zers. in ein leichter schmelzbares *basisches Carbonat* eintrat. Da bei 50% Zers. alles homogen geschmolzen ist, so dürfte dem Carbonat die Formel  $BaO \cdot BaCO_3$  zukommen. Doch kann auch ein eutektisches Gemenge von der gleichen Zus. vorliegen. Von solchen, bis zu 50% zers. Präparaten wurde gleichfalls eine Druckkurve aufgenommen, die auf 750 mm extrapoliert als Dissociationstemperatur des vermuteten basischen Carbonats 1454° ergibt. Die Berechnung der Reaktionswärme zeigt, dafs sich dasselbe unter Wärmeabsorption bildet. Die Bildungswärme des  $BaCO_3$  aus  $BaO$  und  $CO_2$  ergibt sich in dem untersuchten Temperaturintervall zu  $6,32 \cdot 10^4$  Kal. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Wert nach THOMSEN  $6,22 \cdot 10^4$  Kal. Aus dieser Konstanz der Reaktionswärme läfst sich schliessen, dafs die spezifische Wärme des  $BaCO_3$  denselben Gang haben mufs wie die des  $CO_2$ . — Durch Kombination der Spannungskurven des Vfs. mit denen von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 132; C. 1900. I. 452) für das Gleichgewicht zwischen Kohle, CO und  $CO_2$  ergibt sich die Temperatur, bei der der Druck von  $CO_2 + CO$  gleich 750 mm wird, für  $BaCO_3$  zu 1020°. In der Technik wird in der Tat  $BaO$  durch Erhitzen von  $BaCO_3$  mit Kohle auf 1100° hergestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1585—92. 12/5. [10/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BRILL.

G. D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Terbiiums*. Vf. berechnet das At.-Gew. des Terbiiums nach seiner Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1590; C. 1905. II. 202) unter Zugrundelegung der von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 957; C. 1906. I. 1728) gefundenen Werte zu genau 159. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1196—97. [28/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Niels Bjerrum, *Einige Bemerkungen über Chromchloridsulfate*. WERNER und HUBER haben ein Chromchloridsulfat der Formel:  $Cr(OH)_6(SO_4)_2 \left[ \frac{CrCl_2(OH)_2}{(OH)_4} \right]$  dar-

gestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 329; C. 1906. I. 815). Diese Konstitution hält Vf. auch für wahrscheinlich, zumal er fand, daß durch konz. HCl die Hälfte Cr als blaues Chromchlorid gefällt werden kann. Das RECOURASche Salz, das die beiden Autoren für ähnlich, wenn nicht gar identisch hielten, kann z. B. kein  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  enthalten, weil durch HCl kein blaues Chromchlorid abgeschieden wird. Dafür, daß das RECOURASche Salz vielmehr ein Monochlorochromsulfat ist, wird angeführt, daß durch mit HCl gesättigtem Ä. ein *Monochlorochromchlorid*,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden wird. Diese letztere Verb. wird dargestellt aus einer gekochten Lsg. von grünem  $\text{CrCl}_3$ . Daraus fällt man zunächst mit HCl das blaue  $\text{CrCl}_3$  und auf Zusatz einer größeren Menge mit HCl gesättigten Ä. das neue Chlorid aus.

Den Ansichten, welche WEINLAND u. KREBS über die von ihnen hergestellten Chromchloridsulfate gewonnen haben, und die sich hauptsächlich auf das Verhalten gegen  $\text{BaCl}_2$  stützen, kann Vf. nicht zustimmen (Z. f. anorg. Ch. **48**, 251; C. 1906. I. 901). Denn es fällt auch bei anderen Sulfaten, z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  das  $\text{BaSO}_4$  langsam aus, und ein Unterschied läßt sich daraus, wie Vf. fand, nicht herleiten. Ebenso wenig Beweiskraft ist den anderen Gründen zuzuschreiben. Nach dem Vf. ist das grüne Chromchloridsulfat zweiionig u. das violette dreiionig, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist in den Verb. nicht als komplex gebunden zu betrachten (vgl. dazu WEINLAND u. KREBS, S. 11). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1597—1607. 12/5. [12/4.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

John Trengove Nance, *Das Rosten des Eisens*. Bekanntlich beschleunigt eine Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Rosten des Fe. Der Vf. stellt fest, daß eine Rk. stattfindet unter Entw. von  $\text{H}_2$  und Abspaltung von  $\text{NH}_3$ . Das Fe geht als  $\text{Fe}^{++}$ -Salz in Lsg. und wird bei Abwesenheit von Luft bei Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht ausgefällt. Diese Löslichkeit ist offenbar bedingt durch die aus dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hydrolytisch abgespaltenen  $\text{H}^+$ -Ionen. Dementsprechend geht die Lösungsfähigkeit für Fe parallel der Beschleunigung der Hydrolyse von Methylacetat. Auch die Geschwindigkeit des Rostens zeigt dieselbe Abhängigkeit von dem Gehalte an  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Das Rosten scheint daher ebenfalls durch die katalytische Wrkg. der  $\text{H}^+$ -Ionen bedingt zu sein. Die Chloride starker SS. beschleunigen es weniger als die der schwachen SS. Der Einfluß der SS. ist ungefähr ihrer Avidität proportional. (Proceedings Chem. Soc. **22**, 143. 30/5. [17/5.\*]) SACKUR.

E. F. Burton u. P. Phillips, *Suszeptibilität von Eisen in kolloidalen Lösungen*. TOWNSEND hat gefunden (Phil. Trans. **187**, A. 533. 1896), daß die Suszeptibilität von Ferrisalzlgg. nur von dem Gehalt an Ferrieisen abhängig ist; das gleiche gilt für Ferrosalg. und für die Lsgg. komplexer Fe-Salze, doch ist die Suszeptibilität pro Gewichtseinheit des gel. Fe je eine andere für diese 3 verschiedenen Formen und auch abweichend von der des metallischen Fe. Eine 5. Form, in der Fe auftreten kann, ist die kolloidale, und die Vff. bestimmen ihre Suszeptibilität. Infolge des sehr geringen Fe-Gehaltes mußte eine sehr empfindliche Methode, und zwar die von LORD KELVIN und WILLS angegebene (Phys. Rev. März 1905) benutzt werden. Als Lösungsmittel diente *Methylalkohol*, dessen Suszeptibilität zu  $-6,31 \cdot 10^{-7}$  bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Suszeptibilität des kolloidalen Fe 13 mal größer als die der gleichen Gewichtsmenge Ferrieisens und 16 mal größer als die des Ferroeisens ist, jedoch kleiner als die des metallischen Fe.

Daraus folgt die Alternative, daß die kolloidale Form des Fe in ihrer Suszeptibilität entweder von allen anderen Formen abweicht, oder daß das Kolloidteilchen in seinem inneren Kerne aus metallischem Fe und einer Hülle aus einer Fe-Verb. besteht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**, 260—68. 15/5. [29/1.\*] Phys. Lab. der Univ. Birmingham.) SACKUR.

**Max Gröger, Über die Chromate des Kobalts.** Zu den folgenden Verss. wurden einfach- und dreifach-n. Lsgg. von reinem  $\text{CoCl}_2$  und von Alkalichromaten benutzt. Beim Vermischen von solchen  $\text{CoCl}_2$ - u.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Lsgg. entstehen Ndd. aus basischen *Kobaltochromaten*, denen mit steigender Basizität steigende Mengen eines höheren Kobaltoxyds beigemischt sind. In den verd. Mischungen entsteht  $2\text{CoO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hauptsächlich. Dieses geht durch Hydrolyse über in  $3\text{CoO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Co}_3(\text{OH})_3\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  bilden sich die K-Verbb., deren K-Gehalt um so größer ist, je reicher die Mutterlauge an  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ist. Das gerade Cl-frei gewaschene Salz entspricht der Formel  $4\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH} \cdot \text{Co} \cdot \text{CrO}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CrO}_4 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Analoge Doppelsalze wurden für Cu, Zn, Cd früher gefunden. Aus 3 Vol. 3-n.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und 1 Vol. 3-n.  $\text{CoCl}_2$  entstand n. *Kakumkobaltochromat*,  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CoCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{KCrO}_4 \cdot \text{Co} \cdot \text{CrO}_4 \cdot \text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Hydrolyse entsteht basisches Kobaltochromat. Durch 1 Vol. n.  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  u. 2 Vol. n.  $\text{CoCl}_2$  entsteht die Verb.  $4\text{CoO}(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Eine der K-Verb. entsprechende konnte nicht erhalten werden. Ein  $(\text{NH}_4)$ -freies Salz wurde aus basischem Kobaltocarbonat und  $\text{CrO}_3$ -Lsg. erhalten von der Zus.  $4\text{CoO} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Vf. hält eine oxydierende Wirkung der  $\text{CrO}_3$  auf das Co für ebenso wahrscheinlich wie für die entsprechenden Mn-Verbb. Am Schlufs werden die Methoden der Analyse beschrieben. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 195—206. 14/5. [23/3.] Wien. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.)

MEUSSER.

**A. Werner u. B. Feenstra, Über Dichlorotetrapyridinkobaltsalze.** Die hier beschriebenen Salze lassen die Analogie zwischen Co- und Rh-Salzen zutage treten. Die B. des *Dichlorotetrapyridinkobaltsalzes* wurde zuerst bei Einw. von Py = Pyridin auf Dichlorodiaquodiamminkobaltbisulfat beobachtet. Als dieses mit wss. Py 24 Stdn. stehen geblieben war, hatte sich ein Brei grüner, blättriger Kristalle abgeschieden. Bequemer ist die Darst. durch Oxydation pyridinhaltiger wss.  $\text{CoCl}_2$ -Lsgg. durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$ . Dieses und alle davon hergestellten Salze, mit Ausnahme des Bromids und des Chloroaurats, sind gelbgrün u. in dieser Beziehung den Dichlorotetramminkobaltsalzen zur Seite zu stellen. Die Cl in den Py-Salzen sind sehr fest gebunden und daher wohl auch indifferent gegen Reagenzien. Ein Ersatz des Cl durch  $\text{NH}_3$  gelingt nicht, es wird dann eine Pentamminverb. gebildet. Durch Kochen mit HCl entsteht glatt  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salz. Diese Verbb. werden sich daher zur Darst. reiner Co-Salze eignen. — *Dichlorotetrapyridinkobaltchlorid*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus dem oben erwähnten Bisulfat,  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\frac{\text{OH}}{\text{NH}_3})_2]\text{SO}_4\text{H}$ . Dieses wurde aus Ammoniumtetranitrodiamminkobaltat dargestellt, indem es mit konz. HCl überschichtet und mit  $\text{Cl}_2$  unter Kühlung behandelt wurde. Die Lsg. des hellgrünen Nd. wurde mit dem gleichen Volumen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Das Dichlorotetrapyridinkobaltchlorid verliert bei energischem Trocknen die  $6\text{H}_2\text{O}$  u. wird dann blaugrün. Durch  $\text{NH}_3$  entsteht Chloropentamminkobaltchlorid. — *Dichlorotetrapyridinkobaltbromid*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{Br}$ , blafsgrüne, glänzende Kristalle aus A. blafsgelbe Nadeln geänderter Zus. — *Dichlorotetrapyridinkobaltinitrat*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , aus dem Chlorid durch  $\text{HNO}_3$  grüne Nadelchen. — *Dichlorotetrapyridinkobaltidisulfat*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{SO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Chlorid durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kleine Blättchen. — *Chloroplatinat*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]_2[\text{PtCl}_6]$ , kristallinischer Nd. — *Chloroaurat*,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4][\text{AuCl}_4]$ , feinkristallinischer, gelbgrüner Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1538—45. 12/5. [29/3.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

**A. Bach, Einwirkung des Lichtes auf Uranylacetat.** Nach früheren Verss. des Vf. (Mon. scient. [4] 7. 669) wird Uranacetatlg. beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  im direkten Sonnenlicht reduziert; die Reduktion tritt im Dunkeln oder in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$

nicht ein. Die Rk. wurde durch eine Zers. der  $\text{CO}_2$  im Sonnenlicht erklärt. Nach EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3411; C. 1904. II. 1327) wird das Acetat auch in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  reduziert; die Wrkg. der  $\text{CO}_2$  beruht auf einer Verdrängung des O, der die Reduktion verhindert. Der Vf. hat jetzt seine früheren Verss. wiederholt und kann seine früheren Ergebnisse bestätigen. Eine 1,5%ige Uranacetatlg. blieb bei ca. 180-stdg. direkter Belichtung klar, trübte sich beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  nach 30 Min. merkbar. Es liegt hier ein zufälliger Gleichgewichtszustand zwischen der reduzierenden Wrkg. des Lichtes und der oxydierenden des O vor. Die EULERSche Ansicht bestätigt sich. — Bei gleicher Belichtung, gleicher Konzentration des Uranylacetats und gleichem Durchmesser des Rohres ist die Zeit, die bis zur merkbaren Trübung verläuft, der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional. Erreicht das Verhältnis zwischen Durchmesser u. Schichthöhe einen bestimmten Wert, so bleibt die Reduktion des Uranylacetats aus. — Bei gleicher Belichtung, Durchmesser u. Schichthöhe ist die Reaktionszeit der Konzentration des Uranylacetats umgekehrt proportional. Heiß gesättigte Lsgg. trüben sich im Licht fast augenblicklich. — Präparate, welche aus dem durch fraktionierte Reduktion gesättigter Uranylacetatlgg. erhaltenen Nd. mittels Oxydation an der Luft und Lösen in Essigsäure erhalten wurden, zeigten gegen Licht das gleiche Verhalten wie die ursprünglichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1672—73. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

O. Hahn, *Über ein neues Produkt des Aktiniums.* Die Zerfallsprodd. des Aktiniums sind denen des Thoriums analog; beide Elemente geben ein Aktinium-, bzw. Thorium-X, welche ihrerseits in die Emanation zerfallen. Die Ähnlichkeit geht jedoch noch weiter, da es dem Vf. gelang, ein dem *Radiothorium* (Z. f. physik. Ch. 51. 717; C. 1905. II. 105) analoges *Radioaktinium* nachzuweisen. Dieser Stoff entsteht aus Aktinium, sendet  $\alpha$ -Strahlen aus, verliert die Hälfte seiner Aktivität in 20 Tagen und wandelt sich in Aktinium-X um. Die Isolierung des Radioaktiniums gelingt durch die Erzeugung irgend eines sehr feinen Nd. aus einer Aktiniumlg., durch den der neue Stoff mitgerissen wird. Besonders geeignet ist hierfür amorpher S, der sich aus saurer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. abscheidet. Unmittelbar nach der Trennung nimmt die Aktivität zunächst zu, erreicht nach 3 Wochen ein Maximum und sinkt dann nach dem Exponentialgesetz; dieser Anstieg rührt von der B. des Aktiniums X her. Aktinium, welches von Radioaktinium u. Aktinium X getrennt ist, gibt weder  $\alpha$ -, noch  $\beta$ -Strahlen ab; seine Aktivität entsteht erst allmählich und erreicht ein Maximum nach 4 Monaten. Möglicherweise vermag die Entstehung und Abtrennung des Radioaktiniums die Beobachtungen MARCKWALDS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2264; C. 1905. II. 449) über die Entstehung von Aktinium aus Emanium zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1605—7. 12/5. [6/4.] Mc GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

W. A. Douglas Rudge, *Über die Wirkung von Radiumsalzen und anderen Salzen auf Gelatine.* Bringt man Ra-Salz auf Gelatine, so tritt an der Berührungsstelle eine sich allmählich ausbreitende Veränderung ein. Die nähere Betrachtung ergab, daß die Gelatine sich verflüssigt, und Gasentw. eintritt. Außerdem wurden nebelartige Gebilde, die Stärkekörnern gleichen, beobachtet; ihr Wachstum glich dem von lebenden Zellen. Auch Ra-freie Ba-Verbb. riefen die gleiche Erscheinung hervor, ebenso Sr- und Pb-Salze, andere Metallsalze jedoch nicht. Dadurch wurde die Vermutung geweckt, daß die B. unl. Sulfate eintritt, da Gelatine bei ihrer Darst. stets mit  $\text{SO}_2$  behandelt wird. Zusatz von Ra- oder Ba-Salz zu fl. Gelatine rief einen geringen Nd. hervor; wurde dieser abfiltriert, so war die Gelatine nach dem Erkalten „steril“, d. h. das eigentümliche Wachstum von Zellen blieb bei Einw.

von Ra aus. Dagegen trat es wieder ein, sowie der Gelatine Spuren von Sulfat zugesetzt wurden. Die obige Vermutung kann daher als bewiesen betrachtet werden; Ra scheint keine spezifische Wrkg. auf Gelatine auszuüben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 258—59. 15/5. [29/1.\*] St. Johns-College.) SACKUR.

**Gilbert Newton Lewis**, *Über Silberoxyd und Silbersuboxyd.* (Z. f. physik. Ch. 55. 465—76. — C. 1906. I. 1403.) BRILL.

**Edwin Roy Watson**, *Silberdioxyd und Silberperoxydnitrat.* (J. Chem. Soc. London 89. 578—83. April. Sibpur. Calcutta. Civil Engineering College. — C. 1906. I. 327.) POSNER.

**C. Paal u. Wilhelm Leuze**, *Über kolloidales Kupferoxyd.* Ebenso wie die Fällungen von Ag u. Hg mit lysalbinsaurem u. protalbinsaurem Natrium durch ätzende Alkalien gel. werden, wobei die Hydrosole des Ag- oder Hg-Oxyds entstehen, verhalten sich die Fällungen l. Cu-Salze, indem tiefblaue, kolloidale Fll. entstehen. Die Lsgg. enthalten diffusible Anteile. Durch Dialyse werden die Lsgg. im reflektierten Licht schmutzig blau bis violett, im durchfallenden Licht braunviolett bis braun. Diese gereinigten Hydrosole geben beim Eindampfen im luftverdünnten Raume Kolloide in festen Formen. Versetzt man die Cu-Hydrosole mit verd. SS., so fallen die Adsorptionsverbb. mit den Eiweißspaltungsprodd. aus. Hydroxylamin reduziert zu Cu-Oxydul, Hydrazin zum Cu-Hydrosol. Kolloidales CuO mit protalbinsaurem Na gibt beim Eindampfen schwarze Lamellen, vollständig und ll. in W. Beim Erhitzen auf 100° wird es im Vakuum nicht verändert. Bei geänderten Verhältnissen der Ausgangsstoffe erhielten die Vf. auch schwarzblaue, sich sonst ähnlich verhaltende Lamellen, und schliesslich schwarze, deren Pulver rotbraun, deren wss. Lsg. im reflektierten Licht graubraun, im durchfallenden dunkelbraun war. 2 g lysalbinsaures Na, gel. in 50 g W. und mit der dem Na entsprechenden Menge CuSO<sub>4</sub> gefällt u. etwas mehr als der zur Lsg. notwendigen Menge NaOH versetzt, lieferte aus dem dialytisch gereinigten Sol schwarze Lamellen, deren Lsg. im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden blauviolett erschien. Mit anderen Verhältnissen wurden schwarze, in W. grünlich l., oder schwarze, in W. im durchfallenden Licht rötlichbraune Lamellen erhalten und auch schwarzblaue Krusten, deren Pulver blaugrün war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1545—49. 12/5. [9/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

**C. Paal u. Wilhelm Leuze**, *Über die rote und blaue Modifikation des kolloidalen Kupfers.* Den Vf. ist es gelungen, neben der wenig beständigen blauen Form des Cu-Hydrosols die beständigere des roten durch Anwendung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali herzustellen. Mit der Auffindung des roten Sols, wodurch die nahen Beziehungen zum Gold wieder zutage treten, dürfte die Natur der färbenden Bestandteile des Kupferrubinglases und des Hämatinons als entschieden betrachtet werden. Bei der Darst. der Sole gingen die Vf. von den in voranstehender Mitteilung beschriebenen reinen CuO-Präparaten aus, die sie mit etwas mehr als der zur Reduktion erforderlichen Menge Hydrazinhydrat in der Wärme behandelten. Aus konz. Lsgg. entsteht meist die blaue Form, deren Mischung in der Wärme teils Cu als Gel, teils als Metallspiegel abscheidet. Verd. Lsgg. liefern die stabile rote Form namentlich in Ggw. von NH<sub>3</sub>. Die Lsgg. erscheinen im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden rot mit einem Stich ins Braune. Die Sole lassen sich durch Eindampfen in feste Form überführen. Die rote Modifikation ist jahrelang in diesem Zustande haltbar, wenn sie vor Oxydation geschützt bleibt. An der Luft färben sich die Lsgg. grün, orange und

schliesslich wie kolloidales CuO. Elektrolyte führen das rote Sol leicht in blaues Gel über. Durch Erhitzen von kolloidalem CuO und den beiden Eiweissverb. des Cu kann man wie beim kolloidalen Pd-Wasserstoff auf trockenem Wege rotes kolloidales Cu erhalten.

Rotes kolloidales Cu gewinnt man z. B. aus 1 g kolloidalem CuO in Verb. mit protalbinsaurem Na, gel. in 100 g W., einigen Tropfen  $\text{NH}_3$  u. etwas mehr Hydrazinhydrat, als zur Reduktion nötig ist. Die Rk. beginnt schon in der Kälte u. wird durch Erwärmen befördert. Dampf man die Fl. zunächst in der Wärme, schliesslich im Vakuum zur Trockne, so erhält man glänzende, schwarze Lamellen, ll. in W. Die Darst. des gleichen Präparates mit lysalbinsaurem Na kann auf analogem Wege geschehen. Eine Adsorptionsverb. von rotem Cu-Hydrosol mit Lysalbinsäure wurde als dunkelbraunrote, in W. unl., in verd. wss. Alkali ll. M. erhalten; letztere Lsgg. sind nicht haltbar.

Blaue Hydrosole konnten nicht durch Eindunsten erhalten werden. Dagegen gelang es, blaues Hydrosol in Kombination mit freier Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in fester Form als dunkelkupferfarbige Flocken zu erhalten. Diese sind im trocknen Zustande dunkelbraunrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1550—57. 12/5. [9/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

**L. Vanino u. F. Hartl**, *Über einige neue organische Doppelsalze mit Wismutchlorid*. (Vgl. VANINO u. HAUSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 416; C. 1901. I. 701.) Zur Darst. der Doppelsalze wurde das Wismutchlorid in möglichst wenig Aceton, A. oder Ä. gel., die Lsg. durch wenige Tropfen konz. HCl klar gemacht und noch h. unter Schütteln tropfenweise zur konz. Lsg. einer äquimolekularen Menge der organischen Base hinzugegeben. — *Diphenylaminwismutchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHBiCl}_3$ , weisse, monokline Kristalle, die sich an der Luft zuerst gelb, dann grün färben, ll. in konz. HCl u.  $\text{HNO}_3$ , unl. in Aceton, A., Ä. u. Chlf., wird durch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  blau gefärbt, wie die folgenden Verbindungen durch Kochen mit Formaldehyd und Kalilauge, sowie durch unterphosphorige S. unter Abscheidung von Bi reduziert, durch KJ zu einer rotgelben Substanz umgewandelt, durch sd. Kalilauge teilweise unter Abscheidung von gelbem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zers., ist gegen sd. W. beständig. — *p-Nitrosodiphenylaminwismutchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NO}\cdot\text{BiCl}_3$ , schwarze, rhombische Nadeln, ll. in konz. HCl mit tiefblauer Farbe, unl. in Aceton, A. u. Ä., ist gegen KJ-Lsg., Kalilauge und, im Gegensatz zu den übrigen Verb., gegen unterphosphorige S. beständig, färbt sd. W. rotviolett. — *2-Nitrosodimethylanilin-3-wismutchlorid*,  $2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 3\text{BiCl}_3$ , gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver, l. in HCl u.  $\text{HNO}_3$ , unl. in Aceton, A., Ä., Chlf. u. Bzl., beständig gegen Kalilauge u. sd. W., setzt sich mit KJ zu einem tiefroten Körper um. — *Aldehydammoniakwismutchlorid*,  $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{NH})_3\text{BiCl}_3$ , hellbraunes Kristallpulver, ll. in verd. HCl u.  $\text{HNO}_3$ , unl. in den organischen Lösungsmitteln, beständig gegen Kalilauge u. sd. W.; enthält nicht das gewöhnliche Aldehydammoniak, sondern ein polymeres Äthylidenimin.

*Methylaminchlorhydratwismutchlorid*,  $3\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{BiCl}_3$ , weisse, hexagonale Nadeln, wird durch W. unter Abscheidung von  $\text{BiOCl}$ , durch Kalilauge unter B. von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zers., durch KJ gelb gefärbt. — *Rheumatinwismutchlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\cdot 2\text{BiCl}_3$ , weisse Nadeln, ll. in HCl u.  $\text{HNO}_3$ , unl. in A., Ä., Aceton, Bzl., beständig gegen sd. W. u. Kalilauge, wird durch sd. KJ-Lsg. in einen orangeroten Körper verwandelt. — *Chinapheninwismutchlorid*,  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_{20}\text{H}_{25}\text{ON}_2\cdot 5\text{BiCl}_3$ , gelbe, dicke Täfelchen, ll. in HCl u.  $\text{HNO}_3$ , unl. in A., Aceton etc., bildet mit KJ einen gelben Nd., wird durch W. und Kalilauge nur teilweise zers. Das Chinaphenin spaltet bei der Vereinigung mit  $\text{BiCl}_3$  anscheinend  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ab. — *Piperazinwismutchlorid*,  $2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot 3\text{BiCl}_3$ , weisse, quadratische Kristalle, ll. in verd. HCl, unl. in

den organischen Lösungsmitteln, setzt sich mit KJ zu einem orangefarbenen Körper um, wird durch Kalilauge u. sd. W. zers. (Arch. der Pharm. 244. 216—20. 25/5. München. Chem. Lab. d. Königl. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

**H. Pélabon**, *Über die Sulfide, Selenide und Telluride des Zinns*. Erhitzt man in einem geschlossenen Rohr Zinn mit weniger S, als der Formel SnS entspricht, so bildet sich zunächst dieses Sulfür, welches sich im überschüssigen Sn zu einer homogenen Fl. löst, deren E. anfänglich mit zunehmendem Zinngehalt (bis zu 5% Sn) rasch, darauf langsamer weiter steigt, bis er bei der Zus. SnS seinen Höhepunkt erreicht hat. Während reines Sn bei 232° schm., zeigt ein Gemisch von Sn mit 2% S den E. 740°, ein solches von Sn mit 5% S den E. 840°. Reines SnS schm. bei 880°. Die Gemische, welche auf 1 Atom Sn mehr als 1 Atom S enthalten, verlieren beim Erhitzen S, so dafs ihre EE., die stets unter 880° liegen, nicht leicht zu bestimmen sind. Die Schmelzpunktskurve läfst sich nur wenig über den E. des SnS hinaus fortführen und fällt dabei beträchtlich. Eine Fortsetzung der Kurve bis zum Sesquisulfid, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, gelingt nicht; beim Erhitzen an der Luft zerfällt diese Verb. in ein Sublimat von S und SnS<sub>2</sub>, während in der Röhre ein Gemisch von SnS und S zurückbleibt.

Die Gemische von Sn und Se verhalten sich bis zu 10% Se in Bezug auf das Ansteigen der EE. genau wie die Sn-S-Gemische; bei der Zus. SnSe erreicht die Kurve ihren Höhepunkt. Ein Gemisch von Sn mit 1,6% Se besitzt den E. 632°, ein solches mit 3% Se den E. 690°, ein solches mit 6,5% Se den E. 750°, ein solches mit 39,8% Se den E. 860°. Da das Se erst bei 665° sd., lassen sich Gemische von Sn und Se verflüssigen, die auf 1 Atom Sn mehr als 1 Atom Se enthalten. Die EE. dieser Gemische nehmen rasch ab; während der E. des SnSe bei 860° liegt, erstarrt ein Gemisch von Sn mit 1,5 Atomen Se bereits bei 655°. In fl. Zustande existiert die Verb. Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nicht, denn sie zeigt zwei EE., nämlich 655 und 640°. Bei weiterer Zunahme des Se-Gehaltes fällt der E. langsam; für 2 Atome Se beträgt er 645°, für 5 Atome 620°, für 10 Atome 595°, für 30 Atome 550°. Oberhalb dieser Grenze läfst sich der beginnende E. nicht mehr mit Sicherheit bestimmen. Das Gemisch Sn + Se<sub>3</sub> zeigt nur einen E. und verhält sich demnach wie eine bestimmte Verb., obgleich die Schmelzpunktskurve an dem betreffenden Punkte nichts Auffälliges erkennen läfst; der feste Körper bildet breite, schwarze, biegsame Lamellen.

Gemische von Sn u. Te, die weniger Te enthalten, als der Formel SnTe entspricht, zeigen das gleiche Kurvenbild wie die entsprechenden Sn-S- und Sn-Se-Gemische; das Maximum entspricht der Verb. SnTe. Ein Gemisch von Sn mit 7% Te besitzt den E. 600°, ein solches mit 12% Te den E. 670°, ein solches mit 18% Te den E. 690°, ein solches mit 51% Te den E. 780°. Die Schmelzpunktskurve läfst bei den Gemischen Sn<sub>2</sub> + Te<sub>3</sub> und Sn + Te<sub>2</sub> nichts Besonderes erkennen; sie zeigt ein Minimum bei 388°, welches einem eutektischen Gemisch entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1147—49. [21/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Em. Vigouroux**, *Beitrag zur Kenntnis der reinen Ferrowolframate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 889. 928; C. 1906. I. 1528. 1647.) Vf. hat Gemische aus 400 g Eisenoxyd, 50 g Wolframdioxyd, WoO<sub>2</sub>, und 90 g Al, aus 400 g Eisenoxyd, 150 g Wolframdioxyd und 105 g Al, bezw. aus 600 g Eisenoxyd, 300 g Wolframdioxyd und 190 g Al zur Rk. gebracht und dabei aluminiumfreie Schmelzen mit 2,30, 6,21, bezw. 46,25% Wo erhalten. Diese Schmelzen waren homogen, weich, wenig brüchig, körnig oder blätterig und um so weniger magnetisch, je höher der Wo-Gehalt war. Verd. HCl entzog den Schmelzen den gesamten Gehalt an freiem Fe; Schmelze 2 und 3 lieferten auf diese Weise die Verb. Fe<sub>3</sub>Wo<sub>2</sub>, kristal-

linischer Körper von metallischem Aussehen, häufig in der Form glänzender Blättchen auftretend, D<sup>o</sup>. 13,89, nicht sonderlich stark magnetisch. Chlor greift die Verb. bei 350° lebhaft an, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, trockener O oxydiert sie erst bei lebhafter Rotglut, HCl-Gas äufsert selbst bei der letztgenannten Temperatur nur eine geringe Wrkg. Wss. HCl und HNO<sub>3</sub>, ferner Königswasser und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagieren nicht oder nur schwach auf den Körper, KHSO<sub>4</sub> greift ihn dagegen bei Dunkelrotglut heftig an. KClO<sub>3</sub> wirkt wenig, KNO<sub>3</sub> erst bei Rotglut, Alkalicarbonat bei lebhafter Rotglut ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1197—99. [28/5.\*]) DÜSTERBEHN.

S. Shemtschushny, *Über Legierungen des Zinks mit Antimon.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 17—32. 25/5. — C. 1906. I. 536.) V. ZAWIDZKI.

S. Shemtschushny, *Über Legierungen des Magnesiums mit Silber.* Es wurden die Phasengleichgewichte im System: Mg + Ag sowohl thermometrisch, wie auch metalloskopisch untersucht. Zu dem Zwecke wurden die genannten Metalle unter KCl, NaCl in Graphittiegeln geschmolzen, die Schmelzen mittels eines Glasstabes durchgerührt, analysiert und ihre Abkühlungsgeschwindigkeiten mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KURNAKOW aufgenommen. Das erhaltene Erstarrungsdiagramm *ABCDEF* bestand aus folgenden vier Kurvenzweigen: *AB* der Löslichkeitslinie des reinen Mg, anfangend in dessen F. 649° u. endigend in dem Eutektikum *B* (469°), in welchem neben Mg die Verb. Mg<sub>3</sub>Ag als Bodenkörper auftritt; *BC* der Löslichkeitslinie der Verb. Mg<sub>3</sub>Ag, die sich bei 492° zers., ohne ihren F. erreicht zu haben; *CDE* mit einem Maximum in *D*, dem Existenzgebiet der zweiten Verb. MgAg. Das bei 820° liegende Distektikum *D* stellt den F. dieser Verb. dar; *E* (756°) ist ein zweites Eutektikum; zuletzt dem Ast *EF*, der bei 954°, dem F. des reinen Ag, endigt. Die Verb. MgAg bildete sowohl mit Mg, wie auch mit Ag Mischkristalle. Längs der Kurven *CDE* und *EF* scheiden sich also aus den betreffenden Schmelzen die Mischkristalle MgAg + Mg u. zwei Arten Mischkristalle: MgAg + Ag aus. In Übereinstimmung hiernit betrug auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Ag 3,9—5,25°. Die Lage der Endpunkte des Erstarrungsdiagrammes war folgende:

Punkt . . . . .	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Atom-% Ag . . . . .	0,0	17,3	22,57	50,25	65,9	100
Temperatur . . . . .	649°	469°	492°	820°	756°	954°

Aus langsam erkalteten größeren Mengen der Schmelze mit 25 Atom-% Ag wurden wohlausgebildete, zinnweiße Kristalle der Verb. Mg<sub>3</sub>Ag erhalten, welche nach Messungen von W. Uexküll stumpfe Pyramiden des quadratischen Systemes mit einem Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 0,6965$  darstellten. Das Original enthält 10 photographische Aufnahmen, durch welche die Mikrostruktur der genannten Legierungen illustriert wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 33—48. 25/5. Petersburg. Lab. d. Polytechn.) V. ZAWIDZKI.

Ernest A. Smith, *Bemerkung zur Probe an Goldlegierungen.* Vf. weist auf die Verschiedenheit in der Zus. von Goldlegierungen in Oberfläche u. im Innern hin, die zum Teil willkürlich hervorgerufen ist, zum Teil bei der Verarbeitung entstanden sind. Nur dann kann man richtige Resultate erhalten, wenn die Oberfläche von Schab- u. Schnittproben beseitigt ist. (Chem. News 93. 225—26. 18/5.) MEUSSER.

## Organische Chemie.

**Louis Henry**, *Über ein neues Oktan, das Hexamethyläthan,  $(\text{CH}_3)_6\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_6$ .* Dieser KW-stoff entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Pinakolinalkohols,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$ , aus Acetaldehyd und der Mg-Verb. des tertiären Butylbromids, und zwar bildet sich derselbe vor dem Zusatz des Aldehyds durch Einw. des Butylbromids,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ , auf dessen Mg-Verb.  $(\text{CH}_3)_3\text{CMgBr}$ . Man wird den KW-stoff ohne Zweifel leichter und in besserer Ausbeute durch Einw. von Pentamethyläthanolbromhydrin,  $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ , auf Methylmagnesiumbromid erhalten können. Weiße Blättchen von stechendem, sehr durchdringendem Geruch, F. 103—104°,  $\text{Kp}_{765}$ . 106—107°, verdunstet rasch an der Luft; bei 14° und 764 mm Druck beträgt seine Dampftension 20 mm Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1075—76. [14/5.\*.]

DÜSTERBEHN.

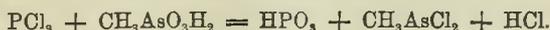
**D. Mc Intosh**, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs·Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und organischen Sauerstoff enthaltenden Substanzen.* Von den sechs Hauptklassen organischer, O-haltiger Körper, den Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden, Säuren und Estern, sind Additionsprodd. mit Halogenen, aber nur von den drei ersten Klassen Additionsprodd. mit Halogenwasserstoffsäuren bekannt. Vf. hat eine Reihe solcher Verbb. dargestellt: *Additionsprod. von Methylalkohol und HCl*,  $(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{HCl})_2$ , F. —64°. — *Acetaldehyd* wird durch Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte sofort in Paraldehyd umgewandelt und gibt die *Additionsprodd.*  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2(\text{HCl})_2$ , F. —18°,  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2(\text{HBr})_2$ , F. —15°, u.  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2(\text{HJ})_2$ , F. —32°. — *Essigsäure* gibt mit HCl das *Additionsprod.*  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2(\text{HCl})_2$ , F. —53°, vereinigt sich aber nicht mit HBr u. HJ. — *Essigester* gibt die *Additionsprodd.*  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{HCl})_2$ , F. —75°,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{HBr})_2$ , F. —40°, u.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HJ}$ , F. —23°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 538—9C. Mai. [März.] MC GILL Univ.)

ALEXANDER.

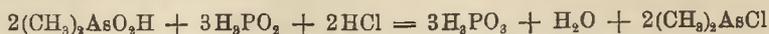
**L. Rosenthaler**, *Nachtrag zur Notiz über die beim Mischen von Chloroform und Äther eintretende Temperaturerhöhung.* Vf. ist betreffs seiner früheren Notiz (Arch. der Pharm. **244**. 24; C. **1906**. I. 1149) darauf aufmerksam gemacht worden, daß diese Erscheinung schon wiederholt beschrieben worden sei, anscheinend zuerst von BUSSY und BUIGNET (J. Pharm. Chim. [3] **46**. 404). (Arch. der Pharm. **244**. 239. 25/5. Straßburg i. Els. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

HAHN.

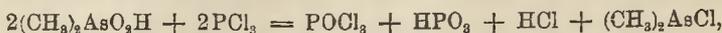
**V. Auger**, *Neue Methoden zur Darstellung einiger organischer Arsenderivate.* *Methylarsinjodid*,  $\text{CH}_3\text{AsJ}_2$ , durch Reduktion der Methylarsinsäure mittels  $\text{SO}_2$  und Fällen des Jodids mit einem Überschuß von KJ und HCl. Ein Gemisch von 200 g Natriummethylarsinat, 250 g KJ und 500 g W. versetzt man mit 150 g HCl, sättigt es in der Kälte mit  $\text{SO}_2$ , fällt das Jodid mit weiteren 150 g HCl völlig aus und wäscht es mit verd. HCl. — *Methylarsinoxyd*,  $\text{CH}_3\text{AsO}$ , durch Erhitzen einer Benzollsg. von Methylarsinjodid mit trockener Soda am Rückflußkühler, bis Entfärbung der Lsg. eingetreten ist; Ausbeute theoretisch. — *Methylarsinchlorid*,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , durch vorsichtiges Eintragen von Methylarsinsäure in überschüssiges, gut gekühltes  $\text{PCl}_3$  und Fraktionieren des Reaktionsprod.:



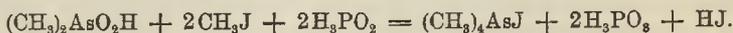
Infolge der Nebenrk.:  $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2 + 4\text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist das Methylarsinchlorid durch geringe Mengen von  $\text{AsCl}_3$  verunreinigt. — *Kakodylchlorid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ , durch Eintragen der berechneten Menge Natriumhypophosphit, gel. in überschüssiger HCl, in eine salzsaure Lsg. von Kakodylsäure:



und Destillieren des Gemisches, oder durch allmähliches Eintragen von Kakodylsäure in gut gekühltes  $\text{PCl}_3$ :



Zersetzung des  $\text{POCl}_3$  durch k. konz.  $\text{HCl}$  und Fraktionieren des Gemisches. — Trockenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwandelt das Kakodylchlorid leicht in *Kakodyloxid*. — *Kakodyl*,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$ , durch Einw. von überschüssigem Natriumhypophosphit in salzsaurer Lsg. auf Kakodylsäure. — *Tetramethylarsoniumjodid*,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ , durch Kochen einer konz. wss. Lsg. von überschüssiger Kakodylsäure und überschüssigem Natriumhypophosphit mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\frac{1}{4}$  der theoretischen Menge  $\text{HCl}$  (etwa einen Tag) im  $\text{CO}_2$ -Strom am Rückfluskkühler, bis das  $\text{CH}_3\text{J}$  verschwunden ist, Fällen des gebildeten Jodids durch überschüssige Natronlauge und Umkristallisieren desselben aus sd. A., nachdem die alkoh. Lsg. zum Zweck der Fällung des gel. Alkalis zuvor mit  $\text{CO}_2$  gesättigt worden ist. Die B. des Jodids vollzieht sich gemäß der Gleichung:



(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1151—53. [21/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**L. Rügheimer**, *Über die Einwirkung primärer Amine auf Aldehyde*. Als Zwischenprod. bei der Nitrierung aromatischer Amine hat der Vf. in einem Falle, bei dem die Acetylverb. nicht verwendbar waren, die aus den Basen u. Chloral entstehenden Körper,  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{R})_2$  (WALLACH, LIEBIGS Ann. **173**. 274), erfolgreich benutzt. Trichloräthyliden-p-ditolyllamin,  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$  (WALLACH, l. c., EIBNER, LIEBIGS Ann. **302**. 364), gab mit wasserfreier  $\text{HNO}_3$ , die mit dem doppelten Volumen Eg. verdünnt war, fast quantitativ das *m-Nitro-p-toluidin*. Die Die Verb.  $\text{CCl}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$  (EIBNER) konnten nicht in der gleichen Weise nitriert werden. — Die Nitrierungsver. veranlaßten den Vf., die Einw. des Chlorals auf aromatische Amine näher zu untersuchen u. im allgemeinen das Verhalten der Aldehyde zu den Aminen eingehender zu besprechen.

Ein Aldehyd  $\text{A}\cdot\text{CHO}$ , und ein Amin  $\text{B}\cdot\text{NH}_2$ , geben jedenfalls als primäres Prod. eine Verb. von der Form  $\text{A}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{B}$  (I); aus diesem entsteht bei geringerer Haftfestigkeit des OH der Körper  $\text{A}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{B}$  (II), oder bei größerer Haftfestigkeit die Verb. von der Form  $\text{A}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{B})_2$  (III.) (HENRY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 851; EIBNER, l. e.). Das Bestehenbleiben einer Verb. von der Form I. und damit die Möglichkeit ihrer Isolierung ist zunächst durch die äußeren Umstände, wie Lösungsmittel, Temperatur etc., bedingt; von diesen wird es weiter abhängen, ob die Haftfestigkeit des OH bereits für die B. von Körpern der Form III. groß genug ist, oder ob solche der Form II. entstehen. So gibt Chloral mit aromatischen Aminen die oben erwähnten Verb. der Form III., unter anderen Versuchsbedingungen nach EIBNER Körper der Zus. I., doch haben NIEMENTOWSKI u. ORZECZONSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2812) gelegentlich auch eine Verb. von der Form II. erhalten.

Der Vf. erörtert dann eingehend den Einfluss, welchen die Natur der das Molekül der Verb. I. konstituierenden Gruppen, welchen also A. und B. auf die Haftfestigkeit des OH ausüben, in der Weise, daß er zunächst den Einfluss von B. bei unverändertem A., d. h. das Verhalten verschiedener Amine zu demselben Aldehyd auf Grund bekannter Verss. bespricht. Aus dem Verhalten des Benzaldehyds gegen Anilin einerseits und negativ substituierte ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  etc.) Aniline andererseits zieht der Vf. den Schluss, daß mit steigender Negativität von B. die Beständigkeit der Körper von der Form I. wächst. Indes deuten andere Fälle, wie das Ver-

halten von aliphatischen Aldehyden gegen  $\text{NH}_3$  und gegen Anilin, auf eine Abnahme der Stabilität von I. bei zunehmender Negativität von B. Da nun aus dem Formaldehyd mit aliphatischen Aminen (HENRY), sowie mit den stark negativen Säureamiden (EINHORN, LIEBIGS Ann. 343. 207; C. 1906. I. 922) Verb. der Form I. erhalten werden, Anilin solche Prodd. nicht liefert, modifiziert der Vf. seinen Schluss dahin, daß die Größe der Haftfestigkeit des OH bei der allmählichen Abschwächung der basischen Natur des beteiligten Amins, resp. der positiven Natur von B. ein Minimum durchläuft. Die Richtigkeit dieses Schlusses kann nur an einem Aldehyd geprüft werden, der unter verschiedenen Bedingungen hinreichend beständige Verb. von der Form I. gibt. Nun hat EIBNER aus dem Chloral und Anilin, bezw. p-Toluidin die wenig beständigen Verb.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bezw.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , und aus Chloral und p-Nitroanilin das beständigere Additionsprod.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  erhalten. Nach obigem Schlusse müßte ebenso wie die Einführung negativer Gruppe auch die positiver in den Phenylresten zu beständigeren Prodd. führen, d. h. die Haftfestigkeit des OH erhöhen. Daß dieses tatsächlich der Fall ist, folgt aus dem unten mitgeteilten Vers. SOERGELS, die auf Veranlassung des Vfs. ausgeführt wurden; es wurde aus Chloral und o-Phenylendiamin die verhältnismäßig sehr beständige Verb.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  dargestellt.

Für den Einfluß der Gruppe A. ergibt sich, daß auch hier unter Umständen die Haftfestigkeit des OH mit dem Negativerwerden von A. gesteigert wird (DIMROTH, ZOEPFRTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 984. 993; C. 1902. I. 869. 871). Hierfür spricht auch die B. von Körpern der Form I. aus Aldehyden mit stark negativem Radikal u. nicht negativ substituierten Anilinen (EIBNER, l. c., CLAISEN, PELTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3667; C. 1903. II. 1311). Andeutungen dafür, daß für das Radikal A. ähnliche Verhältnisse, wie die oben für B. erwähnten obwalten, könnten vielleicht in dem Verhalten verschiedener Aldehyde gegen Anilin gefunden werden. Mit dieser Base liefern nämlich die niederen Glieder der Fettreihe Verb. der Form III., deren B. eine gewisse Beständigkeit der Körper der Form I. voraussetzt, aus den höheren Gliedern konnten die entsprechenden Körper nicht erhalten werden; aus Benzaldehyd entsteht die Verb. II., bezw. ihre Polymere. Der Unterschied in dem Verhalten der Fettaldehyde führt zu der Annahme, daß die B. von Hydroxyverb. durch die Natur des Aldehydradikals begünstigt wird. Jedenfalls wird die Haftfestigkeit des OH nicht durch Basizität des Gesamtmoleküls, sondern durch die Natur des Aldehyds und des Amins gleichzeitig bestimmt.

Aus Chloral in trockenem Lg. und o-Phenylendiamin in Ä. wurde das *Chloral-o-phenylendiamin*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , beim Verdunsten der Lösungsmittel als feinkristallinischer Nd. erhalten; F. ca. 72°; spaltet beim Kochen der äth. Lsg. kein W. ab, sondern erleidet anderweitige Zers.; zerfällt beim Eintragen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von -6° unter Chloralbildung. Es gab mit Acetaldehyd in Ä. das *Diacetyl-o-phenylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)_2$ . — Das aus p-Phenylendiamin u. Chloral in Chlf. dargestellte *Chloral-p-phenylendiamin*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , war ein feinkristallinischer Nd., der sich von ca. 80° an unter Dunkelfärbung zers. und in Ä. und Chlf. ll. war. — Das *Chloral-1,2,4-tolylendiamin*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , wie die vorbergehende Verb. gewonnen, bildete einen feinkristallinischen, bei ca. 86° schm. Nd. — *Chloral-1,3,4-tolylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{ON}_2\text{Cl}_3)_3$ . F. 67 bis 68°; ll. in Ä., Ä. u. Chlf. —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ . Nadeln aus Chlf., zers. sich oberhalb ca. 120°, wl. in Chlf., fast unl. in Ä., unl. in Lg. — Das aus 0,5 g 1,3,4-Tolylendiamin in Chlf. und 1,5 g Chloral in Lg. gewonnene *Dichloral-1,3,4-tolylendiamin*,  $[\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}]_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ , bildete einen feinkristallinischen, bei 56—57° schm. Nd., der in Chlf. und Ä. ll. war. — Das *Chloral- $\alpha$ -naphthylamin*,

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , wurde aus  $\alpha$ -Naphthylamin in Ä. und Chloral in Lg. erhalten; Nadeln aus h., niedrig sd. Lg.; F. 93—93,5°, ll. in Bzl. und Ä.; beim Aufbewahren im Dunkeln ohne Färbung haltbar; gibt mit Acetanhydrid Acetnaphtalid. — Das entsprechend der  $\alpha$ -Verb. in Chlf. gewonnene *Chloral- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONCl}_3$ , kristallisierte aus h. Lg. in Nadeln vom F. 101°; ll. in Ä., wl. in Lg., kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden. — Aus 2 Mol. Chloral in niedrig sd. Lg. und 1 Mol. Anilin in Ä. bildete sich das *Chloralanilinchloralhydrat*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ; rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 56,5°; zers. sich an der Luft unter Gelbfärbung; ist im Dunkeln etwas länger haltbar. — Bei Ausführung des Vers. in vollständig trockner Atmosphäre oder bei Verwendung eines grossen Überschusses von Chloral entstand das WALLACHSche *Trichloräthylidendiphenamin*. — Das *Chloral-p-toluidinchloralhydrat*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ , wurde analog der Anilinderb. erhalten u. besafs dasselbe Aussehen und Verhalten wie jene; F. 58—59,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1653—64. 12/5. [20/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**A. J. Ultée**, *Über Ketoncyanhydrine*. Die Unterss. von BUCHERER u. GROLÉE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1224; C. 1906. I. 1733) veranlassen den Vf., kurz ein von ihm gefundenes Verf. zur Darst. von Keton- und Aldehydcyanhydrinen mitzuteilen. Bereits 1896 hatte VAN ROMBURGH bei der Unters. von Aceton und HCN führenden Hervea- und Manihotarten beobachtet, dafs äquivalente Mengen Aceton und HCN durch einen geringen Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sich unter lebhaftem Aufsieden bis 70° erhitzen. Das *Acetoncyanhydrin* konnte damals durch fraktionierte Dest. nicht isoliert werden. Wie der Vf. gefunden hat, gelingt es nach dem Unwirksammachen des katalytisch wirkenden Carbonats durch geringe Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das Cyanhydrin bei sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit und Alkali durch wiederholte fraktionierte Dest. als farb- und geruchlose Fl. zu erhalten. — *Acetoncyanhydrin*. F. 19,5°;  $\text{Kp}_{23}$ . 82°;  $\text{D}^{19}$ . 0,932;  $\text{n}_\text{D}^{19} = 1,4002$ ; wird durch Spuren von Alkalien in Aceton und HCN gespalten. — *Methyläthylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{20,5}$ . 91°;  $\text{D}^{19}$ . 0,9303;  $\text{n}_\text{D}^{19} = 1,41525$ . — *Diäthylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{13,5}$ . 97,5°;  $\text{D}^{18,5}$ . 0,93;  $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,42585$ . — *Methylpropylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{21}$ . 100°;  $\text{D}^{19}$ . 0,9166;  $\text{n}_\text{D}^{19} = 1,42065$ . — *Methylisopropylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{19}$ . 97°;  $\text{D}^{18}$ . 0,9334;  $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,42858$ . — *Dipropylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{31}$ . 119—120°;  $\text{D}^{18}$ . 0,9077;  $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,43366$ . — *Methylbutylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{21}$ . 114°;  $\text{D}^{18,5}$ . 0,9102;  $\text{n}_\text{D}^{18,5} = 1,42915$ . — *Methylisobutylketoncyanhydrin*.  $\text{Kp}_{24}$ . 109°;  $\text{D}^{20}$ . 0,9047;  $\text{n}_\text{D}^{21} = 1,42595$ . — *Chloracetonecyanhydrin*.  $\text{Kp}_{22}$ . 110°;  $\text{D}^{15}$ . 1,2027;  $\text{n}_\text{D}^{11} = 1,45362$ . — *Pyrotraubensäureäthylestercyanhydrin*.  $\text{Kp}_{19}$ . 105—105,5°;  $\text{D}^{16}$ . 1,0988;  $\text{n}_\text{D}^{17} = 1,42435$ . — *Acetessigestercyanhydrin*. F. 8,5°;  $\text{Kp}_{16,5}$ . 127—128°;  $\text{D}^{18,5}$ . 1,0886;  $\text{n}_\text{D}^{13,5} = 1,43557$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1856—58. 26/5. [4/5.] Utrecht. Organ.-chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**J. Herzig** u. **J. Tichatschek**, *Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 268; C. 1906. I. 763.) Das an N gebundene Acetyl erweist sich resistent gegen Diazomethan (Acetanilid, Phenacetin); es scheint also die Einw. von Diazomethan eine Rk. zu sein, welche eine Unterscheidung zwischen dem an N und dem an O gebundenen Acetyl ermöglicht. Eine empfindliche Einschränkung erfährt diese Unterscheidung u. die Darstellung von Methylätherverbindungen dadurch, dafs der Ersatz von o-ständigen Acetylgruppen infolge sterischer Behinderung nicht eintritt. Carboxymethyl- und Carboxyphenylgruppe verhalten sich bei der sterischen Behinderung verschieden. — *p-Acetoxybenzoesäure*, F. 185—186°, gibt ebenso wie *p-Oxybenzoesäure* mit Diazomethan *p-Methoxybenzoesäure* (Anissäure). — *m-Acetoxybenzoesäure*, F. 127 bis 129°, geht damit in *m-Methoxybenzoesäure* über. — Aus *Salicylsäure* entsteht wesent-

lich Gaultheriaöl, aus *Acetylsalicylsäure* (*Aspirin*) der Methylester des Salicylsäure-acetyläthers,  $C_9H_7O_3(OCH_3)$ . — Aus *Salol* entsteht quantitativ dessen *Methyläther* (F. 58—60°), während *Acetylsalol* (F. 95—97°) merkwürdigerweise unverändert bleibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1557—59. 12/5. [9/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

**G. Ter-Gazarian**, *Orthobare Dichten von Acetonitril und Propionitril bis zum kritischen Punkt*. Zur Best. der D.D. einer Fl. und ihres gesättigten Dampfes bis zum kritischen Punkt hat Vf. die Methode von YOUNG (J. Chem. Soc. London 59. 37; C. 91. I. 123) modifiziert. Statt zwei 50—60 cm langen Kapillaren, die schwer auf völlig konstanter Temperatur zu erhalten sind, verwendet Vf. je ein nur halb so langes Kapillarrohr, an das unten eine gröfsere oder kleinere Erweiterung zur Aufnahme von möglichst verschiedenen Volumina der Fl. angeblasen ist. Nach sorgfältiger Reinigung und Füllung der Röhrchen werden diese zugeschmolzen und dann in ein Dampfbad von konstanter Temperatur gebracht und die Höhe des Meniskus abgelesen. Sind die Kapillaren vorher geeicht, so können die D.D. daraus leicht berechnet werden. Als Dampfbad verwendet Vf. ein doppelwandiges Gefäfs von besonderer Form, das mit einem Manometer und der Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Als Badflüssigkeiten verwendet er Diphenyl und Benzophenon, die unter vermindertem Druck sieden. Von den sorgfältig gereinigten Nitrilen bestimmt Vf. zunächst folgende Konstanten: *Acetonitril*,  $Kp_{717,5}$  79,98,  $D^0$  0,8034,  $D^{13,4}$  0,7893,  $D^{28,4}$  0,7784, kritische Temperatur 274,74°. *Propionitril*,  $Kp_{730,7}$  96,02,  $D^0$  0,8020,  $D^{20}$  0,7799,  $D^{64,4}$  0,7448, kritische Temperatur 291,25°. In den folgenden Tabellen gibt die erste Kolumne die Temperaturen, die zweite die D.D. der Fl., die dritte die D.D. des gesättigten Dampfes.

## Acetonitril.

212,34 °	0,5340	0,0248	245,77 °	0,4527	0,0589
213,46 °	0,5301	0,0271	249,02 °	0,4403	0,0660
218,83 °	0,5147	0,0331	252,01 °	0,4291	0,0728
223,15 °	0,5066	0,0358	262,00 °	0,3932	0,0963
227,72 °	0,4983	0,0388	264,17 °	0,3796	0,1073
232,61 °	0,4863	0,0438	266,61 °	0,3654	0,1162
236,52 °	0,4756	0,0480	269,00 °	0,3502	0,1288
240,50 °	0,4637	0,0538	269,98 °	0,3425	0,1377
243,04 °	0,4594	0,0554	270,92 °	0,3355	0,1455

## Propionitril.

210,99 °	0,5713	0,0194	263,01 °	0,4460	0,0691
220,38 °	0,5400	0,0256	269,64 °	0,4286	0,0796
223,51 °	0,5283	0,0319	275,28 °	0,4085	0,0924
235,69 °	0,5135	0,0371	280,19 °	0,3874	0,1074
242,84 °	0,5022	0,0424	284,94 °	0,3635	0,1253
249,55 °	0,4822	0,0499	286,32 °	0,3524	0,1338
257,60 °	0,4636	0,0603	289,32 °	0,3175	0,1610

Nach der Methode von CAILLETET und MATHIAS wird danach die kritische D.  $d_c$  extrapoliert und das Verhältnis zur theoretischen D.  $d_{th}$  berechnet. Es ist für *Acetonitril*  $d_c$  0,2371,  $d_c/d_{th}$  5,453, für *Propionitril*  $d_c$  0,2401,  $d_c/d_{th}$  4,897. Dieses Verhältnis sollte nach VAN DER WAALS konstant 2,67 sein, für stark polymerisierte Fl. fand YOUNG für dasselbe Werte bis zu 4,986. Die Werte für die beiden Nitrile sind noch höher, diese müssen daher als stark polymerisierte Fl. betrachtet werden. Das stimmt mit früheren Beobachtungen überein. Beachtenswert ist, dafs

die Nitrile trotzdem der TROUTONSchen Regel folgen. (Journal de Chimie Physique 4. 140—69. 30/5. 1906. [Dezember 1905.] Genf. Phys.-chem. Lab.) BRILL.

**G. Bredig und W. Fraenkel**, *Über antikatalytische Wirkungen des Wassers*. Die Vf. hatten einen die Reaktionsgeschwindigkeit verzögernden Einfluss des W. beobachtet, als GOLDSCHMIDT u. SUNDE ihre den gleichen Gegenstand betreffende Unters. veröffentlichten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 711; C. 1906. I. 1088). Als sie nämlich die H<sup>+</sup>-Ionkatalyse des *Diazoessigesters* verfolgten, zeigte sich, dass in absol. A. anscheinend gleiche Mischungen verschiedene Geschwindigkeitskonstanten lieferten. Es ergab sich insbesondere, dass die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei 25° durch Zusatz von 0,18% W. zu absol. A. um ca. 22% erniedrigt wird. Die Wrkg. des W. ist jedenfalls nicht durch eine Rk. desselben mit dem Diazoessigester zu erklären, da die Rk. auch in diesem Falle monomolekular bleibt. Die hinzugesetzte Pikrinsäure wird durch den A. merklich ebenfalls nicht verestert. Die Geschwindigkeitskonstante in absol. A. steigt langsamer als in wss. Lsg. mit der Konzentration der Pikrinsäure.

Einen anderen verzögernden Einfluss äußerst kleiner Wasserzusätze hat BREDIG bei dem Zerfall der Oxalsäure in W., CO, CO<sub>2</sub> unter Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewiesen u. darüber schon vor GOLDSCHMIDT u. SUNDE berichtet (Z. f. angew. Ch. 19. 367).

Im Nachtrag weist Bredig darauf hin, dass er niemals einen Stoff allgemein als Antikatalysator bezeichnet habe, wie ihm das bei der Blausäure von LOEVENHART zugeschrieben worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 130; C. 1906. I. 749). Außerdem hat Vf. die antikatalytische Wrkg. der Blausäure bei gewissen Pt-Katalysen der B. von unl. Schichten vor LOEVENHART u. KASTLE zugeschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1756—60. 12/5. [26/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

**P. V. Bevan**, *Eine Methode zur Verfolgung des Verlaufes gewisser chemischer Reaktionen und einer Induktionsperiode bei der Einwirkung von überschüssigem Wasser auf Monochloressigsäure*. Der Vf. stellt sich die Aufgabe, den Anfang der Rk. zwischen W. und Monochloressigsäure möglichst genau zu verfolgen, um womöglich eine etwa entstehende Additionsverbindung nachweisen zu können. Nach BUCHANAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 4. 340. 1871) verläuft diese Rk., die zur B. von Glykose u. HCl führt, monomolekular. Die Geschwindigkeit der Rk. wurde durch die zeitliche Verfolgung der Widerstandsänderung der Lsg. bei 90° verfolgt. Der Widerstand nahm, wie erwartet, nach dem Gesetz der monomolekularen Rk. ab, jedoch nicht unmittelbar nach Herst. der Mischung. Am Anfang zeigt sich eine Induktionsperiode, nach deren Ablauf erst der normale Verlauf eintritt. Wahrscheinlich addiert die Monochloressigsäure zunächst langsam W., und das Hydrat wird dann sekundär monomolekular gespalten. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Spaltung ist unabhängig von der Konzentration der Lsg. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 269—81. 15/5. [12/3.\*]) SACKUR.

**E. E. Blaise und P. Bagard**, *Stereoisomerie in der Reihe der ungesättigten  $\alpha,\beta$ -acyklischen Säuren*. Während die  $\alpha$ -Oxysäuren mit sekundärer Alkoholgruppe unter dem Einfluss der Hitze in acyklische Aldehyde übergehen, liefern die  $\alpha$ -Oxysäuren mit tertiärer Alkoholgruppe unter den gleichen Bedingungen als Hauptprod. nicht ein Keton, sondern eine ungesättigte Säure. Die Menge an gebildetem Keton, welche bei der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxypropionsäure 48% erreicht, nimmt mit steigendem Mol.-Gew. der SS. ab und sinkt bei der  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -oxybuttersäure auf 5%, während umgekehrt die Menge an ungesättigter S. zunimmt. Diese Oxysäuren mit tertiärer Alkoholgruppe vermögen bis zu dem Gliede C<sub>6</sub> Laktide zu bilden.

Bei der Zers. dieser tertiären Oxysäuren bildet sich in allen Fällen, wo eine

Stereoisomerie möglich ist, auch das labile Isomere. Die relative Beständigkeit der labilen Isomeren wächst mit dem Mol.-Gew.; in dem gleichen Maße nimmt die Menge des stabilen Isomeren ab. So entstehen z. B. bei der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxypropionsäure nahezu gleiche Mengen von Tiglin- und Angelikasäure, während bei der  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -oxybuttersäure fast ausschließlich das labile Isomere gebildet wird. Andererseits tritt, wenn die an das alkoh. C-Atom gebundene Kohlenstoffkette an Länge zunimmt, wie dies z. B. bei der  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -oxy-n.-valeriansäure der Fall ist, infolge teilweiser Wanderung der Äthylenbindung eine geringe B. von  $\beta, \gamma$ -ungesättigter S. ein.

Die meisten chemischen und physikalischen Agenzien rufen eine Umlagerung der labilen Isomeren in die stabile Form hervor. Diese Umlagerung bleibt jedoch bei der Einw. der Brommagnesiumverb. auf die Ester der labilen SS. aus, so daß die hierbei entstehenden, gut kristallisierenden Amide der labilen SS. (vgl. BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1427; C. **1904**. II. 201) zur Charakterisierung der labilen Isomeren dienen können.

Der Unterschied in den Kpp. der beiden stereoisomeren SS. oder deren Ester nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. ab, die relative Beständigkeit der labilen Isomeren dagegen zu. Während die Tiglin- und Angelikasäure ein und dasselbe Bromderivat liefern, bilden die labile und stabile Äthylcrotonsäure verschiedene Bromverb. Ebenso verwandeln Hitze und wss. sd. Natronlauge die labile Äthylcrotonsäure nicht merklich in die stabile Form. Im Gegensatz hierzu sind alle bisher untersuchten labilen SS. außerordentlich empfindlich gegen Halogenwasserstoff. Ebenso gehen die labilen Isomeren unter dem Einfluß von  $\text{PCl}_3$  quantitativ in die Chloride der korrespondierenden stabilen SS. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1087—89. [14/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Karl Böttcher**, *Zur Richtigstellung über Dialkylmalonamide*. (Vgl. H. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 200; C. **1906**. I. 747 u. BÖTTCHER, Chem.-Ztg. **30**. 272; C. **1906**. I. 1486.) H. MEYER hat (Chem.-Ztg. **30**. 306) mitgeteilt, daß er beim Eintropfen der Chloride von Methyläthyl- und Diäthylmalonsäure in konz.  $\text{NH}_3$  nicht auf die bemerkbare starke Erhitzung Rücksicht genommen, und daß er rohe, thionylchloridhaltige Säurechloride verwendet hatte. Die beiden Chloride verhalten sich aber auch noch bei einer Temperaturerhöhung bis  $50^\circ$  gleichartig, man erhält 60% der Theorie an Dialkylmalonamid; das vermeintliche anomale Verhalten des Methyläthylmalonylchlorids findet seine Erklärung darin, daß das verwendete Säurechlorid ein Gemenge von unbekannter Zus., wahrscheinlich schon acetylchloridhaltig war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1596. 12/5. [11/4]) BLOCH.

**J. Bougault**, *Über das Antimontartrat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Sb}$ , und dessen Äthylester*. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] **23**. 321; C. **1906**. I. 1411.) Die Vers. des Vfs., durch Einw. von wss. Weinsäurelsg. auf  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in der Kälte die Brechweinsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7\text{Sb}$ , selbst zu erhalten, schlugen fehl, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich ausschließlich das Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Sb}$ . — Der Äthylester des Brechweinsteinsäureanhydrids,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Sb} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , liefs sich in reiner Form nur auf folgende Weise erhalten: 15 g Weinsäure löst man in 200 ccm 95%ig. A., setzt etwa 5 g des Brechweinsteinsäureanhydrids,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Sb}$ , hinzu, läßt die S. 24 Stunden unter häufigem Schütteln einwirken, filtriert den Anhydridüberschuss ab und überläßt das Filtrat der Kristallisation, die nach 8—10 Tagen einsetzt u. zu ihrer Vollendung mehrere Monate braucht. Außerordentlich feine Nadeln, unl. in den üblichen neutralen Lösungsmitteln, zers. sich in Berührung mit W. unter teilweiser Abscheidung des gebildeten  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in Oktaedern, während ein Teil des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durch die Weinsäure gel. wird, die ihrerseits durch Verseifung der Äthylweinsäure entsteht. Bringt man

den Ester  $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$  mit der äquimolekularen Menge  $KHCO_3$  zusammen, so fällt ebenfalls nicht das gesamte  $Sb_2O_3$  aus, sondern ein Teil desselben wird durch das Kaliumditartrat, das Einwirkungsprod. von  $KHCO_3$  auf Äthylweinsäure, als Brechweinstein gel. In der Siedehitze löst sich allmählich sämtliches  $Sb_2O_3$  wieder auf, weil durch die jetzt vollständige Zers. der Äthylweinsäure gerade so viel Kaliumditartrat gebildet wird, dafs sämtliches  $Sb_2O_3$  gel. werden kann. Die Einw. des  $KHCO_3$ , welche Vf. kürzlich (l. c.) als Unterscheidungsrk. zwischen dem Antimontartrat,  $C_4H_3O_6Sb$ , und dessen Ester,  $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$ , bezeichnet hat, ist also nur unter gewissen Bedingungen eine solche und niemals eine quantitative. Neutrales Kaliumtartrat löst den Ester  $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$  in wss. Lsg. ebenfalls, wobei u. a. Kaliumäthyltartrat und Brechweinstein entstehen. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 465—69. 16/5.)

DÜSTERBEHN.

M. Padoa u. B. Savaré, *Über die Natur der Jodstärke.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 313—21. — C. 1905. I. 1593.)

ROTH-Cöthen.

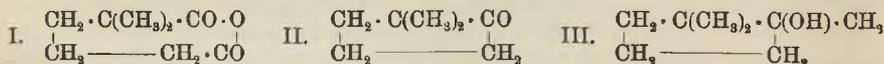
Gustave Fernekes, *Ferricyanide des Quecksilbers.* Analog wie Ferrocyanokalium (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 87; C. 1906. I. 918) gibt Ferricyanokalium mit Lsgg. sowohl von Merkuri-, wie von Merkurosalsen Ndd. Wss. Ferricyanokaliumlsg. gibt mit wässeriger  $HgCl_2$ -Lsg. keinen Nd., dagegen entsteht ein dicker, gelber Nd., wenn eine konz. wss. Ferricyanokaliumlsg. einer Lsg. von  $HgCl_2$  in A. u. Ä. zugesetzt wird. Dieser Nd. ist ein Gemisch von *Merkuriferricyanid*,  $Hg_3Fe_2(CN)_{12}$ , mit  $HgCl_2$  und Kaliumferricyanid. Durch wiederholtes Dekantieren mit W., Auswaschen mit A. u. Ä. und Trocknen bei  $100^\circ$  wird das  $Hg$ -Salz rein erhalten. Es ist hellgelb gefärbt u. im trocknen Zustande ziemlich beständig. In W. ist es zl., die wss. Lsgg. zers. sich aber schnell unter Entw. von  $HCN$  u. Blaufärbung (B. von Berlinerblau?). Bei Einw. von Alkalilsgg. auf das trockne Prod. werden die Hydroxyde von Fe und Hg und die entsprechenden Alkaliferricyanide gebildet. Die Verb. ist in ihren Eigenschaften TURNBULLS Blau sehr ähnlich. Ihre B. entspricht wahrscheinlich der Gleichung:



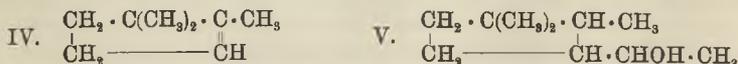
*Merkuroferricyanid*,  $Hg_3Fe(CN)_6$ , entsteht als creamfarbiger Nd., wenn eine Merkuronitratlsg. einer Kaliumferricyanidlsg. zugesetzt wird. Die Verb. wird an der Luft leicht blau. Verss. zur Darst. eines Merkuriferrocyanids führten nicht zu dem gewünschten Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 602—5. Mai. [5/3.] Houghton. Michigan Coll. of Mines.)

ALEXANDER.

G. Blanc, *Totalsynthese von Kampferderivaten. Isolaurolen und Isolauronol-säure.* Das durch Erhitzen von  $\alpha, \alpha$ -Dimethyladipinsäure mit Essigsäureanhydrid entstehende *Dimethyladipinsäureanhydrid* (I.) geht bei langsamer Dest. unter n. Druck in *Dimethylcyclopentanon-2,2* (II.), bewegliche, kampferartig riechende Fl., Kp.  $143^\circ$ ,

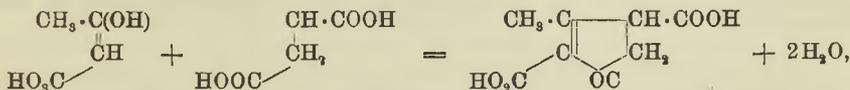


*Semicarbazon*, F.  $190^\circ$ , über. Dieses Keton liefert bei der Einw. von  $CH_3MgJ$  und Zers. des Reaktionsprod. den entsprechenden *tertiären Alkohol* (III.), Nadeln, F.  $37^\circ$ , Kp.  $115$ ,  $60^\circ$ , besitzt einen kampferartigen, stark schimmeligen Geruch. Bei der Dest. unter n. Druck zerfällt dieser Alkohol in W. und *Isolaurolen* (IV.) vom Kp.  $108^\circ$ ,

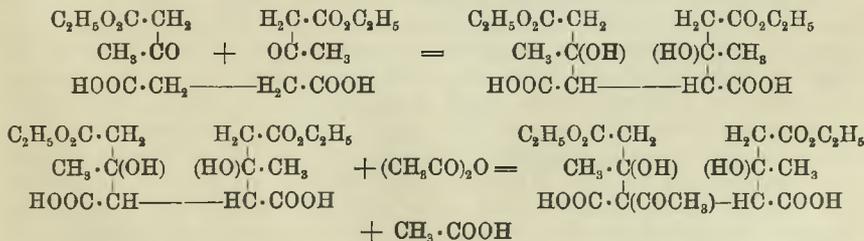


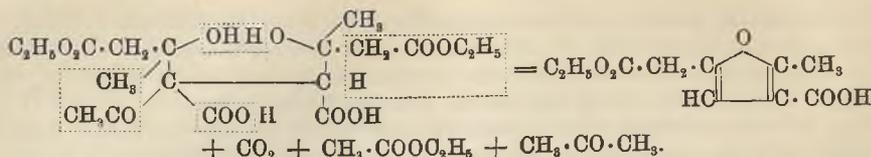
welch letzteres durch Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  in *Dimethylhexanonensäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , F.  $48^\circ$ , *Semicarbazon*, F.  $188^\circ$ , übergeführt wird. Das Isolauren geht unter dem Einfluss von  $\text{AlCl}_3$  und Acetylchlorid leicht in ein Keton über, welches durch Na und A. zum gesättigten sekundären Alkohol (V.),  $\text{Kp}_{10}$ .  $90-95^\circ$ , reduziert wird. Dieser Alkohol liefert bei der Oxydation mittels  $\text{HNO}_3$  *Dihydroisolaurenolsäure*, die durch Bromierung in der  $\alpha$ -Stellung u. darauffolgende Abspaltung von  $\text{HBr}$  in *Isolaurenolsäure* übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1084—86. [14/5.\*])  
DÜSTERBEHN.

**Hypolyt Trepiliew**, *Zur Frage nach der Struktur der Methronsäure*. FITTIG (LIEBIGS Ann. 250. 166), der diese S. zuerst durch Kondensation äquimolarer Mengen Acetessigester und Na-Succinat bei Ggw. von Essigsäureanhydrid erhalten hat, erläuterte ihre B. durch das Schema:



fastete die S. also als Ketopentenderivat auf. Nach dem Bekanntwerden der *Sylvancarboneessigsäure* von POLONOWSKY (LIEBIGS Ann. 246. 6) haben FITTIG u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3189) dann die beiden SS. für identisch erklärt. — Durch die vom Vf. ausgeführten Verss. wird diese Annahme noch weiter gestützt: Die *Methronsäure* reagiert nicht mit *Phenylhydrazin*, enthält also keine Carboxylgruppe. — Während wirkliche Ketopentenderivate bei der Oxydation mit Salpetersäure (neben anderen Prodd.) auch Bernsteinsäure liefern, entstanden, als die *Methronsäure* in Form ihres Diäthylesters mit  $\text{HNO}_3$  der D. 1,2 3 Stdn. gekocht wurde, lediglich *Essig-* und *Oxalsäure*. — Bei der Einw. von *Brom* wurden nicht, wie obige Formel erwarten liefs, 2, sondern 4 Atome Halogen aufgenommen, und auf Zusatz weiterer Mengen *Brom* zers. sich das Prod. unter  $\text{CO}_2$ -Entw. — Als die *Methronsäure* mit sehr verd.  $\text{HCl}$  auf ca.  $210^\circ$  erhitzt wurde, bildete sich *Acetonyl-aceton*, das als *Bisphenylhydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Kristalle aus verd. A.; F.  $118-119^\circ$ ) identifiziert wurde, u. nach POLONOWSKY unter den gleichen Bedingungen auch aus der *Sylvancarboneessigsäure* gewonnen wird. — Die entscheidende Aufklärung über die Vorgänge, die sich bei der Darst. der *Methronsäure* abspielen, gab schliesslich die Beobachtung, dafs bei der Bereitung der S. nach der Vorschrift von FITTIG die Ausbeute nur 30% der Theorie beträgt, während sich in den Mutterlauge ca. 40% unverändertes Na-Succinat, dagegen kein Acetessigester, finden. Da nun ferner als Nebenprodd.  $\text{CO}_2$ , Essigester und auch *Aceton* auftraten, so kam Vf. auf die Vermutung, dafs je 2 Mol. Acetessigester und Essigsäureanhydrid für die Synthese nötig sein könnten, die sich dann nach dem folgenden Schema abspielen sollte:

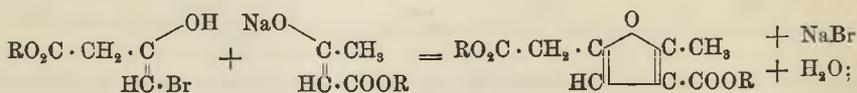




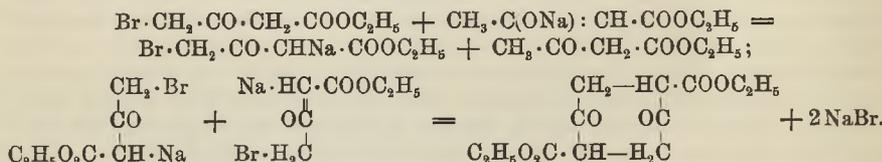
In der Tat liefs sich, als der Ansatz in diesem Sinne abgeändert wurde, die Ausbeute an Methronsäure (Sylvancarbonsäure) auf 58% der Theorie steigern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1859—62. 26/5. [14/4.] Charkow. Lab. d. Prof. OSSIPOW.)

STELZNER.

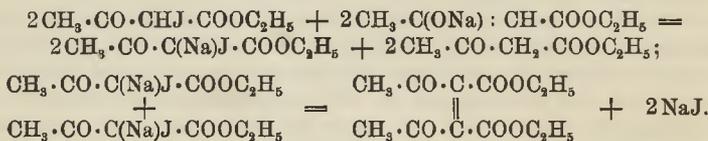
**Hypolyt Trephiliw**, *Eine Synthese des Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylesters*. Auf Grund der im voranstehenden Ref. wiedergegebenen Ansichten des Vfs. über Konstitution u. B. der *Methronsäure* (Sylvancarbonsäure) bestand die Möglichkeit, diese Säure aus Na-Acetessigester und  $\gamma$ -Bromacetessigester zu synthetisieren:



es zeigte sich jedoch, dafs die Na-Verb. des Acetessigesters ganz analog dem Na-Äthylat (DUISBERG, LIEBIGS Ann. 213. 149) einwirkt, u. die Umsetzung demgemäfs zu dem schon bekannten *Tetrahydrochinondicarbonsäureester* führt:



In derselben Weise kann man auch die *B. des Diacetylfumarsäureesters aus Na-Acetessigester u.  $\alpha$ -Jodacetessigester* (SCHÖNBRODT, LIEBIGS Ann. 253. 196) nunmehr durch das folgende Formelbild erläutern:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1863—64. 26/4. [14/4.] Charkow. Lab. d. Prof. OSSIPOW.)

STELZNER.

**P. Lemoult**, *Saure Phosphite primärer cyclischer Amine*. Trägt man unter Kühlen in eine verd. äth. Lsg. von mindestens 6 Mol. Anilin eine äth. Lsg. von 1 Mol.  $\text{PCl}_3$  ein, filtriert das ausgefällte Anilinchlorhydrat ab und überläfs das Filtrat an feuchter Luft sich selbst, so scheidet dasselbe auf Kosten der ursprünglich gebildeten 1. Phosphorverb. saures Anilinphosphit in weifsen, voluminösen Kristallen ab. Verwendet man an Stelle von Ä. Chlf. als Verdünnungsmittel, so fällt auch hier zunächst Anilinchlorhydrat aus und das Filtrat hiervon scheidet beim Konzentrieren auf dem Wasserbade eine Substanz ab, die sich an feuchter Luft bei 100° leicht in Anilin und saures Anilinphosphit spaltet. Diese sauren Phosphite von der allgemeinen Formel  $\text{H}_3\text{PO}_3\cdot\text{RNH}_2$  besitzen einen bestimmten F., zers. sich aber beim Erhitzen über ihren F. in Amin und freie phosphorige S.,

welch letztere weiter in  $H_3P$  und Orthophosphorsäure zerfällt. Sie sind unl. in Ä., Chlf., Bzl., l. ohne Zers. in A., in W. dagegen unter Zers.; auf Zusatz von viel A. zur wss. Lsg. scheiden sich die gleichen Phosphite in anderer Kristallform wieder ab.

*Saures Anilinphosphit*,  $H_3PO_3 \cdot C_6H_5NH_2$ , schöne Nadeln, die meist sehr schwach grün oder rosa gefärbt sind, oder grofse, glänzende Kristalle, F.  $179^\circ$ , wird aus seiner wss. Lsg. durch A. in Form kleiner Blättchen gefällt, liefert beim Eindampfen der wss. Lsg. zusammen mit Anilin Blättchen mit 9,96% N (für das neutrale Phosphit berechnen sich 10,44% N). — *Saures o-Toluidinphosphit*,  $H_3PO_3 \cdot C_7H_7NH_2$ , farblose Nadeln, F.  $174^\circ$ , zers. sich bei  $200^\circ$ , gleicht im übrigen dem vorhergehenden Phosphit. — *Saures a.-m.-Xylidinphosphit*,  $H_3PO_3 \cdot C_8H_9NH_2$ , farbl. Nadeln, F.  $172^\circ$ , gleicht im übrigen den vorhergehenden Phosphiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1193—95. [28/5.\*].) DÜSTERBEHN.

Oliver Charles Minty Davis, *Einige Thio- und Dithiocarbamidderivate des Äthylenanilins und der Äthylentoluidine*. Bei der Einw. von Äthylenanilin u. den Äthylentoluidinen auf Thiocarbimide wurden verschiedene Anzeichen sterischer Hinderung beobachtet, indem die Stellung der substituierenden Methylgruppe in den Äthylentoluidinen und dem Tolythiocarbimid von großem Einfluss auf die Reaktionszeit und die Natur des Prod. ist. Ein Mol. Äthylenanilin verbindet sich mit zwei Mol. Allyl-, Phenyl-, o-Tolyl- oder p-Tolythiocarbimid unter B. *symm. Dithiocarbamide*, dagegen mit nur 1 Mol. m-Tolythiocarbimid unter B. eines *as. substituierten Thiocarbamids*. Äthylen-o-toluidin reagiert schwierig unter B. *as. Derivate* mit Phenyl-, m-Tolyl- und p-Tolythiocarbimid, mit Allyl- und o-Tolythiocarbimid fast gar nicht. Äthylen-m-toluidin gibt mit Phenyl- u. p-Tolythiocarbimid *s. Derivate*, mit Allyl-, o-Tolyl- und m-Tolythiocarbimid *as. Derivate*. Äthylen-p-toluidin gibt mit m-Tolythiocarbimid ein *as. Derivat*, mit den anderen Thiocarbimiden *s. Derivate*. Die entstehenden Verb. werden von HgO in A. bei  $140^\circ$  entschweifelt.

*Verb.*  $C_{22}H_{26}N_4S_2 = C_6H_4[N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NHC_6H_5]_2$ . Aus Äthylenanilin u. Allylthiocarbimid bei  $100^\circ$ . Nadeln aus verd. A. F.  $165^\circ$ , sll. in Aceton u. Bzl. Liefert mit HgO eine Verb. vom F.  $208^\circ$ , wahrscheinlich das Dicarbimidderivat. — *Verb.*  $C_{28}H_{26}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NHC_6H_5]_2$ . Aus Äthylenanilin u. Phenylthiocarbimid. Nadeln aus Bzl. F.  $184^\circ$ , swl. in sd. A., zll. in sd. Bzl. Gibt mit HgO das entsprechende *Dicarbamid*,  $C_{28}H_{26}N_4O_2$ . Kristalle aus A. F.  $215^\circ$ . Letzteres entsteht auch aus Äthylenanilin und Phenylcarbimid. — *Verb.*  $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$ . Aus Äthylenanilin und o-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Toluol. F.  $179^\circ$ . — *Verb.*  $C_{22}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7$ . Aus Äthylenanilin und m-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F.  $185^\circ$ . — *Verb.*  $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$ . Aus Äthylenanilin und o-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Toluol. F.  $179^\circ$ . — *Verb.*  $C_{22}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7$ . Aus Äthylenanilin und m-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F.  $185^\circ$ . — *Verb.*  $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$ . Aus Äthylenanilin und p-Tolythiocarbimid. Farblose Kristalle aus Bzl. F.  $190^\circ$ , wl. in A.

*Verb.*  $C_{23}H_{25}N_3S = C_7H_7NHC_2H_4N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ . Aus Äthylen-o-toluidin und Phenylthiocarbimid. Kristalle aus Toluol. F.  $150^\circ$ , wl. in Bzl. u. A. — *Verb.*  $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus Äthylen-o-toluidin und m-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F.  $157^\circ$ . — *Verb.*  $C_{24}H_{27}N_3S$ . Aus Äthylen-o-toluidin und p-Tolythiocarbimid. Kristalle aus A. F.  $119^\circ$ . — *Verb.*  $C_{20}H_{25}N_3S = C_7H_7NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus Äthylen-m-toluidin und Allylthiocarbimid. Kristalle aus Bzl. F.  $97-99^\circ$ . — *Verb.*  $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NHC_6H_5]_2$ . Aus Äthylen-m-toluidin und Phenylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F.  $178^\circ$ . — *Verb.*  $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$ .

Aus Äthylen-m-toluidin und o-Tolythiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 176°, wl. in Bzl. — *Verb.*  $C_{24}H_{27}N_3S$ . Aus Äthylen-m-toluidin und m-Tolythiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 170°. — *Verb.*  $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7]_2$ . Aus Äthylen-m-toluidin und p-Tolythiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 187°, wl. in Bzl. — *Verb.*  $C_{24}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5]_2$ . Aus Äthylen-p-toluidin und Allythiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 133°, zwl. in A. — *Verb.*  $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ . Aus Äthylen-p-toluidin und Phenylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 195°, wl. in Bzl. — *Verb.*  $C_{30}H_{28}N_4S_2Cl_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl]_2$ . Aus Äthylen-p-toluidin und m-Chlorphenylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 180°. — *Verb.*  $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7]_2$ . Aus Äthylen-p-toluidin und o-Tolythiocarbimid. Kristalle aus Nitrobenzol. F. 202°, unl. in A. und Bzl. — *Verb.*  $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$ . Aus Äthylen-p-toluidin u. m-Tolythiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 179°. — *Verb.*  $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7]_2$ . Aus Äthylen-p-toluidin und p-Tolythiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 178°, wl. in A. und Bzl. (Proceedings Chem Soc. **22**. 114—15. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 713—20. April. Bristol. Univ. College.)

POSNER.

**Samuel Smiles und Robert Le Rossignol**, *Aromatische Sulfoniumbasen*. Bei der Einw. von Thionylechlorid auf Phenetol bei Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht *p*-Phenetylsulfoxyd u. Triphenetylsulfoniumchlorid. Letzteres entsteht bei der Einw. eines Phenetolüberschusses auf das Sulfoxyd. Diese Rk. führte zur Entdeckung zweier anderer Methoden zur Darst. dieser aromatischen Sulfoniumbasen: 1. Aus einem Sulfoxyd und Phenetol mit einem wasserentziehenden Mittel. 2. Aus einer Sulfinsäure und Phenetol mit konz.  $H_2SO_4$ . Auch bei dieser Rk. entsteht ein Sulfoxyd als Zwischenprod.

(*p,p,p*?)-Triphenetylsulfoniumchlorid,  $(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_3S \cdot Cl$ . Aus zwei Mol. Thionylechlorid u. drei Mol. Phenetol bei Zusatz von Aluminiumchlorid unter Kühlung. Kristalle mit 2 oder 3 Mol.  $H_2O$  aus Essigester oder W., ll. in A., unl. in Ä. Das wasserfreie Chlorid ist glasartig amorph. Die mit Silberoxyd erhaltenen Lsgg. der Hydroxybase sind stark alkal. — Chloroplatinat,  $(C_{24}H_{27}O_3S)_2PtCl_6$ . Orange-gelber Nd. Kristallisiert aus Epichlorhydrin + A. in gelben Blättchen mit 1 Mol. A. F., alkoholfrei, 205—206°. Entsteht auch aus 3,4 g *p*-Äthoxybenzolsulfinsäure u. 4,5 g Phenetol mit 15 ccm konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung, oder aus 4 g *p*-Phenetylsulfoxyd u. 2 g Phenetol mit 6 ccm konz.  $H_2SO_4$ . — (*o,p,p*?)-Triphenetylsulfoniumchlorid entsteht neben der vorher beschriebenen Verb. Dickes Öl. — Chloroplatinat,  $(C_{24}H_{27}O_3S)_2PtCl_6$ . Nadeln aus Epichlorhydrin + A. F. 117°. — Triphenolsulfoniumchlorid,  $(HO \cdot C_6H_4)_3S \cdot Cl$ . Aus Thionylechlorid und Phenol mit Aluminiumchlorid. Glasig, amorph, ll. in Natronlauge, wl. in h. W., unl. in Ä. Chloroplatinat,  $(C_{30}H_{27}O_3S)_2PtCl_6$ . Gelbes, kristallinisches Pulver. F. 168—170°. — Diphenetylsulfonium,  $(C_2H_5OC_6H_4)_2S(C_6H_5)$ . Aus Benzolsulfinsäure und etwas mehr als 2 Mol. Phenetol mit konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Das entstehende Sulfat ist ein Öl. — Chloroplatinat,  $(C_{22}H_{23}O_2S)_2PtCl_6$ . Gelbes, kristallinisches Pulver. F. 135—137°, unl. in A. und W. — Diphenylphenetylsulfonium,  $C_6H_5OC_6H_4 \cdot S(C_6H_5)_2$ . Aus 10 g Phenylsulfoxyd, 7 g Phenetol und 10 g  $P_2O_5$  auf dem Wasserbad. Das Phosphat wird erst mit  $Ba(OH)_2$  in das Hydrat u. dann in das Chlorid übergeführt. Dieses bildet eine hygroskopische, kristallinische M. — Chloroplatinat,  $(C_{20}H_{15}OS)_2PtCl_6$ . Platten. F. 229—230°. — *p*-Phenetylsulfoxyd,  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO$ . Aus 25 g Aluminiumchlorid, 50 g Phenetol und 25 g Thionylechlorid unter Kühlung oder aus äquimolekularen Mengen *p*-Äthoxybenzolsulfinsäure und Phenetol mit konz.  $H_2SO_4$ . Kristalle aus Essigester. F. 115—116°. Daneben entsteht bei der zweiten Methode Phenetylsulfid. — Diphenetylsulfon,  $(C_2H_5OC_6H_4)_2SO_2$ . Aus Phenetylsulfoxyd durch Oxy-



aus A., F. 171°, zl. in A. u. Eg. — Das aus dem Phenolderivat in sd. A. oder Eg. durch Sn u. konz. HCl erhaltene 2-Amino-5-chlor-10-oxybenzophenon (III.) bildet glänzende, bei 174° schm. Nadeln, ll. in A. und Eg. mit rötlicher Farbe; wl. in W.; ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — Nitrat. In Ggw. von freier S. ll. — Sulfat. In Ggw. von freier S. ll. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln, wl. in verd. HCl; zers. sich mit sd. W. — Diacetylverb.,  $C_{17}H_{14}O_4NCl$ . Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. 140°; ll. in Methylalkohol, A. und Eg., weniger in Bzl., unl. in Alkalien. — Die Aminoverb. gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,5) eine zersetzliche Nitroverb. — Die durch Diazotieren der Aminoverb. in HCl- oder  $H_2SO_4$ -Lsg. erhaltenen Diazosalze geben mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Farbstoff. — Aus dem Diazochlorid entsteht bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  ein gelber, schnell verharzendes Nd. — Aus der salzsauren Diazolsg. und Br in KBr wird ein gelbes, beständiges Perbromid erhalten. Dieses geht beim Kochen mit A. in die Verb.  $C_{13}H_6OClBr_3$  über; rötliche, bei 198° schm. Nadeln.

Beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Aminoverb. mit überschüssigem Äthylnitrit wird das 5-Chlor-10-oxybenzophenon (IV.) gebildet. Nadelchen aus h., 30%ig. Essigsäure, F. 161°, ll. in A. und Eg., weniger in Bzl., l. in Alkalien; gibt mit HJ in Ggw. oder Abwesenheit von rotem P braune Öle, mit Na und Na-Amalgam in A. Cl-haltige, nicht näher charakterisierte Prodd. — Acetylverb.,  $C_{16}H_{11}O_3Cl$ . Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 108°; ll. in Eg. u. A. — Das aus einer Lsg. des Benzophenons in Alkalien durch Na-Amalgam dargestellte 5-Chlor-10-oxybenzhydrolyd (V.) kristallisiert aus h. W. in Nadeln; F. 125°; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen.

Verb.  $C_{14}H_{10}O_2NCl$  (VI.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 210°, zl. in A., Eg., Bzl., besonders beim Erwärmen; weniger l. in Bzn.; in h.  $Na_2CO_3$ -Lsg. wl., scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig ab. Die Alkalisalze bilden orangegelbe Blättchen. — Acetylverb.,  $C_{16}H_{12}O_3NCl$ . Blättchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 135°; ll. in A. und Eg. — 2-Amino-5-chlor-8-oxy-10-methylbenzophenon (VII.). Gelbe Nadelchen, F. 115°; ll. in A., Eg., Bzl., weniger in Bzn., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — Na-Salz. Goldglänzende Blättchen aus verd. NaOH. — Hydrochlorid. Nadeln; wird durch W. oder A. zers. — Diacetylverb. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 151°; ll. in A. und Eg. — Dinitrochlormethylakridon (VIII.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 250°; zl. in Bzl., weniger in A. und Eg.; wird von wss. Alkalien in Ggw. von A. gelöst; aus der tiefroten Lsg. scheidet sich das Alkalisalz in violetten Nadeln ab, die durch W. zers. werden. Eine Reduktion der Nitroverb. zur Aminoverb. ist nicht gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1930—38. 26/5. [12/5.] Marburg. Chem. Institut.)

SCHMIDT.

Alfred N. Cook, *Aluminiumphenolat*. *Aluminiumphenolat* ist zuerst von GLADSTONE u. TRIBE (J. Chem. Soc. London 41. 7) dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. B. 100—500 g Phenol werden in einem mit Rückfluskkühler versehenen Literkolben erhitzt u. mit Aluminium in Form von Streifen anfangs sehr langsam versetzt. Wenn die Rk. gut im Gange ist, wird die Wärmequelle entfernt, da dann die Reaktionswärme zur Fortführung der Rk. genügt. Wenn die Rk. nicht weiter fortschreitet, werden Aluminiumstreifen im Überschuss zugesetzt und stark erhitzt, bis kein  $H_2$  mehr entweicht. Das Prod. wird dann auf eine Platte ausgegossen und erkalten gelassen. Durchscheinende, glasartig glänzende M. von muschelartigem Bruch, die grau bis nahezu schwarz gefärbt ist und zuweilen wie getrockneter Leim aussieht. F. ca. 265°, D. 1,23, sl. in wasserfreiem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, l. in Chlf.,  $CS_2$ , Anilin,  $CCl_4$ , Aceton, h. Bzl., in allen Fällen unter Zers., W. zers. unter B. von Aluminiumhydroxyd. In gut verschlossener Flasche ist es einige Monate lang unverändert haltbar.  $CO_2$  wirkt nicht ein. Bei

Einw. von  $\text{Br}_2$  werden glatt Tribromphenol und Tribromphenolbromid gebildet. Wirkt  $\text{HNO}_3$  auf Aluminiumphenolat ein, so werden o-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol u. Pikrinsäure gebildet, in Mengenverhältnissen, die von der Konzentration der S., der Temperatur und der Einwirkungsdauer abhängig sind. m-Nitrophenol, wie bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Phenol, entsteht nicht, wenigstens nicht in beträchtlicher Menge. *Pikrinsaures Ba* enthält nach den Angaben in der Literatur 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei vier verschiedenen Darst. erhielt Vf. einmal ein Salz mit 5 und dreimal ein Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$ . Beide Formen haben das gleiche Aussehen. Das *Ba-Salz des 2,4-Dinitrophenols* kristallisiert nach den Literaturangaben mit 7, 6 und 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Vf. erhielt gelbe und orangefarbene Kristalle, die beide nur 4  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Die orangefarbenen Kristalle gehen bei wiederholtem Umkristallisieren allmählich und schliesslich vollkommen in die gelbe Modifikation über.

In vollkommen absol. Alkohol löst sich Aluminiumphenolat sehr leicht ohne Wärmeentw. Wird diese Lsg. mit einer geringen Menge W. versetzt, so wird als voluminöser Nd. unter starker Wärmeentw. *Aluminiumäthylat*,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , ausgefällt. In gleicher Weise wird aus einer Lsg. des Phenolats in absol. Äther bei Zusatz von W. Aluminiumäthylat ausgefällt. Das Filtrat enthält dann *Phenetol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ . Es findet demnach sowohl bei der Einw. von A., wie bei der Einw. von Ä. ein Ersatz der Phenolgruppe durch die Alkoholgruppe statt. Bei der Einw. von Mineralsäuren wird unter B. der entsprechenden Salze Phenol in Freiheit gesetzt. Essigsäure wirkt sehr langsam, die schwachen organischen SS. wirken gar nicht ein. NaOH löst wahrscheinlich unter B. von Natriumaluminat und Natriumphenolat, in konz. Natriumhypochloritlsg. ist das Phenolat gleichfalls l. Beim Erhitzen schmilzt das Phenolat zunächst und beginnt bald, sich zu zers. Als Destillationsprodd. gehen neben einer geringen Menge Bzl., Phenol und *Phenyläther*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ , über, sowie einige höher sd. Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten. Wenn die Zersetzungstemperatur möglichst niedrig ist, wird Phenyläther in guter Ausbeute erhalten. Bei der Dest. im Vakuum geht eine grössere Menge Aluminiumphenolat unzers. über, neben einer grösseren Menge Phenol und sehr wenig Phenyläther. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 608—17. Mai 1906. [Dez. 1905.] Vermillion. Univ. of South Dakota.)

ALEXANDER.

Frédéric Reverdin u. Ernest Delétra, *Über die Nitrirung des Mono- und Dibenzoyl-p-aminophenols*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 305—10. 5/4. — C. 1906. I. 666.)

BLOCH.

Edgar Percy Hedley, *Die dynamische Isomerie des Phloroglucins*. Es ist bekannt, dass Alkalien u. SS. das zwischen den beiden Isomeren in Lsg. bestehende Gleichgewicht beeinflussen, und zwar dass Alkali die oscillatorische Umwandlung in einer Richtung verstärkt, während SS. sie vermindern. Wenn *Phloroglucin* in Lsg. in zwei Formen, der Enol- und der Ketomodifikation, existiert, so müsste die Stellung und Intensität des Absorptionsbandes bei Ggw. von Alkali verändert, und zwar nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu verschoben werden. Andererseits müsste bei Gegenwart einer Säure die Intensität des Bandes vermindert und dem des Phloroglucintrimethyläthers ähnlicher werden. Diese Voraussetzungen wurden tatsächlich durch das Experiment vollkommen bestätigt gefunden. Um den Einfluss des Lösungsmittels zu prüfen, wurde als nicht ionisierendes und für ultraviolette Strahlen genügend durchlässiges Medium Ä. untersucht und ohne Einfluss gefunden. Hieraus geht hervor, dass Phloroglucin in neutralen Lsgg. in beiden Formen, überwiegend aber in der Enolform vorhanden ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 106—7. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 730—34. April. Dublin. Royal College of Science.)

POSNER.

**A. Ssabanejew**, *Einige wesentliche Berichtigungen der Kolloidliteratur*. Anlässlich der von A. MÜLLER veröffentlichten Bibliographie der Kolloide (Z. f. anorg. Ch. 19. 121; C. 1904. I. 1238) weist Vf. darauf hin, daß er bereits 1890 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 22. 102; C. 1891. I. 11) einen Rechnungsfehler in den von E. PATERNO (Z. f. physik. Ch. 4. 457) ausgeführten Bestst. des Mol.-Gew. der Gallussäure entdeckt hatte. Unter Berücksichtigung desselben erweist sich das Mol.-Gew. der Gallussäure in wss. Lsgg. vollkommen normal (166 statt 170). Ebenso sind PATERNO'S Angaben über das Mol.-Gew. des Tannins unrichtig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 141—44. 25/5. 1906. [1/11. 1905.] Moskau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

**Arthur Walsh Titherley u. William Longton Hicks**, *Acetyl- und Benzoyl-derivate des Phtalimids und der Phtalaminsäure*. Phtalsäureanhydrid reagiert, ebenso wie Bernsteinsäureanhydrid (J. Chem. Soc. London 85. 1679; C. 1905. I. 511), mit Natriumbenzamid und Natriumacetamid unter B. der entsprechenden Acylphtalaminsäuren,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COR}$ . Letztere gehen mit Acetylchlorid leicht in die entsprechenden Acylphtalimide,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{COR}$ , über, die beim Erwärmen mit Sodalsg. die Acylphtalaminsäuren regenerieren. — *Benzoylphtalimid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Aus 21 g Phtalimid, 70 g Pyridin und 20 g Benzoylchlorid, oder aus Benzoylphtalaminsäure mit Acetylchlorid. Farblose Prismen aus A. F. 168°, wl. in A., Bzl. u. Ä., ll. in Aceton u. Chlf. — *Benzoylphtalaminsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . 36 g Benzamid und 12 g Natriumamid werden mit wenig Bzl. auf 120° erhitzt und das so erhaltene Natriumbenzamid mit 22 g Phtalsäureanhydrid u. Bzl. auf 90—95° erwärmt. Nadeln aus W. oder Methylalkohol + W. F. 123—124°, sl. in A., unl. in k. W., zwl. in Ä., Chlf. und Bzl. Pb-, Hg- und Ag-Salz: Weiße Ndd. Ferrisalz: Gelblicher Nd. — *Acetylphtalaminsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . 12 g Acetamid u. 8 g Natriumamid werden bei Ggw. von Bzl. in Natriumacetamid übergeführt und dies mit 14 g Phtalsäureanhydrid auf 50° erwärmt. Platten aus W. F. 164°, zll. in A., unl. in k. W., unl. in Chlf. und Bzl. Ag- u. Hg-Salze: Weiße Ndd. Ferrisalz: Gelblicher Nd. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid leicht *Acetylphtalimid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Kristallinisches Pulver. F. 133—135°, wl. Löst sich unverändert aus W. umkristallisieren. Unverändert l. in sd. A., ll. in k. Chlf. Liefert bei der Hydrolyse mit Alkali nicht, wie ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1400) angibt, Phtalimid und Essigsäure, sondern Acetylphtalaminsäure. (Proceedings Chem. Soc. 22. 106. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 708—13. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) POSNER.

**Marston Taylor Bogert u. Roemer Rex Renshaw**, *Über 4-Aminophtalsäure-dimethylester und einige Acyl-derivate desselben* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. BOGERT u. BOROSCHEK, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 740; C. 1901. II. 1158) haben Vf. die *Aminophtalsäuren* untersucht. 4-Aminophtalsäure ist sehr unbeständig u. kann nicht leicht rein erhalten werden. Dagegen gelang es, den Dimethylester und Derivate desselben darzustellen.

**Experimentelles. 4-Aminophtalsäuredimethylester**. B. Rohe 4-Nitrophtalsäure (BOGERT u. BOROSCHEK l. c.) wird durch Kochen mit einem Gemisch aus Methylalkohol u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den neutralen Dimethylester übergeführt u. dieser mit Zinkstaub und alkoh. HCl reduziert. (In der rohen 4-Nitrosäure enthaltene 3-Nitrosäure geht bei Einw. des  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisches in den sauren Methylester über und kann durch Verrühren des Estergemisches mit überschüssiger Sodalsg. entfernt werden.) Weiße Platten (aus A. oder Bzl.), lange, hexagonale Prismen (aus W.), F. 84° korr., l. in k. A., Aceton, Chlf., Nitrobzl., Anilin, Pyridin, Mineralsäuren, wl. in h. W.,  $\text{CCl}_4$ , Ä., swl. in  $\text{CS}_2$ , PAe. Beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. des Aminoesters in trockenem Bzl. entsteht ein Hydrochlorid, das

sich in W. leicht löst, aber bald unter Fällung des freien Esters dissociert wird. An feuchter Luft gibt es langsam HCl ab.

Acylderivate des 4-Aminophthalsäuredimethylesters. I. Derivate der Essigsäurereihe. Beim Kochen des 4-Aminophthalsäuredimethylesters mit Eisameisensäure wurde in geringer Menge ein kristallinisches Prod. erhalten, dessen N-Gehalt einem dimolekularen *Kondensationsprod.*,  $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHCH}:\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  (entstanden durch Kondensation des zuerst gebildeten Formylderivats mit einem zweiten Mol. des Aminoesters), entspricht. Nahezu farblose, mkr. Kristalle (aus alkoh. Ameisensäure), F. 179° korr., l. in A., h. Essigester, Aceton, Bzl., swl. in Ä.,  $\text{CS}_2$ , Chlf., PAe. Wird scheinbar sehr leicht verseift. — 4-Acetaminophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOCH}_3$ , entsteht beim Kochen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid. Kleine Platten (aus 30%ig. A.), F. 136,5° korr., l. in A., Chlf., Bzl., Aceton, h.  $\text{CS}_2$ , Ä., W., swl. in PAe. — Analog entstehen: 4-Propionaminophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}_2\text{H}_5$ , lange Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 110,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Essigester, Ä., Chlf., unl. in PAe., k. W. — 4-Isobutyrylamino-phthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOCH}(\text{CH}_3)_2$ , lange Nadeln (aus verd. A.), F. 122—123° korr., l. in A., Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , Ä., Aceton, swl. in W., PAe.

II. Derivate der Benzoesäurereihe. 4-Benzoylamino-phthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ , entsteht bei Einw. der berechneten Menge  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  auf eine Lsg. des Aminoesters in Pyridin. Nadeln (aus Bzl.), F. 132—132,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Chlf., Essigester, wl. in  $\text{CS}_2$ , swl. in Ä., Naphta, W. Analog wurden erhalten: 4-m-Nitrobenzoylamino-phthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , nahezu farblose Säulen (aus Bzl.), F. 147° korr., und 4-p-Nitrobenzoylamino-phthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , kleine, gelbliche Schuppen (aus A.), F. 202° korr., wl. in k. A., h. Amylacetat, h. Bzl., swl. in  $\text{CS}_2$ , Chlf., Naphta.

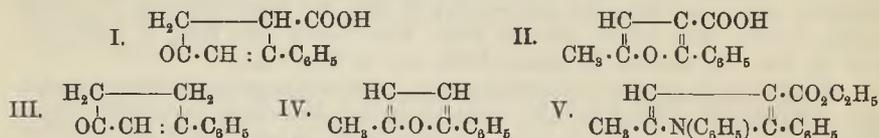
III. Derivate der Kohlensäure. 4-Urethanophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht, wenn 3 g Chlorkohlensäureäthylester einer verd. alkoh. Lsg. von 4 g des Aminoesters und 2 g Soda zugesetzt werden und das Gemisch einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Lange Nadeln (aus W.), F. 122° korr., l. in A., Aceton, Essigester,  $\text{CCl}_4$ , Chlf., h. W., swl. in k. W., PAe. — 4-Phenyluraminophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$ , wird erhalten, wenn eine Lsg. des Aminoesters in Bzl. mit überschüssigem Phenylisocyanat 2 Stdn. lang gelinde gekocht wird. Mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 138° korr., l. in A., Bzl., Ä., Aceton, Essigester, Chlf., swl. in  $\text{CS}_2$ , PAe.

IV. Derivate zweibasischer Säuren. Äthoxalyl-4-aminophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht aus dem Aminoester bei mehrstündigem Erhitzen mit wenig überschüssigem Oxalsäureester. Kleine Schuppen (aus A.), F. 121,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Essigester, Ä., Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , swl. in Naphta. Das Äthoxalylderivat hinterbleibt als öliges Rückstand, wenn der bei der Rk. gebildete A. abdestilliert wird. Dieses Öl geht bei der Extraktion mit h. A. bis auf eine geringe Menge eines weißen Nd. in Lsg. Der in A. unl. Rückstand ist Oxalyl-4-aminophthalsäuredimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , F. 239° korr., unl. oder swl. in A., Bzl., Ä., Chlf., Aceton, Essigester,  $\text{CS}_2$ , Nitroblz., PAe., W. — Phtalaminsäure des 4-Aminophthalsäuredimethylesters,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , wird erhalten, wenn eine Lsg. des Aminoesters in Bzl. mit einer gesättigten Lsg. von Phtalsäureanhydrid in Bzl. gekocht wird, bis die Lsg. deutlich trübe wird. Mkr. Kristalle (aus A. + Bzl.), F. 166—167° korr., l. in A., Aceton, Amylacetat, wl. in sd. Bzl., swl. in W., Chlf., PAe. Ag-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NAg}$ , sieht ähnlich wie AgCl aus. — Analog wie die Phtalaminsäure wird die Succinaminsäure des 4-Aminophthalsäuredimethylesters,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , gebildet.

Farblose Nadeln (aus W.), F. 173° korr. unter Abspaltung von W., l. in sd. W., A., Aceton, Essigester, wl. in h. Bzl., swl. in Ä., Chlf., CCl<sub>4</sub>, Naphta. Ag-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>.

4-Aminophhtalanil, H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wird erhalten, wenn der Aminoester in Anilin gel. und die Lsg. kurze Zeit zum Sieden erhitzt wird. Lange, gelbliche Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 205,5° korr., l. in A., Essigester, Chlf., Bzl., wl. in h. W., k. Essigsäure, swl. in Aceton, Ä., CS<sub>2</sub>, Naphta. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 617—24. Mai. [März.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

W. Borsche u. A. Fels, *Synthetische Versuche mit Acetonylbenzoylessigsäure-äthylester*. Zum Vergleich mit dem kürzlich von den Vff. (S. 39) beschriebenen Phenacylacetessigsäureäthylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CH<sub>3</sub>, haben sie den mit diesen isomeren Acetonylbenzoylessigsäureäthylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, aus Na-Benzoylessigester u. Jodaceton an Stelle des Chlorderivates dargestellt, welches COLEFAX (J. Chem. Soc. London 59. 190) und SPANNAGEL (Dissertation, Göttingen 1903) bei ihren vergeblichen Darstellungsverss. des Esters angewandt haben. Aus dem Ester konnte durch Alkoholabspaltung keine mit dem aus Phenacylacetessigester entstehenden Laktom isomere Verb. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> gewonnen werden. — Aus einer Lsg. von 4,6Na in 300 ccm A., 38,4 g Benzoylessigsäure-äthylester u. 36,4 g Jodaceton wurde durch Fällen des Reaktionsprod. mit einer ziemlich konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. der Acetonylbenzoylessigsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, als nicht unzers. destillierbares, dunkelgefärbtes Öl gewonnen, das noch geringe Mengen einer J-haltigen Verb. enthält. — Durch wiederholte Dest. bei 20 mm Druck wurden aus dem rohen Ester, der aus Na-Benzoylessigester u. Jodaceton in äth. Lsg. dargestellt war, der Phenuvinsäureester, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (Kp<sub>20</sub>. 193—194°), u. aus diesem durch Verseifen die Säure C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (FITTIG, SCHLOESIER, LIEBIGS Ann. 250. 220; COLEFAX, l. c.), erhalten. — Diese S. entstand auch bei Verseifen des bei der Dest. des rohen Esters unter gewöhnlichem Druck gebildeten und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschenen Öles mittels 10%ig. KOH. — Von den beiden für die Phenuvinsäure aufgestellten Konstitutionsformeln I. (FITTIG, LIEBIGS Ann. 250. 172) und II. (PAAL, Habilitationsschrift, Würzburg 1890) bevorzugten die Vff. die letztere. Es ist ihnen nämlich gelungen, aus dem Acetonylbenzoylessigester das Phenyl-R-pentenon (III.) darzustellen.



Beim Vergleich dieser Verb. mit dem durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus der Phenuvinsäure entstehenden Verb. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O, die nach FITTIG Phenyl-R-pentenon (III.), nach PAAL α-Methyl-α'-phenylfuran (IV.) sein müßte, ergab sich die völlige Verschiedenheit der auf beiden Wegen gewonnenen Prodd., die Phenuvinsäure ist als α-Methyl-α'-phenylfuran-β'-carbonsäure (II.) zu bezeichnen. — Beim Kochen von 10 g Acetonylbenzoylessigester mit 250 ccm 2%ig. NaOH bildete sich neben Benzoesäure und Lävulinsäure das Phenyl-R-pentenon (Dehydrophenacylacetone, PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2757) (III.); gelbliche Prismen aus Ä., F. 83—84°. Es wurde auf die angegebene Weise in besserer Ausbeute aus Phenacylacetessigester erhalten.

Das bei der B. des Phenylketopentens aus Acetonylbenzoylessigester als Zwischenprod. entstehende Phenacylacetone (Acetophenonacetone), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, wurden bei 5-tägigem Stehen des Esters (10 g) mit 400 ccm 2%ig. alkoh. KOH und nachfolgender Extraktion des Rückstandes der alkoh. Lg. mit Ä. als braunes

Öl erhalten. Es gab in verd. alkoh. Lsg. mit salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid u. Na-Acetat das *Phenylaceton-diphenylcarbaminsäurehydraton*,  $C_{26}H_{28}O_2N_6$ . — Beim Erwärmen der Acetylverb. mit alkoh. KOH entstand neben Harzen reichlich Benzoesäure. — Durch Kochen von Acetylbenzoylessigester (10 g) mit 20 ccm HCl (D. 1,185) und 80 ccm W. und nachfolgende Dest. mit Wasserdampf wurde ein hellgelbes Öl gewonnen, das durch Destillation bei 13 mm Druck in eine kleinere, unterhalb 160° siedende Fraktion und in eine zwischen 160 und 180° siedende Hauptfraktion zerlegt wurde. In der letzteren wurden neben *Phenyl-pentenon* nachgewiesen. — Aus der niedrig siedenden Fraktion wurde nach dem Behandeln mit 10%ig. KOH durch Ausschütteln mit Äther und Destillation des Ätherrückstandes mit Wasserdampf das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylfuran (IV.) in Kristallen vom F. 42° isoliert.

Der aus der Acetylverb. und  $NH_3$  entstehende 2-Benzoyl-4-amino- $\Delta^3$ -pentensäureester und der aus diesem sich bildende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyrrol- $\beta'$ -carbonsäureester sollen noch ausführlich besprochen werden. — Beim Kochen von 7,5 g Anilin und 5 g Acetylverb. in 50 ccm Eg. wurde der  $\alpha$ -Methyl- $N,\alpha'$ -diphenylpyrrol- $\beta'$ -carbonsäureester (V.) erhalten; glänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 133,5°. — Durch 5-stünd. Kochen des Esters mit 2%ig. alkoh. KOH wurde die  $\alpha$ -Methyl- $N,\alpha'$ -diphenylpyrrol- $\beta'$ -carbonsäure,  $C_{18}H_{16}O_2N$ , gewonnen; Blättchen aus h. A., schm. bei 267° unter Gasentw. und ging hierbei unter  $CO_2$ -Abspaltung in  $\alpha$ -Methyl- $N,\alpha'$ -diphenylpyrrol über. — Der Acetylbenzoylessigester gab in alkoh. Lsg. mit salzsaurem Semicarbazid und Na-Acetat ein Gemenge der in h. A. zll. Verb.  $C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , die in Nadelchen vom F. 224—226° kristallisierte, und eines bei 255—260° schm., in h. A. wl. Körpers, der beim längeren Kochen mit A. in die niedriger schm. Verb. übergang. — Aus der Acetylverb. und Phenylhydrazin bildete sich in äth. Lsg. das normale *Dikondensationsprodukt*  $C_{20}H_{18}O_2N_4$ ; Nadelchen aus absol. A.; schm. bei 139—140° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1922—29. 26/5. [15/5.] Göttingen. Allg. chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin u. Ernest Delétra, *Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoessäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 310—13. 5/4; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 21. 617—21. 15/6. — C. 1906. I. 1164.) BLOCH.

Luigi Albiano, *Einwirkung der wässerigen Mercuriacetatlösung auf Olefinverbindungen*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine zum Teil im Verein mit Mitarbeitern ausgeführten Unterss. (vergl. folg. Ref.). Die Verss. haben gezeigt, daß die gesättigte wss. Mercuriacetatlsg. auf Verb. mit der Propenylgruppe,  $C_3H_5$ , oxydierend wirkt unter Reduktion zu Merкуроacetat, bezw. Quecksilber und unter Addition von 2OH-Gruppen an die Äthylenbindung zu den betreffenden *Glykolen*, bezw. den entsprechenden *Aldehyden* (durch  $H_2O$ -Austritt). In dieser Weise reagieren *Anethol*, *Isosafrol*, *Methylisoeugenol*, *Isopirol*, *Asaron* u. *Isonyristicin*; Anethol,  $CH_3OC_6H_4CH : CHCH_3$ , liefert z. B. den Glykol  $CH_3OC_6H_4CHOHCHOHCH_3$ . Die Allylverbindungen, wie *Methylchavikol*, *Safrol*, *Methyleugenol*, *Apiol* und *Myristicin* bilden dagegen Acetomerkuriadditionsprodukte, *Methylchavikol*,  $CH_3OC_6H_4CH_2CH : CH_2$ , z. B. die Verb.  $CH_3OC_6H_4C_3H_5(OH)HgC_2H_3O_2$ . Diese Additionsverb. geben leicht die entsprechenden Chlorderivate; beide bilden bei der Zers. mit SS. oder der Reduktion mit  $Zn + NaOH$  oder Natriumamalgam die ursprünglichen KW-stoffe zurück, so daß auf diesem Wege eine Isolierung der Allylverb.  $RCH_2CH : CH_2$  erfolgen kann. Bezüglich der weiteren Ausdehnung dieser Rk. auf die Unterss. von *Terpenen* sei auf das Original

u. die folg. Ref. verwiesen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 237—51. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**L. Balbiano** und **V. Paolini**, *Über die Analyse der Petroleumäther. I.* Dem Ref. nach Chem.-Ztg. 25. 932; C. **1901**. II. 1182 ist noch nachzutragen, daß das in dem amerikanischen Petroleum nachgewiesene *Hexylen*,  $C_6H_{12} = (CH_2)_2C : CHCH_2CH_3$ , noch durch seine Oxydationsprod. *Aceton* u. *Propionaldehyd* identifiziert wurde. Der Aldehyd wurde noch in stark phosphorsaurer Lsg. mit  $KMnO_4$  oxydiert, destilliert, das Destillat mit  $Ba(OH)_2$  behandelt u. die sich abscheidenden Ba-Salze der entsprechenden Fettsäuren, insbesondere der Propionsäure, von ZAMBONINI kristallographisch charakterisiert. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 251—56. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**L. Balbiano** und **A. Nardacci**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Anethol. II.* Vergl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 65; C. **1902**. II. 844. Das *1-Oxymethyl-p phenyl-1,2-propylenglykol*,  $C_{10}H_{14}O_3$ , kristallisiert in kleinen Nadelchen, ll. in w. W., l. in A. und Ä., wl. in k., l. in w. Chlf., wl. in k., sl. in sd. Bzl., bei  $89^\circ$  erweichend und bei  $98^\circ$  schm. Das neben diesem Glykol von den Vff. erhaltene gelbe Öl ist vielleicht identisch mit dem von VARENNE u. GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 591; C. **1905**. I. 1013) beschriebenen Glykol, Kp.  $245-250^\circ$ ; es handelt sich wohl dabei um Stereoisomere. Das Mol.-Gew. des kristallisierten Glykols wurde kryoskopisch in Essigsäure zu  $162-169$ , ber.  $182$  gefunden. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert das Anethol unter den von WAGNER, TIEMANN und anderen für das Safrol, Isosafrol etc. angegebenen Bedingungen *Anissäure* neben einer Spur einer weissen, vom Glykol verschiedenen Verb. u. unverändertem Anethol. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 257—63. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**U. Tonazzi** und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Methylchavikol. III.* Dem Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 ist noch hinzuzufügen: Die isomere *Cl-Verb.*  $C_{10}H_{13}O_2HgCl$  bildet eine amorphe, gelbliche M., l. in W., wl. in A. und Ä., bei  $55^\circ$  erweichend, bei  $91^\circ$  scheinbar schm. Von den analog erhältlichen *Br-Verbb.*  $CH_3OC_6H_3C_2H_5(OH)HgBr$  schm. die eine, kleine Prismen, l. in sd. W. und A., wl. in Ä. bei  $70-71^\circ$ ; die andere war amorph. Bei der Reduktion der beiden Cl-Verbb. mit Zn und NaOH wurde nur *Methylchavikol* zurückgebildet. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 264—68. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**V. Paolini**, **E. Luzzi** und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Safrol und Isosafrol. IV.* Dem Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 ist hinzuzufügen: Die Mengen der bei der Einw. von Mercuriacetat auf Safrol entstehenden isomeren *Verbb.*  $CH_2O_2C_6H_3C_2H_5(OH)HgC_2H_5O_2$ , a) weisse Kristallkrusten, unl. in W. und Ä., l. in w. A., und b) gelblicher Sirup, l. in A., fast unl. in Ä., wl. in einem Gemisch von 1 Vol. A. + 10—12 Vol. Ä., l. in w. W., swl. in k. W., schwanken je nach der Zeitdauer der Einw. Beide geben a) bei der Dest. mit  $H_3PO_4$  und b) bei der Zers. mit  $H_2S$  *Safrol* zurück. — Die bereits (l. c.) erwähnten *Verbb.*, F.  $89^\circ$  und F.  $158^\circ$ , entsprachen der Zus. eines *Oxims*,  $C_{10}H_{11}O_3N$ , bezw. eines *Semicarbazon*s,  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ . Das Oxim bildete bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  die bisher noch nicht völlig rein erhaltene *Verb.*  $C_{10}H_{10}O_3$  zurück, die als Aldehyd erkannt wurde. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 263—75. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**F. Bernardini** und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Methyl-*

*eugenol und Methylisoeugenol*. V. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363.) Nachzutragen ist: Die in einer Ausbeute von etwa 5% des angewandten Methylisoeugenols erhaltene *Verb.*  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ , aus A. glänzende Prismen, F. 120—121°, wl. in k., l. in w. W. u. A., liefert, in trockenem Bzl. suspendiert, bei 8-stdg. Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 140—145° die Carbaminsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}[\text{OC}(:\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5]\text{CH}[\text{OC}(:\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5]$ , weisse Nadelchen, F. 166—168°, unl. in W., wl. in k., mehr l. in w. A. — Die isomere *Verb.*  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ , aus wss. A. glänzende Prismen, F. 87,5—88,5°, sl. in w. W., entsteht in einer Ausbeute von etwa 45% des angewandten Methylisoeugenols. Der Ä.-Rückstand bei Behandlung von Methylisoeugenol mit Quecksilberacetat liefs sich nach Einw. von Zn + NaOH, durch Ausäthern und Behandlung des flüchtigeren Theiles des Destillats mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in ein *Semicarbazon*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{HCONH}_2$ , aus A. weisse, feine Nadeln, F. 176—177°, überführen. Dasselbe erwies sich identisch mit dem Semicarbazon, das aus dem durch Erhitzen des Glykols, F. 120°, mit Entwässerungsmitteln erhältlichen Aldehyd (vergl. folg. Ref.) gewonnen wurde. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 276—81. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**D. Cirelli und L. Balbiano**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Asaron*. VI. (Vgl. vorst. Ref.) Die Konstitution des *Asarons* (vgl. GATTERMANN und EGGERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 289; C. **99**. I. 608) wird bestätigt durch sein Verhalten gegen Mercuriacetat, da sich daraus das Vorhandensein einer Propenylgruppe ergibt. — 50 g Asaron,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , F. 61,5—62,5°, ergab in 80 ccm Bzl. mit 153 g Mercuriacetat in 612 ccm W. neben Mercurioacetat statt des erwarteten Glykols das Anhydrid desselben, das sich als der *Aldehyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (vgl. folg. Ref.) erwies. Kristallaggregate, l. in A. u. Bzl., daraus schwer kristallisierbar, F. 47—48°,  $\text{Kp}_{15}$ . 184°. Gibt (1 g) in alkoh. Lsg. mit 9,2 ccm 2 n. KOH u. 1,54 g PILOTYScher S.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHOH}$ , auf Zusatz von 4,8 ccm der KOH nach 24 Stunden die ANGELI-RIMINISCHE Aldehydrk. (vergl. Gaz. chim. ital. **31**. II. 84; C. **1901**. II. 770) — Violettfärbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Cu-Salz der entsprechenden *Hydroxamsäure*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cu}$ , grüner Nd., etwas l. in W. — *Semicarbazon* des Aldehyds,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}_2\text{HCONH}_2$ , glänzende Blättchen (aus A.), F. 157 bis 158°. Aus der Fraktion,  $\text{Kp}_{15}$ . 184—190°, wurde noch eine hellgelbe FL. anscheinend ein Gemisch des Aldehyds,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , mit dem Glykol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , abgetrennt. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 281—86. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**G. Mammola, V. Paolini u. L. Balbiano**, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Apiol und Isoapiol*. VII. Die in Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 gemachte Angabe, F. 157—158°, bezieht sich auf die entsprechende *Cl-Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{ClHg}$ , nicht auf die daselbst beschriebene *Verb.*  $(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{HC}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{HgC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ . Diese schmilzt bereits bei 114—115°. Das Cl-Derivat liefert mit Zn + NaOH *Apiol*. — Der bei der Oxydation des *Isoapiols* in der angegebenen Weise erhaltene Glykol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , F. 120°, ist das *1-o-m-Dioxymethyl-p-m-oxymethylenphenyl-2-propandiol* und liefert (1 g) bei 4—5stdg. Erhitzen mit 1,8 g Benzoesäureanhydrid und 2,5 g trockenem Natriumbenzoat auf 140° ein *Dibenzoylprod.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , aus A. kleine weisse Nadeln, F. 149—150°. Das bereits erwähnte *Additionsprodukt*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{HgC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ , bei 4-tägiger Einw. einer 1,24 g Acetat enthaltenden Hg-Lsg. auf 0,5 g des Glykols in 50—60 ccm Bzl. darstellbar, bildet weisse Blättchen, F. 179 bis 180° unter Zers. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 286—91. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

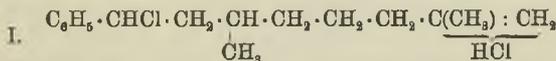
L. Balbiano u. V. Paolini, *Bildung von Aldehyden durch Entwässerung von Glykolen, die bei der Oxydation der Propenylverbindungen entstehen.* VIII. Die bei der Oxydation von Anethol, Isosafrol und Methylisoeugenol erhältlichen *Glykole* (vgl. vorst. Ref.) liefsen sich in entsprechende Anhydridverb. überführen, die sich auf Grund der ANGELI-RIMINischen Rk. gegen Sulfohydroxamsäure als Aldehyde erwiesen. Denselben kommt von den zwei möglichen Formeln  $\text{RC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  oder  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CHCHO}$  die erstere zu, weil sie verschieden von den die letztere Konstitution besitzenden Aldehyden von BOUGAULT (Ann. Chim. Phys. [7] 25. 483; C. 1902. I. 1056) sind.

*1-p-Oxymethylphenylen-3-propanal*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ . Bei etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 4 g des Glykols aus Anetol mit 0,2–0,3 g  $\text{ZnCl}_2$  im Glycerinbade auf 130–140°. (Ausbeute etwa 50% des Glykols.) Gelbliche (noch etwas glykolhaltige) Fl. von schwach aromatischem Geruch,  $\text{Kp}_{10}$ . 132–135°, unl. in W., l. in A. u. Ä. Gibt (0,5 g) in alkoh. Lsg. mit einer k. gesättigten wss. Lsg. von 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat u. 0,3 g Kaliumacetat das *Semicarbazon*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{N}_2\text{HCONH}_2$ , aus A. glänzende Blättchen, F. 174°, unl. in W., l. in allen organischen Solvenzien. Das analog gewonnene, bisher unbekante Semicarbazon des isomeren *2-p-Oxymethylphenylen-3-propanals*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{N}_2\text{HCONH}_2$ , von BOUGAULT bildet kleine, weiße Nadeln, F. 134°, unl. in W., l. in allen organischen Solvenzien. Auf Zusatz von 2,1 g der PILOTYSchen Hydroxamsäure zu der mit 19 ccm 2 n. KOH alkal. gemachten alkoh. Lsg. des Aldehyds (2 g) erhält man nach Sättigung mit verd. HCl die charakteristische Violettfärbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Nach Sättigen mit Essigsäure und Fällen mit k. gesättigter Kupferacetatlsg. gewinnt man das leicht zersetzliche Cu-Salz,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{Cu}$ , amorph, grüner Nd., fast unl. in W., etwas l. in w. A. Die alkoh. Lsg. gibt nach Zusatz von W. mit etwas  $\text{FeCl}_3$  die charakteristische Violettfärbung. Bei der Oxydation mit frisch gefälligtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei Ggw. von NaOH liefert der Aldehyd unter starker Verharzung ganz geringe Mengen *Anisäure*, während der isomere Aldehyd die von BOUGAULT bereits beschriebene *p-Methoxyhydratropasäure* ergibt.

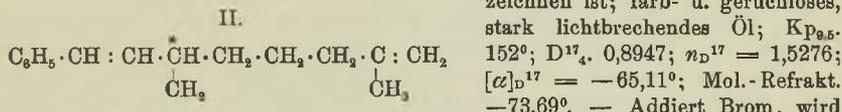
Aus dem *Glykol* des Isosafrols,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$ , wurde durch 1-stdg. Erhitzen mit  $\frac{1}{10}$  des Gewichtes an  $\text{ZnCl}_2$  der entsprechende *Aldehyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ , gelbliche (noch etwas glykolhaltige) Fl.,  $\text{Kp}_3$ . 145–150°, erhalten (Ausbeute etwa  $\frac{1}{3}$  des Glykols), der auch direkt aus dem Isosafrol (vgl. vorst. Ref. IV) entstehen kann. Derselbe gibt die ANGELI-RIMINische Aldehydrk., wobei das sehr leicht entzündliche Cu-Salz,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{Cu}$ , abgeschieden wurde, liefert in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat ein *Oxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ : NOH, Nadeln, F. 89°, u. ein *Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ :  $\text{N}_2\text{HCONH}_2$ , weiße Nadelchen, F. 158° (vgl. vorst. Ref. IV) und gibt bei der Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. NaOH unter starker Verharzung minimale Mengen *Piperonylsäure*, F. 220–225°. — Der aus dem *Glykol* des Methylisoeugenols, F. 120–121°, durch 4-stdg. Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  auf 150–160° erhaltene *Aldehyd*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , gelbliches Öl,  $\text{Kp}_6$ . 146–147°, l. in A. und Ä., unl. in W. u. PAe.,  $\text{Kp}$ . 60–70°, gibt die ANGELI-RIMINische Rk. — Cu-Salz,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{Cu}$ , grüner, flockiger Nd. — u. liefert bei der Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und NaOH minimale Mengen *Veratrumssäure*, F. 178°. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , kleine, weiße Nadelchen, F. 176–177°, identisch mit dem direkt aus dem Oxydationsprod. des Methylisoeugenols erhältlichen Derivat. — *Oxim*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . B. Aus der methylalkoh. Lsg. des Aldehyds bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Sirup,  $\text{Kp}_3$ . gegen 180°, der nach 3 Monaten sich in eine Kristallmasse verwandelt, die in alkoh. Lsg., mit

einem Kriställchen geimpft, bei 62,5–63° schm. (Gaz. chim. ital. 36. I. 291–301. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

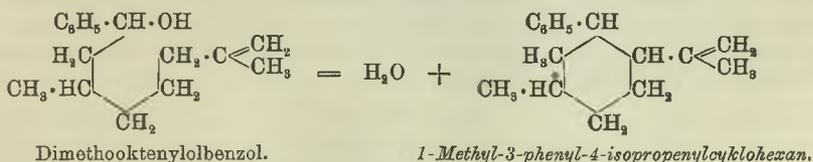
August Klages und R. Sautter, *Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe.* (III. Mitteilung.) Auf Grund ihrer früheren Verss. über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 649; 38. 2312; C. 1904. I. 937; 1905. II. 480), sowie gestützt auf die nachstehend referierten Resultate, ziehen Vff. die folgenden Schlüsse: 1. Bei *Benzolkohlenwasserstoffen* bewirkt die Einführung einer *Doppelbindung* in eine der Gruppen des asymm. Kohlenstoffatoms starke Zunahme des *Drehungsvermögens*. — 2. Der Einfluss der Doppelbindung ist umso gröfser, je näher sich diese dem asymm. C-Atom befindet. — 3. Sind 2 Doppelbindungen in verschiedenen Gruppen des asymm. C-Atoms vorhanden, so addieren sich ihre Wirkungen. — 4. Der *Phenylrest* übt auf das Drehungsvermögen eine spezifische Wirkung aus, die etwa mit derjenigen einer Carboxylgruppe oder der Halogene zu vergleichen, aber jedenfalls kleiner ist, als die einer Doppelbindung allein. — Eine von SCHIMMEL & Co. bezogene Probe *Citronellal* zeigte, nachdem sie über die Bisulfitverb. gereinigt und sorgfältig fraktioniert war, die folgenden Konstanten:  $D_{16}^{16}$ , 0,8580;  $n_D^{16} = 1,4488$ ;  $[\alpha]_D = +13,09^\circ$ ; Mol.-Refrakt.  $+48,18^\circ$ . — Der Aldehyd wurde unter Kühlung zu einer äth. *Phenylmagnesiumbromidlsg.* hinzugefügt, nach beendigter Umsetzung noch 15 Min. erwärmt u. dann mit Eis + Essigsäure zers. Aus 31 g Citronellal wurden so 25 g *Dimetho-(1<sup>3</sup>,1<sup>7</sup>)-okten-(1<sup>7</sup>)-xylobenzol*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot C(CH_3) : CH_3$ , gewonnen; farbloses, nur schwach riechendes Öl;  $K_{p_{9,5}} 174^\circ$ ;  $D_{16}^{16}$ , 0,9469;  $n_D^{16,6} = 1,5137$ ;  $[\alpha]_D^{16,6} = -1,56^\circ$ ; Mol.-Refrakt.  $-73,80^\circ$ . — Zers. man das Rk.-Gemisch mit Eis unter Ausschluss von SS., so erhält man Carbinole mit gröfserem Drehungswinkel. — Nach 24-stdg. Einw. von HCl-Gas auf die äth. Lsg. des ungesättigten Alkohols war das *Dimetho-(1<sup>3</sup>,1<sup>7</sup>)-chlor-(1<sup>7</sup>)-oktenyl-(1<sup>7</sup>)-benzolhydrochlorid* (I.) entstanden;  $[\alpha]_D^{16,6} = -9,06^\circ$ ;  $n_D^{16,6} = 1,5168$ . — Bei 5-stdg. Erhitzen



mit dem gleichen Gewicht Pyridin spaltete dasselbe 2 Mol. HCl ab u. lieferte ein aktives *Dekadienylbenzol* (II.), das als *Dimetho-(1<sup>3</sup>,1<sup>7</sup>)-oktadien-(1<sup>7</sup>)-ylbenzol* zu be-



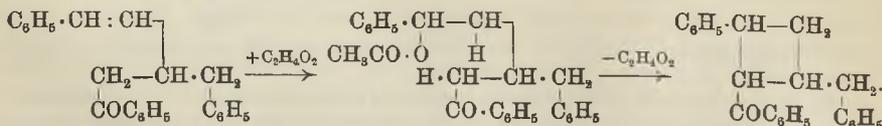
aber gleichzeitig partiell substituiert, so dass die Zus. des öligen *Tetrabromids* nur annähernd der Formel  $C_{16}H_{22}Br_4$  entsprach. — Durch Erhitzen des *Dimetho-oktenylolbenzols* mit Oxalsäure wurde ein Isomeres des *Dekadienylbenzols* gewonnen, das ein Derivat des *Limonens* und wie folgt entstanden sein dürfte:



Öl;  $K_{p_{10}} 139-140^\circ$ ;  $D_{15,7}^{15,7}$ , 0,9462;  $n_D^{16,7} = 1,5802$ ;  $[\alpha]_D = +17^\circ$ ; Mol.-Refrakt.  $+69,87^\circ$ . — Der KW-stoff II. gehört zu den  $\Delta^{1,7}$ -Styrolenen (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2301; C. 1904. II. 214); demgemäß lässt sich die Doppelbindung

in  $\Delta^2$  mit Na + A. reduzieren; das so entstehende *Dekanylbenzol*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2 =$  *Dimetho-(1<sup>8</sup>,1<sup>7</sup>)-okten-(1<sup>7</sup>)-ylbenzol* ist ebenfalls optisch-aktiv. Öl;  $Kp_{95}$ . 145–146°;  $D^{11,5}_4$ . 0,8844;  $n_D = 1,5029$ ;  $[\alpha]_D = -7,26^\circ$ ; Mol.-Refrakt.  $-72,26^\circ$ . — Die Reduktion auch der letzten Doppelbindung gelang durch Erhitzen des Styrolderivats mit HJ + P auf 160°; das *aktive Dekylbenzol*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$ , ist eine leicht bewegliche Fl.;  $Kp_{9,5}$ . 140°;  $Kp_{760}$ . 275°;  $D^{10,5}_4$ . 0,8789;  $n_D = 1,4960$ ;  $[\alpha]_D^{10,5} = -1,82^\circ$ ; Mol.-Refrakt.  $-72,54$ ; gegen  $KMnO_4$  und Brom in  $CS_2$  beständig; wird von 6% Anhydrid enthaltender  $H_2SO_4$  in eine wasserl. *Sulfosäure* verwandelt, deren Na-Salz durch NaCl als voluminöser Nd. gefällt wird. — Die stufenweise Reduktion des Dekadienylbenzols hat als bemerkenswertes Resultat ergeben, daß die Rotation bei Aufhebung der dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung um 47,85°, bei Aufhebung der räumlich weit entfernten Doppelbindung in  $\Delta^1$  aber nur um 5,44° sinkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1938–42. 26/5. [16/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

**H. Bauer u. E. Breit**, *Über die Einwirkung von 50-prozentiger Eisessigschwefelsäure auf  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styrylpropiophenon und seine Derivate*. Bei der Umsetzung von *Cinnamylacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , mit Benzyl- u. Äthylmagnesiumhaloiden glaubte Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 688; C. 1905. I. 724) das Triphenyl-, bzw. Diphenylmethylhexadienol erhalten zu haben; KOHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1203; C. 1905. I. 1239) wies jedoch nach, daß in diesem Falle nicht die CO-Gruppe, sondern die letzterer benachbarte Äthylenbindung mit dem Alkylmagnesiumsalz reagiert hatte, u.  $\beta$ -Benzyl-,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , bzw.  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -styrylpropiophenon,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , entstanden waren. Vf. erkennt diese Auffassung als zutreffend an und bemerkt, daß nunmehr eine einfache Erklärung dafür gefunden sei, weshalb die von ihm für sekundäre Alkohole gehaltenen Körper auf keine Weise zur Wasserabspaltung zu bringen waren. Bei diesen vergeblichen Vers. hatte er durch Erwärmen des  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styrylpropiophenons mit Eg. +  $H_2SO_4$  eine Substanz gewonnen, die er jetzt als ein Isomeres des Ausgangsmateriales erkannte. Die beiden Verb.  $C_{24}H_{22}O$  unterscheiden sich sehr charakteristisch durch ihr Verhalten gegen  $KMnO_4$  in Aceton: hierbei wird das Propiophenonderivat leicht zu Benzoesäure und Benzylbenzoylpropionsäure oxydiert, während das neue Isomere unverändert bleibt. Letzteres enthält demnach keine Äthylenbindung; dagegen ist in ihm mittels  $NH_2 \cdot OH$  eine CO-Gruppe nachweisbar. — Wurde mit  $KMnO_4$  bei 100° oxydiert, so trat im wesentlichen Verbrennung zu  $CO_2$  ein; gleichzeitig entstanden aber auch kleine Mengen Benzoesäure. Schmelzendes KOH griff das Umlagerungsprod. bei 200° kaum an und zerstörte es oberhalb 300° völlig unter B. von Benzoesäure und Benzol; liefs man die Temperatur 300° nicht übersteigen, so waren in der Schmelze, neben Benzoesäure, sehr geringe Quantitäten einer S.  $C_{17}H_{18}O_2$  nachweisbar. — Die große Widerstandsfähigkeit der isomeren Verb.  $C_{24}H_{22}O$  gegen  $KMnO_4$  und KOH, ferner die Beobachtung, daß Brom substituierend wirkt, machen es wahrscheinlich, daß bei der Umlagerung ein *Cyklobutanderivat* entstanden ist, wobei dann eine primäre Anlagerung von Essigsäure in 1,2-Stellung und eine Wiederabspaltung dieser S. in 1,4-Stellung anzunehmen wären:



Die Säure  $C_{17}H_{18}O_2$  sollte dann  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure sein:



Auch beim  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styryl-*p*-brompropioiphenon und -*p*-äthoxypropioiphenon liefs sich die gleiche Isomerisation durchführen.

Erwärmt man das  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styrylpropioiphenon 1 Stunde mit der 40-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Eg. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man beim Eingiefsen in W. durch Umlagerung entstandenes *1-Phenyl-2-benzoyl-3-benzylcyclobutan*; Blättchen aus A.; F. 117°; l. in A., Ä., Aceton, unlöslich in W. — *Oxim*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ON}$ . Kristalle aus A.; F. 166°; wl. in A., Ä., Lg.; unl. in W. — Bei der Einw. von Brom auf eine  $\text{CCl}_4$ -Lsg. des Tetramethylenderivates bildet sich unter HBr-Entw. eine Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{OBr}$ ; Nadeln aus A.; F. 161,5°; mäfsig l. in A., Ä., Lg., ll. in Aceton, unl. in W. — Als die isomere Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$  mit der doppelten Menge festen Ätzkalis 2—3 Stunden auf annähernd 300° erhitzt, die Schmelze in W. gel. und Dampf eingeleitet wurde, ging *Benzoesäure* über, während kleine Mengen von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoylbuttersäure zurückblieben; Nadeln aus verd. A.; F. 169,5°—170°; wl. in Ä., leichter in A.; fast unl. in W.; das Ba-Salz ist in W. ebenfalls swl. — *p*-Methoxyacetophenon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , kondensiert sich mit Zimtaldehyd in alkoh.-alkal. Lsg. zum *Cinnamylen-p-methoxyacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ; hellgelbe Nadeln; F. 95,5—96,5°; ll. in A., Ä., Aceton; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kirschrot. — *Oxim*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen aus A.; F. 131,5°; mäfsig l. in Ä., Lg., leichter in A. — Das Methoxyderivat reagiert mit Benzylmagnesiumchlorid nicht so glatt wie das Cinnamylenacetophenon, da sich leicht schmierige Nebenprodd. bilden; das entstehende  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styryl-*p*-methoxypropioiphenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , kristallisiert aus A. in Nadeln; F. 82,5°; sll. in Ä., schwerer in A.; wl. in Lg., unl. in W. — Das bei der Umlagerung mit Eg. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in quantitativer Ausbeute erhaltliche Prod.  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$  dürfte *1-Phenyl-2-p-anisoyl-3-benzylcyclobutan* sein; in A. und Aceton ll. Nadeln vom F. 125°. — Mit *p*-Bromacetophenon kondensierte sich der Zimtaldehyd in 10%ig. NaOH zum *Cinnamylen-p-bromacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ ; hellgelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton; F. 149,5°; ll. in Aceton, zl. in A. und Ä. — *Oxim*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONBr}$ . Blättchen aus A.; F. 184,5—185,5°. — Die Vereinigung der Bromverb. mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgCl}$  bietet dieselben Schwierigkeiten dar wie bei dem Methoxyderivat; nur bei Anwendung völlig reiner Ausgangsmaterialien ist die Ausbeute an  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styryl-*p*-brompropioiphenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ , eine befriedigende. Kristalle aus A.; F. 114°; ll. in A., Ä., schwerer in PAe., unl. in W. — Das bei der Umlagerung mit Eg. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehende Prod.  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{OBr}$  scheint *1-Phenyl-2-p-brombenzoyl-3-benzylcyclobutan* zu sein; in A. u. Ä. mäfsig l. Blättchen; F. 112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1916 bis 1921. 26/5. [14/5.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Kgl. Techn. Hochschule.)  
STELZNER.

L. Bouveault u. F. Chereau, *Über das  $\alpha$ -Chlorcyclohexanon und seine Derivate*. Zur Darst. von  $\alpha$ -Chlorcyclohexanon geht man am besten vom Cyclohexanol aus und chloriert dasselbe in Ggw. von W. und  $\text{CaCO}_3$ . Farbl. Fl.,  $\text{Kp}_{10}$ . 82—83°, erstarrt in der Kälte zu prächtigen Kristallen vom F. 23°, geht unter dem Einfluss von verd. Alkalien oder sd. konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in  $\alpha$ -Oxycyclohexanon (*Adipoin*),  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH}$ , über. Dieses  $\alpha$ -Oxycyclohexanon bildet sehr schöne, weisse Kristalle, F. 113°, beginnt im Vakuum bei 25°, unter n. Druck bei 100° zu sublimieren, ist flüchtig mit Wasserdampf, wl. in sd. W., ll. in h. A., weniger in k. A., unl. in Ä., Bzl., PAe.; *Semicarbazon*, weisse Kristalle, F. 165°. Durch  $\text{KMnO}_4$  wird das Oxycyclohexanon zu Adipinsäure, durch  $\text{HNO}_3$  zu einem Gemisch von

Oxalsäure u. Bernsteinsäure oxydiert. Aus den Organomagnesiumverb. des Chlorcyklohexanons lassen sich die  $\alpha$ -Homologen des Cyklohexanons mit Leichtigkeit gewinnen.  $\alpha$ -Methylcyklohexanon, Kp<sub>10</sub>. 160°; Semicarbazon, F. 195°.  $\alpha$ -Äthylcyklohexanon, Kp<sub>10</sub>. 65°; Semicarbazon, F. 157°.  $\alpha$ -Isopropylcyklohexanon, Kp<sub>10</sub>. 80°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1086—87. [14/5.\*]) DÜSTERBEHN.

V. Paolini, G. Vespignani u. L. Balbiano, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Pinen und Kampfen*. IX. Den früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] II. II. 65; Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2994; 36. 3575; C. 1902. II. 843. 1048; 1903. II. 1362) ist nachzutragen: I. l-Pinen. Das Mol.-Gew. des  $\Delta^2(6)$ -Oxymenthen-2-ons wurde in Bzl. kryoskopisch zu 174 bestimmt, ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168. — *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O : NOH, F. 138,5°. — Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 175—176°. — Phenylisocyanatadditionsprod., C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 125°. — Die l. c. angegebene

Formel für die *Terpenylsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> muß  $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  heißen. Das Ba-

salz der *Diaterypenylsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ba, 2H<sub>2</sub>O, kristallisiert in glänzenden Prismen, die bei 160—170° wasserfrei sind. — II. d-Pinen. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3575; C. 1903. II. 1362. — III. Kampfen. Die l. c. erwähnte *Verb.* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (HgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, kristallisiert in weißen, glänzenden Blättchen, F. 188—189°, fast unl. in W. und A. Die entsprechende Cl-Verb., C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O(HgCl)<sub>2</sub>, ist ein weißes, mikrokristallin. Pulver, das gegen 150° teigig wird, aber noch nicht bei 230° geschmolzen ist. Liefert bei der Reduktion mit Zn + NaOH oder Natriumamalgam *Kampfen* zurück. (Gaz. chim. ital. 36. I. 301—10. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Heinrich Walbaum, *Das natürliche Moschusaroma*. Die Resultate dieser Abhandlung sind bereits im Bericht von SCHIMMEL & Co. 1906. S. 98; C. 1906. I. 1498 veröffentlicht. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 488—93. 19/5. [April.] Miltitz.) BLOCH.

L. Van Itallie und C. H. Nieuwland, *Über den surinamensischen Copaivabalsam*. (Kurzes Ref. nach Pharmaceutisch Weekblad s. C. 1906. I. 1893.) Nachzutragen ist folgendes. Wird die Lsg. eines Tropfens Balsam in 1 ccm Essigsäureanhydrid mit einem kleinen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, so färbt sich die M. blau. Das Gleiche ist der Fall beim *Bahia-Copaivabalsam*, D. 0,9603, SZ. 57,90, VZ. 67,40, Gehalt an äth. Öl 61,93%, während *Para-Copaivabalsam* unter den gleichen Bedingungen dunkel blaugrün, später dunkel blauviolett, *Angostura-Copaivabalsam* dunkel violett gefärbt wird. (Arch. der Pharm. 244. 161—64. 25/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Felix Kaufler, *Zur Kinetik der Folgereaktionen*. Es sollten die *Verseifungsgeschwindigkeiten von Naphtalindinitrilen* bestimmt werden. Die Rk. verläuft in 2 Stufen, indem zunächst die eine Nitrilgruppe, dann die andere zur Carboxylgruppe verseift wird, und jede dieser Stufen ist als Einzelrk. mit bestimmter Geschwindigkeitskonstante zu betrachten. Im allgemeinen lassen sich die Differentialgleichungen für die Geschwindigkeiten solcher Folgerkk. nicht integrieren. Wie eingehend mathematisch abgeleitet wird, ist das wohl der Fall, u. es läßt sich der Reaktionsverlauf als Funktion der 2 Geschwindigkeitskonstanten u. der Zeit darstellen, wenn jede der obigen Stufen sich wie eine monomolekulare Rk. verhält, d. h. der Überschufs des verseifenden Kalis so groß ist, daß dessen Konzentration als konstant betrachtet werden kann. Es wird gezeigt, wie die Gleichungen in solchen Fällen aufzulösen sind.

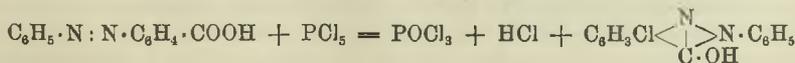
2-7-Dicyannaphthalin wurde in amylalkoh. Lsg. verseift u. die Geschwindigkeit durch Best. des abgespaltenen  $\text{NH}_3$  gemessen. 2 Verss. bei  $126^\circ$  ergaben  $k_1$  1,007,  $k_2$  0,161, daher  $k_1/k_2$  6,25, und  $k_1$  0,8235,  $k_2$  0,1449, daher  $k_1/k_2$  5,7 in genügender Übereinstimmung. Es zeigt sich also, daß bei dieser Verseifung die erste Stufe der Rk. viel rascher verläuft als die zweite. (Z. f. physik. Ch. 55. 502—10. 18/5. Zürich. Chem. Lab. des Polytechnikums.) BRILL.

**H. Weifs**, *Pharmakognostische und phytochemische Untersuchung der Rinde und der Früchte von Aegiceras majus G. mit besonderer Berücksichtigung des Saponins*. Durch Chlf. liefs sich der Rinde eine dunkle harz- oder kautschukartige M. entziehen, die nach Entfernung des Chlorophylls in einen in absol. A. l. und einen un. Teil zerlegt werden konnte. Aus der h. alkoh. Lsg. fiel beim Erkalten eine gelbe voluminöse Verb. aus, die durch Umkristallisieren aus Chlf., in dem sie zum Teil swl. war, weiter gereinigt wurde. Weifse, mkr. Nadeln von der Zus.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , F.  $83-84^\circ$ , l. in k. Chlf., w. Bzl., absol. A., Eg. und  $\text{CS}_2$ , unl. in sd. Ä., PAe., Aceton, W. und wss. Alkalien, liefs sich nicht acetylieren, gab keine Phytosterinrkk. — Die durch Chlf. von den kautschukartigen Stoffen befreite Rinde gab an verd. A. in einer Menge von 0,94—1% ein einheitliches, neutrales Saponin ab, dessen Reinigung durch die Magnesiummethode von GREENE nur unvollkommen gelang. Dieses Saponin wird von neutraler Bleiacetatslg. nicht, von gesättigtem Barytwasser nur unvollständig, von Bleiessig dagegen vollständig gefällt; es ist ll. in W., verd. A. und Holzgeist, schwerer in absol. A., swl. in Aceton und Amylalkohol, unl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl. u.  $\text{CS}_2$ . Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch das Saponin erst gelbrot, dann kirschrot und schliesslich violett gefärbt. Da die Elementaranalyse zu niedrige C-Werte lieferte, wurde das Saponin zur weiteren Reinigung mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetyliert. Das Acetylsaponin, ein fast weifses, amorphes, in Ä., Essigessig und A. ll. Pulver, besafs laut Analyse u. Molekulargewichtsbest. die Formel  $\text{C}_{102}\text{H}_{144}\text{O}_{48}$  und enthielt 18 Acetylgruppen. Hieraus berechnet sich für das zu Grunde liegende Saponin die Formel  $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{O}_{12}(\text{OH})_{18}$ , entsprechend einer einfachen Molekularformel von  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4(\text{OH})_6$ . Durch sd. 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Saponin in Sapogenin und Zucker gespalten; in letzterem liefs sich Galaktose und eine Pentose nachweisen.

Während die Fruchtschale frei von Saponin ist, fand sich in den Samen ein in Bezug auf seine Zus. und seine chemischen Eigenschaften mit dem Rindensaponin anscheinend identisches Saponin vor. In der physiologischen Wirkung zeigten die beiden Saponine den Unterss. von KOBERT zufolge einige Unterschiede. Das in physiologischer Kochsalzlg. swl. Samensaponin wirkte auf die roten Blutkörperchen zehnmal stärker lösend ein, als das ll. Rindensaponin. (Arch. der Pharm. 244. 221—33. 25/5. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

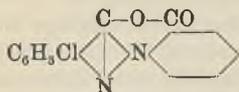
**G. Oddo und A. Colombano**, *Über die Produkte, die man aus Solanum sodomaicum Linn. extrahiert*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 310—13. — C. 1905. II. 1182.) ROTH-Cöthen.

**P. Freundler**, *Untersuchungen über die Azokörper. Überführung der o-carboxylierten Azokörper in c-Oxyindazylderivate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1425; C. 1904. II. 229.) Während die p-substituierten Azosäuren unter dem Einflufs von  $\text{PCl}_5$  in Säurechloride übergehen, liefern die o-substituierten Isomeren im aromatischen Kern chlorierte c-Oxyindazylderivate:



In Ggw. von überschüssigem  $\text{PCl}_5$  wird die OH-Gruppe, teilweise wenigstens, durch Cl ersetzt; diese Substitution bleibt aus, wenn man an Stelle von  $\text{PCl}_5$  Thionylchlorid verwendet. Beide Rkk. vollziehen sich quantitativ bereits unterhalb  $0^\circ$ . Diese Indazylderivate werden durch Chromsäure oder verd. sd.  $\text{HNO}_3$  quantitativ zu chlorierten Azobenzoesäuren oxydiert; sie sind l. in konz. SS. und Alkalien und bilden bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die alkal. Lsgg. Benzoylderivate.

Dafs die OH-Gruppe sich am Indazylkohlenstoff befindet, geht aus dem Verhalten der o-Azobenzoesäure gegen  $\text{PCl}_5$  hervor. Hierbei entsteht ein Indazylichlorid,



welches durch W. in ein Chloroxyindazylobenzoesäurelaktone von nebenstehender Konstitution verwandelt wird. Die Stellung des Chloratoms im aromatischen Kern bedarf noch der Aufklärung; es bilden sich nämlich in allen Fällen mindestens

zwei Isomere von gleichen chemischen Eigenschaften u. nahezu der gleichen Löslichkeit, so dafs immer nur ein Isomeres bis jetzt in reiner Form erhalten werden konnte.

*Chloroxy-3-phenylindazol*, weisse Blättchen, F.  $265^\circ$ , l. in sd. Eg., fast unl. in Bzl. und Chlf., bildet bei der Oxydation eine *Chlorbenzolazobenzoesäure* vom F. 124 bis  $125^\circ$ . — *Chloroxy-3-indazylobenzoesäurelaktone*, Nadeln, F.  $241^\circ$ , sd. im Vakuum unzers., l. in Bzl., wird durch h., konz.  $\text{HNO}_3$  zu einer *Chlordinitrobenzolazobenzoesäure* vom F.  $225^\circ$  oxydiert. — *p-Benzolazobenzoesäureamid*, F.  $224^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1153–55. [21/5.\*].) DÜSTERBEHN.

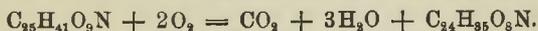
Heinrich Schulze, *Über das Aconitin und das Aconin aus Aconitum Napellus*. (Kurze Ref. nach Apoth.-Ztg. s. C. 1904. II. 1238; 1905. I. 1709). Nachzutragen ist folgendes. Die von A. u. K. SCHWANTKE ausgeführte kristallographische Unters. des teils vom Vf. selbst aus *Aconitum Napellus* dargestellten, teils von E. MERCK, Darmstadt, bezogenen *Akonitins* lieferte Werte —  $a : b : c = 0,54492 : 1 : 0,38917$  —, die mit denen, welche A. E. TUTTON bei der Messung der Aconitinkristalle DUNSTANs gefunden hatte, völlig übereinstimmen. Das von DUNSTAN aus englischer Aconitwurzel dargestellte Aconitin ist demnach nicht nur chemisch, sondern auch kristallographisch mit dem deutschen, kristallisierten Aconitin identisch. — *Akoninhydrobromid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_9\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , bezw.  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , F. unscharf gegen  $225^\circ$  unter Aufschäumen. — *Akoninaurichlorid*, gelber, amorpher Nd., ll. in A. u. Aceton, swl. in W. — *Tetraacetylakoninaurichlorid*, hellgelber, amorpher Nd., ll. in A. und Aceton, swl. in W. Das korrespondierende, ebenfalls amorphe Platindoppelsalz ist in W. zll. — Pt-Salz des *Triacetylakonitins*, fleischfarbener, amorpher Nd., ll. in A. u. Aceton, zl. in W., verliert bereits im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Salzsäure.

Die Einw. von Chloracetylchlorid auf Aconinchlorhydrat führte zu einem amorphen, leicht zers. Körper, der nicht analysierbar war. — Das durch Einw. von Acetylchlorid auf Pikrakonitinhydrobromid bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Tetraacetylpikrakonitin*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{O}_{14}\text{N}$ , bezw.  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{O}_{14}\text{N}$ , F.  $207$ – $208^\circ$ , ist nicht isomer, sondern identisch mit *Triacetylakonitin*; das Au-Salz ist ein amorpher, kanariengelber Körper, das von DUNSTAN beschriebene farblose Aurichloridivat vom F.  $225^\circ$  konnte nicht erhalten werden. — Bei der Einw. von Brom auf Aconin wird nur ein Perbromid gebildet; eine Substitution durch das Halogen oder eine Addition desselben tritt nicht ein.

Beim Erhitzen mit Methylalkohol im Rohr auf  $120$ – $130^\circ$  geht das Aconitin unter Abspaltung von Essigsäure und Ersatz derselben durch einen Methoxylrest in *Methylpikrakonitin*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{O}_{10}\text{N}$ , bezw.  $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{N}$  über. Farblose, rechtwinklige, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Täfelchen aus Ä. + PAe., derbe, stark glänzende Prismen aus Holzgeist + W., F.  $210$ – $211^\circ$ , l. in A., Ä., Holzgeist, Chlf.,

Essigester u. Bzl., unl. in PAe. u. W.,  $C_{33}H_{47}O_{10}N \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , bezw.  $C_{33}H_{45}O_{10}N \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , derbe, rechtwinklige Tafelchen, die im Vakuum bei  $100^\circ$  wasserfrei werden und dann unter Zers. bei  $190^\circ$  unscharf schmelzen; schmeckt sehr bitter.  $C_{33}H_{47}O_{10}N \cdot HBr \cdot 3H_2O$ , bezw.  $C_{33}H_{45}O_{10}N \cdot HBr \cdot 3H_2O$ , derbe, rechtwinklige, mit dem Chlorhydrat isomorphe Tafelchen, F. des wasserfreien Salzes  $188-189^\circ$  unscharf unter Zers. Das Au-Salz ist ein in A. u. Aceton ll., in W. swl. hellgelbes, amorphes Pulver. Das Pt-Salz ist in W. zll. Durch 20-stdg. Erhitzen in schwach essigsaurer Lsg. auf 6—7 Atm. wird das Methylpikrakonitin in Benzoesäure, Methylalkohol u. Akonin gespalten. — *Äthylpikrakonitin*,  $C_{34}H_{46}O_{10}N$ , bezw.  $C_{34}H_{47}O_{10}N$ , dargestellt wie die korrespondierende Methylverb., derbe, farblose, stark glänzende Kriställchen aus Holzgeist, F.  $188^\circ$ , ll. in den üblichen Lösungsmitteln, unl. in PAe. und W. — Bei der Einw. von  $H_2O_2$  auf Akonin bildet sich kein Aminoxyd.

Bei der Oxydation des Akonins mittels  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. entstand neben reichlichen Mengen von Acetaldehyd u. etwas Oxalsäure als Hauptprod. ein amorpher Körper, welcher noch Alkaloidrkk. gab. Auch bei der Oxydation mit Chromsäure trat, allerdings in weit geringerem Mafse, Acetaldehyd auf; ferner entstand hier Methylamin u. ein Gemisch mehrerer Substanzen, dem zum geringen Teil basische, zum größeren Teile gleichzeitig basische und saure Eigenschaften zuzukommen scheinen. Aus dem letzteren, übrigens nicht einheitlichen Anteil konnte bisher eine kristallinische Verb. nicht abgeschieden werden, während sich aus dem basischen Anteil ein kristallinisches Chlorhydrat,  $C_{24}H_{37}O_8N \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , bezw.  $C_{24}H_{35}O_8N \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , vom F.  $213^\circ$ , ll. in W., swl. in absol. A., bildet ein ll. Au-Salz, isolieren liefs. Die diesem Chlorhydrat zu Grunde liegende Base bezeichnet Vf. vorläufig als *Oxydationsprod. Ia*. Die B. dieses Prod. erfolgt im Sinne der Gleichung:



Aus den Mutterlaugen des Chlorhydrats vom F.  $213^\circ$  kristallisierte ein von diesem verschiedenes Chlorhydrat in geringer Menge aus, das bisher noch nicht näher untersucht werden konnte. Das Oxydationsprodd. Ia enthält noch 3 Methoxylgruppen u. die Methylimidgruppe des Akonins und ist im Gegensatz zum Akonin gegen  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lsg. nicht beständig. — Die vorliegende Abhandlung enthält eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. (Arch. der Pharm. **244**. 136—59. 3/5. 165—96. 25/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

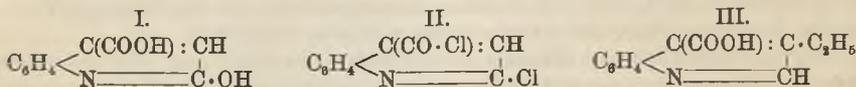
**Pierre Breteau**, *Über ein altes, verändertes Cocainchlorhydrat*. Ein aus dem Jahre 1891 stammendes Cocainchlorhydrat gab an sd. Ä. Benzoesäuremethylester u. Benzoesäure ab und hinterliefs bei der darauffolgenden Behandlung mit sd. Chlf. Egoninchlorhydrat. Vf. führt diese Zers. auf die Wrkg. einer Spur W. zurück, die von der früher üblichen Blättchenform des Cocainchlorhydrats energisch zurückgehalten werden konnte. Gegenwärtig besteht das offizinelle, wasserfreie Cocainchlorhydrat nicht mehr aus Blättchen und ist tatsächlich wasserfrei. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 474—76. 16/5. [2/5.\*].)

DÜSTERBEHN.

**B. Mulert**, *Über  $\beta$ -Äthylcinchoninsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylcinchoninsäure*. Im Anschluß an die Verss. HÜBNERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 982; C. **1906**. I. 1356) über die  $\beta$ -Phenylcinchoninsäure hat Vf. das Verhalten der in der Überschrift genannten SS. näher untersucht. — Ganz ebenso wie dies nach ORNSTEIN (Dissertation, Berlin 1904) bei der  $\beta$ -Methyl- und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylcinchoninsäure der Fall ist, konnte er auch bei den entsprechenden Äthylderivaten eine grofse Beständigkeit der Ester u. Amide gegen verseifende Mittel feststellen; es handelt sich hierbei um sterische Behinderung im Sinne der V. MEYERschen Theorie, da die Orthostellungen neben der Carboxylgruppe einerseits durch den Benzolkern des Chinolin-

ringes, andererseits durch das Alkyl besetzt sind. Da aber die SS. dieser Reihe gleichzeitig basischen, die Oxyverb. daneben noch Phenolcharakter besitzen, konnte die Resistenz gegen verseifende Agenzien auch durch die spezifischen Eigenschaften des Cinchonin- u. Oxycinchoninsäurekomplexes bedingt sein; dies trifft jedoch nicht zu, weil die Verseifungen durch sd. 12%ig. KOH oder 20%ig. HCl leicht bewerkstelligt werden konnten.

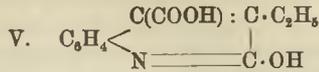
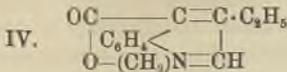
Wird eine eisgekühlte, methyalkoh. Lsg. der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure (I.) mit HCl-Gas gesättigt, so scheidet sich auf Zusatz von W. der *Methylester*,  $C_{11}H_9O_3N$ , ab; Kristalle aus verd. A.; F. 245°. — Schon beim Behandeln des Esters mit k., wss.  $NH_3$  lassen sich 55–60% des *Amides*,  $C_{10}H_9O_3N_2$ , gewinnen; Kristalle aus Eg. +



W.; F. 357–358°. — Wird die  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure mit 3 Thn. Thionylchlorid 5 Stdn. auf 100° erhitzt, so geht sie in  $\alpha$ -Chlorcinchoninsäurechlorid (II.) über; die Ausbeute an der bei 89–90° schm., gegen W. sehr beständigen Chlorverb. beträgt 80% der Theorie. — Durch Einleiten von  $NH_3$  in eine Lg.-Lsg. derselben erhält man das *Amid*,  $C_{10}H_7ON_2Cl$ ; prismenförmige Nadeln aus verd. A.; F. 234–235°; weiteres Erhitzen bringt die Schmelze zum Erstarren, worauf bei 276–278° erneute Verflüssigung eintritt; unl. in Bzl., W., wl. in Chlf., ll. in A. — *Anilid*,  $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ , aus dem Chlorid u. Anilin in Lg.; stäbchenförmige Nadeln aus A.; F. 202°. — Bei vorsichtigem Eintragen in eisgekühlten Methyalkohol wandelt sich das Chlorid in den *Methylester*,  $C_{11}H_9O_3NCl$ , um; Nadeln aus Aceton + W.; F. 89–90°. Wird bei höherer Temperatur gearbeitet, so entsteht leicht auch der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäuremethylester, der durch seine Unlöslichkeit in Lg. von dem Derivat der  $\alpha$ -Chlorcinchoninsäure getrennt werden kann. — Durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit Na-Methylat-lsg. geht letztere in  $\alpha$ -Methoxycinchoninsäure,  $C_{11}H_9O_3N$ , über; Nadeln aus wenig Bzl., die bei 178–179° schm., dann wieder erstarren und nunmehr den F. 245 bis 255° zeigen, da Isomerisation zum Methylester der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure eingetreten ist. —  $\alpha$ -Methoxycinchoninsäuremethylester,  $C_{12}H_{11}O_3N$ , durch Einleiten von HCl in die Methyalkohollsg. der S. dargestellt; Nadeln aus A. + W.; F. 71°.

Behufs Gewinnung der  $\beta$ -Äthylcinchoninsäure (III.) wurden nach dem Verf. von PFITZINGER (J. f. pr. Chem. [2] 66. 263; C. 1902. II. 1127) *Isatin* u. *Butyraldoxim* 1–2 Tage in 40–50%ig. KOH erwärmt, das (eventuell erst auf Zusatz von festem KOH) ausfallende K-Salz in wenig W. gel. und mit HCl zerlegt. Kristalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  aus W., die bei 110° wasserfrei werden und bei 222° schm.; zl. in h. W., A.; wl. in Chlf., Aceton; unl. in Lg. — Ag-Salz,  $C_{12}H_{10}O_2NAg + H_2O$ . Nadelchen aus viel W.; ll. in SS. und  $NH_3$ . — Pt-Salz,  $(C_{12}H_{10}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ . Kristalle aus HCl. — Wird das Ag-Salz in Methyalkohol suspendiert und 2–3 Stdn. mit Methyljodid erwärmt, dann die Lsg. eingedampft u. das dem Rückstande beigemischte Harz durch Aceton entfernt, so erhält man aus A. + etwas Ä. oder Aceton das *Methylbetain* der  $\beta$ -Äthylcinchoninsäure (IV.) in Nadeln vom F. 261°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl.; schmeckt bitter; die wss. Lsg. rötet sich beim Erwärmen mit  $FeCl_3$ . — Thionylchlorid führt die  $\beta$ -Äthylcinchoninsäure schon in der Kälte in das *Chlorid* über, das jedoch nur in Form seines Chlorhydrats,  $C_{12}H_{10}ONCl.HCl$ , fälschbar ist; Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 174–175°. — Liefert beim Einleiten von  $NH_3$  in seine Chlf.-Lsg. das *Amid*,  $C_{12}H_{12}ON_2$ , neben Salmiak, der durch wenig W. entfernt wird; breite Nadeln aus W.; F. 220–221°; ll. in h. W., Bzl., A., Aceton; wl. in Chlf.; unl. in Lg. — Durch 2-stdg. Kochen mit Methyalkohol geht das salzsaure Säurechlorid in den  $\beta$ -Äthylcinchoninsäuremethylester,  $C_{12}H_{13}O_3N$ , über; sechsseitige Prismen aus Ä.; F. 37–38°; ll. in organischen Sol-

venzien. — Die  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylcinchoninsäure (V.) liefs sich nicht durch Schmelzen



der S. III. mit KOH darstellen; es mußte deshalb nach CAMPS (Arch. der Pharm. 237. 688; C. 1900. I. 426) aus Isatin und Buttersäureanhydrid das *Butyrylisatin* bereitet u. letzteres dann durch 1-stdg. Kochen mit NaOH in die gesuchte S. umgewandelt werden. Nadeln aus W.; F. 285°; wl. in W., Ä., leichter in Aceton u. A.; unl. in Lg., Bzl., Chlf. — Na-Salz. Nadeln. — Ag-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAg}$ . Rhombische Prismen aus viel W.; ll. in  $\text{NH}_3$  und SS. — Bei 15 Min. langem Kochen mit der 3-fachen Menge Thionylchlorid wird nur die OH-Gruppe des Carboxyls durch Cl ersetzt, so daß  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylcinchoninsäurechlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$ , resultiert; breite Tafeln aus Chlf.; F. 194—195°. — Geht durch 2-stdg. Kochen mit Methylalkohol in den *Methylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , über, der auch beim Behandeln des Ag-Salzes der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylcinchoninsäure mit  $\text{CH}_3\text{J}$  neben größeren Mengen der freien S. entsteht. Kristalle aus verd. A.; F. 160°; ll. in organischen Solvenzien, aufer Lg. — *Amid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus dem Chlorid und  $\text{NH}_3$  in Chlf.; Kristalle aus stark verd. A.; F. 305°; unl. in den meisten organischen Solvenzien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1901—8. 26/5. [5/5.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin* (Vgl. F. FLAECHE, Arch. der Pharm. 242. 380; C. 1904. II. 508). Erhitzt man das Ephedrinhydrochlorid anstatt mit 5%ig. HCl im Rohr auf 170—180° mit der zehnfachen Menge 25%ig. HCl 12 Stdn. im Wasserbade, so ist die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin eine wesentlich glattere. Eine vollständige Umwandlung findet jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht statt, vielmehr scheint sich ein Gleichgewicht zwischen dem angewandten Ephedrin- u. dem gebildeten Pseudoephedrinhydrochlorid zu bilden. Das auf diese Weise gewonnene Pseudoephedrin ist chemisch, optisch u. kristallographisch identisch mit der naturellen Base. (Arch. der Pharm. 244. 239—40. 25/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Emil Aberhalden u. Eduard Strauss. *Die Spaltprodukte des Spongins mit Säuren*. Als ein gemeinsamer Zug der bisher nach der FISCHERSchen Estermethode untersuchten *Albuminoiden* konnte das Fehlen einzelner Bausteine nachgewiesen werden, so des Tyrosins im Leim und im — von den Vff. in der vorliegenden Arbeit untersuchten — *Spongin*; ferner scheint das Phenylalanin dem Spongin und den Keratinsubstanzen des Haares u. der Federn nicht anzugehören. Andererseits überwiegen bei den Albuminoiden Gruppen von Aminosäuren (so aus Prolin und Glykokoll), die bei der Trypsinverdauung schwer oder gar nicht angegriffen werden (vgl. das „Polypeptid“ von FISCHER u. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 81; C. 1903. H. 580). Die letzterwähnten Aminosäuren, neben Glutaminsäure, sind in sehr großen Mengen im Spongin enthalten. Möglicherweise schützt der tierische Organismus durch die Bevorzugung derartiger Gruppierungen bestimmte, aus dem allgemeinen Stoffwechsel gewissermaßen ausgeschaltete Proteine vor den Gewebsfermenten u. macht sie so in gewissem Sinne ihrer ganzen Funktion als Stütz- u. Grundsubstanzen entsprechend stabil. — Gefunden wurden in 100 g asche- und wasserfreiem Spongin: Glykokoll 13,9%, Leucin 7,5%, Prolin 6,3%, Glutaminsäure 18,1%, Asparaginsäure 4,7%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 49—53. 19/5. [30/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis der Kyrine*. Kyrine, Zwischenprodd. zwischen

Protein und letzten Spaltprodd. bei der Zers. von Proteinkörpern durch Säuren, die bei vollständiger Aufspaltung durch Säuren vorwiegend basische Spaltprodd. liefern (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Cl. 1903. 63; C. 1903. II. 579) sind charakterisiert: 1. Durch die Konstanz der Zus. der Sulfate. Aus dem durch Einw. von HCl auf die Proteinsubstanz bei Körpertemperatur entstehenden Reaktionsgemisch erhält man durch Phosphorwolframsäure ein Rohprod., das durch Lösen in  $H_2SO_4$  und Fällen in A. in Sulfat übergeführt und durch Umfällen gereinigt wird. Nach mehrmaligem Umfällen erhält man ein Sulfat von konstanter Zus. 2. Durch die Konstanz des Verhältnisses des unter früher angegebenen Bedingungen (vgl. C. 1904. II. 1660) nach Zers. mit  $H_2SO_4$  durch Phosphorwolframsäure fällbaren zu dem nicht fällbaren N. 3. Durch die Phosphorwolframate. Ferner liefern die bisher untersuchten reinen Kyrinsulfate sämtlich die Biuretk., von mehr bordeauxroter Farbe. Diese Rk. kommt den Kyrinen zu, wenn sie auch möglicherweise von Spuren von Verunreinigungen verursacht wird. Weiterhin ist das Verhalten der Pikrate charakteristisch, deren Löslichkeit in absol. A. — Die von SKRAUP und ZWERTGER zur Darst. des Kaseinokyrins angewandten Versuchsbedingungen — Erwärmen des Kaseins mit konz. HCl 1 Stunde im sd. Wasserbade und weiteres Erwärmen nach Zusatz der gleichen Menge h. W. ununterbrochen durch 42 Stdn. im sd. Wasserbade (Monatshefte f. Chemie 26. 1403; C. 1906. I. 568) — führte nicht zu einem Kyrin, sondern vorwiegend oder ganz zu letzten Spaltprodd. Bei der Darst. von Kyrinen sind die Phosphorwolframsäurefällungen bei Zimmertemperatur, nicht, wie von SKRAUP u. ZWERTGER, h. vorzunehmen. Die zwei Fraktionen der Phosphorwolframate des Basengemenges dieser Forscher sind, entgegen der Ansicht derselben, verschieden. — Was die Unterschiede zwischen den Phosphorwolframaten der Kyrine u. der basischen Spaltungsprodd. Lysin u. Arginin anlangt, so ist hervorzuheben, daß sich das Lysinphosphorwolframat durch wohlausgebildete, dünne, öfter zu Büscheln vereinigte Prismen auszeichnet, das Argininphosphorwolframat bisweilen in Sternchen kristallisiert, während das Kyrinphosphorwolframat — durch Ausfällen mit Phosphorwolframsäure ohne  $H_2SO_4$  aus der alkal. Lsg. und Kristallisieren aus h. W. — als Körnchen erhalten wird. Eine erhebliche Verunreinigung des Kyrins mit Lysin ist durch mkr. Unters. der Phosphorwolframate zu erkennen, eine geringe nicht; stets kann man jedoch eine Mischung von Lysin und Arginin von Kyrin auf diesem Wege unterscheiden.

Pikrat des Kaseinokyrins. Die wss. Lsg. von 8 g Kaseinokyrinsulfat wurde nach Entfernung der  $H_2SO_4$  völlig eingedampft, in ca. 80 ccm W. gel. und auf dem Wasserbade mit 15 g Pikrinsäure vermischt, das ausgeschiedene Öl in ca. 50 ccm A. (99%) gel., die Lsg. in 5 l Ä. eingerührt. Das abgeschiedene Pikrat, mit Ä. gewaschen und über  $H_2SO_4$  getrocknet, ist ein scharf citronengelbes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver. Ausbeute 7,5 g. Wl. in k. W., leichter in h. W., scheidet sich beim Erkalten der h. wss. Lsg. als Öl ab; ll. in A., Aceton, unl. in Bzl., Ä. Nach Zers. des Pikrats mit  $H_2SO_4$  wurde das Verhältnis von Basen-N : Gesamt N der Spaltungsprodd. zu 83,3% gefunden, in Übereinstimmung mit den Befunden beim Sulfat. Aus der Zersetzungslsg. wurden Lysin, Glutaminsäure u. Arginin wie früher isoliert. Der Vergleich des Pikrats des Kaseinokyrins mit den auf gleiche Weise dargestellten Pikraten der Mischung von Lysin u. Arginin zeigte, daß, während die wss. Lsg. des Kyrinpike rats nach Entfernen der überschüssigen Pikrinsäure mit Ä. beim Einengen stets ein Öl, nie Kristalle ausscheidet, das Pikrat des Basengemisches beim Einengen sogleich Lysinpike rat gibt. Wurden 0,5 g des mit Ä. gefällten Basenpike rats mit 99%ig. A. auf dem Wasserbade behandelt, so lösten es selbst 150 ccm A. nicht ganz auf, hingegen lösten sich 0,5 g des mit Ä. gefällten Kyrinpike rats leicht auf dem Wasserbad in 50 ccm 99%ig. A. Auf Zusatz der Lsg. von 1 g Platinchlorid in 20 ccm A. zu der Lsg. erfolgte sofort

die Ausscheidung des hellen, flockigen Platinsalzes des Kyrins. Bei Parallelvers. mit alkoh. Lsgg. der Kyrinpikeate einerseits, der Basenpikeate andererseits mit Zusatz von Ä., bezw. Bzl. in verschiedenen Mengenverhältnissen erfolgten in den Lsgg. der Basenpikeate jedesmal kristallinische Ausscheidungen; die Lsgg. des Kyrinpikeats blieben hingegen entweder klar, oder es schieden sich Flocken oder Öl ab.

Kyrin aus Fibrin. Das aus Fibrin gewonnene Kyrin gibt bei der vollständigen Hydrolyse Lysin, Arginin und Glutaminsäure. Das Phosphorwolframat kristallisiert ähnlich wie das des Kaseinokyrins. Die Reinigung geschah durch Umfällen des Sulfats. Die Konstanz in der Zus. des Sulfats wurde erst nach der 9. Umfällung erreicht und bis zur 15. kontrolliert. Zus. des reinen Sulfats (bei der 9. Umfällung) in %: C 33,57, 33,79; H 6, 6,11; N 15,39, 15,53; S 10,08; (bei der 15. Umfällung) C 33,24, 33,60; H 6,01, 6,22; N 15,50, 15,47; S 9,93. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 54—68. 19/5. [10/4.] Leipzig. Chem. Abt. des physiol. Inst.)

RONA.

Otto von Fürth u. Michele Russo, *Über kristallinische Chitosanverbindungen aus Sepienschulpen. Ein Beitrag zur Kenntnis des Chitins.* Vf. suchten zunächst festzustellen, ob sich aus dem Chitin der Kephelopodenschulpe eine chitosanartige Substanz gewinnen lasse. Zur Überführung des Chitins in Chitosan wurden 50 bis 150 g der mit KOH ausgekochten und ausgewaschenen Lamellen, die nach Entkalken der Sepienschulpen mit reiner, verd. HCl gewonnen wurden, mit dem 5-fachen Gewicht grob gepulverten Ätzkali innig gemischt, auf dem Ölbad bei 170—180° unter Umrühren 25—30 Minuten erhitzt. Die erhaltete, gepulverte Schmelze wurde wiederholt mit A. ausgekocht, in Essigsäure gel., gefällt u. mit Permanganat entfärbt. Zur Überführung des Chitosans in ein kristallinisches Chlorhydrat wurden die Chitosanstücke in wenig h. W. suspendiert und verd. HCl allmählich zugesetzt, wobei Lsg. erfolgte. Die konz. Lsg. wurde mit konz. HCl, eventuell auch mit A. versetzt, das ausgeschiedene amorphe Chlorhydrat in wenig h. W. gel., die durch HCl bewirkte voluminöse Fällung durch Aufkochen gel. und die Lsg. äußerst langsam erkalten gelassen, wobei das kristallinische Chlorhydrat sich abschied. Ausbeute 45 g aus 140 g trockener, entkalkter Sepiaschulpen. Zur Darst. des Bromhydrats wurde die Lsg. des Chlorhydrats mit alkoh. NaOH versetzt, das ausgeschiedene freie Chitosan in h. W. suspendiert, in HBr gel.; bei weiterem Zusatz von konz. HBr fiel das Chitosan-HBr aus, das aus W. umkristallisiert wurde.

Das Chitosan ist in W. unl., fällt aus den wss. Lsgg. seiner Salze auf Alkalizusatz amorph aus. Das salzsaure und essigsäure Salz in W. ll., das bromwasserstoffsäure Salz noch leichter, das schweflignsaure Salz zwl. in k., ll. in h. W. — Die wss. Lsgg. der Chitosansalze werden durch konz. HCl oder HBr ausgefällt, durch großen Überschufs dieser SS. wieder gel. — Sehr konz. Lsgg. geben mit Salzen der alkal. Erden und der Schwermetalle voluminöse, gallertige Ndd. — Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwismutkalium geben auch in stark verd. Lsgg. voluminöse, bei Erwärmen wie in verd. SS. unl. Ndd. Andere Alkaloidfällungsmittel fällen nur konz. Chitosanlsgg. — Chitosan reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch ammoniakal. Ag-Lsg.; gibt mit Phenylhydrazin keine Additionsprod. — Wird von Jodjodkalium allein nicht gefärbt, wird jedoch bei weiterem Zusatz von Chlorzink schön rotviolett; die Farbe verschwindet beim Erwärmen; Ggw. von A., Ä., Aceton verhindert die Rk. — Bei vorsichtigem Zusatz von Br wird aus einer Lsg. von Chitosan-HCl ein scharlachrotes körniges Additionsprod., das sein Br bereits beim Erwärmen mit W. verliert, ausgefällt. Von Permanganat wird Chitosan mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte (bis zur B. von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) angegriffen. Die beim Umkristallisieren des Chitosan-HCl aus nicht zu verd. HCl gewonnenen Kristalle sind (pseudo)tetragonal Näheres s. Original). — Lsgg. der Chitosansalze drehen die Ebene des polarisierten

Lichts nach links;  $\alpha_D = -17^\circ$ . — Entgegen der von ARAKI aufgestellten Chitosanformel  $C_{14}H_{20}N_2O_{10}$  (Ztschr. f. physiol. Ch. **20**. 498) fanden Vff., das das Chitosan, je 2 N-Atomen entsprechend, etwa 13 C-Atome, 26 H-Atome und 14 O-Atome enthalten dürfte. Das freie Chitosan verändert sich leicht unter O-Abgabe. — Das Molekül des Chitosans ist mindestens zweimal, vielleicht um ein Vielfaches größer, als es der ARAKISCHEN Formel entspricht. — Es enthält weder Aldehyd-, noch Carboxylgruppen; sein N hat den Charakter eines sekundären Amins; es vermag, je einem N-Atom entsprechend, ein Molekül HCl zu binden, die Bindung ist jedoch eine lockere, da ein Teil der S. beim Trocknen im Vakuum abgegeben wird. — Durch Säurespaltung erhielten Vff. aus dem Chitosanchlorhydrat annähernd 25% Essigsäure und 60% Glykosamin. Einem N-Atom entspricht annähernd 1 Mol. Essigsäure und  $\frac{3}{4}$  Mol. Glykosamin. Die Glykosaminkomplexe im Chitosanmolekül scheinen alle acetyliert zu sein; daneben dürfte aber noch eine C-ärmere acetylierte N-Verb. im Molekül vorkommen. Bei Benzoylierungsverss. nahm das Chitosan, je einem N-Atom entsprechend, nur eine Benzoylgruppe auf. — Die Chitosane aus den Stützsubstanzen von Arthropoden und Mollusken sind miteinander identisch. Entgegen der Behauptung von GRIFFITHS (C. r. d. l'Acad. des sciences **65**. 320) bestehen die Tegumente der Schmetterlingspuppen aus gewöhnlichem Chitin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 163—90. Juni. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Wilhelm Löbisch, *Über Nucleinsäure-Eiweißverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Nucleinsäure der Milchdrüse und ihrer angeblichen Beziehung zur Kaseinbildung*. Vf. prüfte zunächst die Annahme von K. BASCH, nach welcher das Kasein ohne Zuhilfenahme eines Fermentes auf rein chemischem Wege entstehe, indem die bei der Tätigkeit der Drüsenzelle freiwerdende Nucleinsäure sich innerhalb des Alveolus mit dem transsudierten Serum zu einem Nucleoalbumin, dem Kasein, verbindet. — Zur Darst. der *Nucleinsäure der Milchdrüse* ist die von NEUMANN zur Gewinnung von Nucleinsäure aus Thymus angegebene die zweckmäßigste. Die eiweißfrei dargestellte Nucleinsäure wurde in verd. NaOH gel., mit Essigsäure neutralisiert und durch Versetzen mit Kupferchloridlsg. in ein Cu-Salz übergeführt. Die Milchdrüsennucleinsäure ist durch HCl, nicht aber durch Essigsäure fällbar. Die Lsg. gibt keine Biuret- u. keine MILLONsche, hingegen intensive Rk. nach MOLISCH, was die Ggw. eines festgebundenen Kohlehydratkomplexes im Molekül der Milchdrüsennucleinsäure sicherstellt. Die S. ist wl. in W., die Alkalisalze hingegen ll. Mälsig konz. Lsgg. gelatinieren beim Erkalten. Kupferchlorid erzeugt einen gelatinösen, hellgrünen, Silbernitrat voluminösen, weissen, beim Erwärmen in verd. HNO<sub>3</sub> l. Nd. Zusatz von Wittepepton oder Eiweißlsg. zu der mit Essigsäure angesäuerten Lsg. gibt einen voluminösen, in verd. NaOH ll. Nd. Abspalten einer FEHLINGsche Fl. reduzierenden Substanz gelingt selbst bei langdauerndem Kochen mit verd. Mineralsäuren nicht. Aufspaltung der Nucleinsäure ergab, das das Guanin unter den vorhandenen Purinkörpern seiner Menge nach im Vordergrund stehen dürfte. — Zus. des Cu-Salzes im Mittel: 25,74% C, 3,58% H, 9,66% N, 6,19% P, 21,02% Cu, 33,81% O u. Asche. — Verhältnis N : P ist demnach N<sub>14</sub> : P<sub>4</sub>. Man kann die Milchdrüsennucleinsäure sowohl ihren Eigenschaften, als auch ihrer Zus. nach den Nucleinsäuren vom Typus der Thymus- u. Spermanucleinsäure angliedern, den Guanylsäuren hingegen gegenüberstellen.

Bei den Verss. zur Darst. *künstlicher Nucleine aus der Nucleinsäure der Milchdrüse* wurde mit Essigsäure angesäuertes Rinderblutserum mit einer aus Kuheuter dargestellten Lsg. von nucleinsäurem Na versetzt, der Nd. gewaschen, getrocknet. Zus.: C 51,14%, H 6,58%, N 14,88%, S 0,96%, P 2,14%, O 24,3%. Die Eigenschaft der Labgerinnung konnte an diesem Additionsprod. — entgegen der Angabe von BASCH — nicht beobachtet werden. Auch die weiteren Unterss. mit der aus

Milchdrüsennukleinsäure dargestellten Thyminsäure (cf. Original) widerlegen die Richtigkeit der oben erwähnten Hypothese von BASCH, womit jedoch die Möglichkeit nicht gelegnet werden soll, daß die beim tiefgehenden Zerfall der Nukleinsäure auftretenden P-haltigen Komplexe beim Aufbau des Kaseins wesentlich beteiligt sein könnten. — Die Verss. über die Art der Anlagerung von Nukleinsäuren an Eiweißkörper im allgemeinen ergaben, daß bei der Anlagerung von Nukleinsäure an Serumweißkörper nach den Analysen je einem Nukleinsäuremolekül ein Äquivalentgewicht von rund 4000, beim Leim ein solches von 3000 entspricht. Das Molekül der Deuteroalbumose A besitzt, falls es nur ein S-Atom enthält, eine Größe von ca. 2000 und vermag sich mit zwei Nukleinsäuremolekülen zu verbinden. Den Deuteroalbumosen B und C und den Peptonen geht die Fähigkeit künstlicher Nucleinbildung ab. Die Fähigkeit der Eiweißkörper, Nukleinsäure aufzunehmen, ist weder an die tiefgreifenden Spaltungsprodd., noch an eine der typischen N-Bindungsformen geknüpft u. nicht der Rk. mit Metaphosphorsäure oder den sogen. Alkaloidfällungsmitteln gleich zu setzen; sie geht verloren bei kurzdauernder HCl- oder Alkaliwrkg., wie durch HNO<sub>3</sub>, nicht aber durch Aldehydeinw. u. durch tiefgreifende Oxydation. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 191—209. Juni. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

### Physiologische Chemie.

John Sebelien, Über den Gehalt an Pentosan und Methylpentosan in Vegetabilien. Die Resultate der Unters. weiterer Vegetabilien nach ELLETT u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 492; C. 1905. I. 834) durch P. Sollied bestätigen das Ergebnis von MICHELET u. SEBELIEN (Chem.-Ztg. 30. 356; C. 1906. I. 1626), daß die große Menge Furfurol, die sich bei der Dest. gewisser Pflanzenteile, namentlich der Holzarten, Stroh, Kleie u. dergl., mit HCl entwickelt, zwar Methylfurfurol enthält, aber doch nur in untergeordneter Menge, u. daß überhaupt das Verhältnis dieser Substanzen, als Methylpentosan zu Pentosan berechnet, meistens kleiner als 1 ist.

	Methylpentosan	Pentosan		Methylpentosan	Pentosan
	%	%		%	%
Eichenholz, 18-jähr.			Fucus vesiculonis	3,16	6,32
Stamm . . . . .	2,26	19,06	Ascophyllum nodo-		
Eichenholz, jüngerer			sum . . . . .	3,47	8,46
Stamm . . . . .	2,31	18,60	Roggenkleie . . . . .	1,75	20,93
Eichenrinde, von 18-			Hafer . . . . .	1,09	12,76
jähr. Stamm . . . . .	2,08	14,21	Rapskuchen . . . . .	1,72	6,25
Eichenrinde, von jün-			Leinkuchen . . . . .	2,62	9,73
geren Ästen . . . . .	2,54	12,85	Baumwollensaat-		
Cedernholz . . . . .	2,90	12,36	kuchen . . . . .	1,72	6,23
Fichtenholz . . . . .	4,70	10,03	Möhren (in % der		
Birkenholz . . . . .	2,68	23,59	Trockensubstanz) .	2,59	8,43
Eschenholz . . . . .	2,95	17,24	Kohlrüben (in % der		
Heu . . . . .	2,13	17,43	Trockensubstanz) .	2,93	6,67

BLOCH.

N. Gaidukov, Über die ultramikroskopischen Eigenschaften der Protoplasten. (Vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 107 u. 155; C. 1906. I. 1554. u. 1834.) Die Größe u. Form der Protoplasmaultramikronen scheint sehr verschieden zu sein. Sehr günstige

Objekte für das Studium dieser Ultramikronen sind die Blumenstaubhaare von *Tradescantia* und die Myxomyceten. Ein Vergleich der ultramikroskopischen Beobachtungen der Protoplasten mit den herrschenden Protoplasmatheorien ist vorläufig noch nicht möglich. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 192—94. 23/5. [22/4.]) MACH.

**Richard T. Baker und Henry G. Smith**, *Die nach Citronen riechende Eisenrinde (Eucalyptus Staigeriana, F. v. M.) und ihr ätherisches Öl*. Dieser Eucalyptus wird zurzeit nur in Queensland gefunden und unterscheidet sich deutlich von allen anderen Eukalyptusarten. Vf. haben in 6-stdg. Dest. aus 78 Pfund Blätter 2,484% äther. Öl gewonnen, das unl. in 6 Teilen 80%ig. A., selbst in 8 Teilen noch Trübung zeigte.  $[\alpha]_D^{20}$  im 100 mm-Rohr =  $-43,1^\circ$ ,  $D^{18}$  0,8708,  $n_D^{16} = 1,4871$ . 60% des Öles *Links-Limonen*, 15,33% Aldehyde (Citrinal), 8,32% Ester (Geranylacetat), 12,72% freie Alkohole (Geraniol). (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 571—72. 19/5. Sydney. Technological Museum.) LEIMBACH.

**L. Van Itallie u. C. H. Nieuwland**, *Über die Samen und das Öl der Vogelbeeren*. (Kurzes Ref. nach Pharmaceutisch Weekblad s. C. 1906. I. 1893.) Nachzutragen ist folgendes. 10 g der entölten Samen lieferten bei der Digestion und darauf folgenden Wasserdampfdest. 7,29 mg *Cyanwasserstoff*. (Arch. der Pharm. **244**. 164. 25/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

**W. Stüber**, *Über die Zusammensetzung der Tomate und des Tomatensaftes*. Die bisherigen Unters. über Tomaten beziehen sich auf ausländisches Material. Vf. untersuchte aus den Vierlanden bei Hamburg stammende Tomaten, sowohl die ganze Frucht, wie den aus ihnen hergestellten Saft in eingehendster Weise. Die erhaltenen Zahlen sind im Original nachzusehen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. **11**. 578—81. 15/5. Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) DITTRICH.

**Th. Peckolt**, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 22; C. 1906. I. 769.) Euphorbiaceen (Forts.). — *Jatropha Curcas* L.: Die Samen enthalten u. a. nach KOBERT ein giftiges Toxalbumin, das Curcin, welches durch Erhitzen über  $50^\circ$  zerstört wird. Die frischen, reifen Samen enthielten 44,92% W. und 2,805% Asche. Die reifen Samenkerne lieferten durch k. Pressung 22,360% eines farb- und geruchlosen, fetten Öles, D. 0,9203, von ricinusölähnlichem Geschmack, die reifen, schwach gerösteten Samenkerne durch w. Pressung 40,4% eines geruchlosen, mattgelblichen, fetten Öles, D. 0,9224, von ricinusölähnlichem, aber milderem Geschmack, die reifen, bei  $100^\circ$  getrockneten Samenkerne durch Extraktion mittels PAe. 44,83% eines farb- und geruchlosen, fetten Öles, D. 0,9208, von schwach kratzendem Nachgeschmack, der durch einen geringen, mit Hilfe von A., D. 0,890, zu entfernenden Harzanteil verursacht wird. Vgl. hierzu die Mitteilungen von O. KLEIN, Z. f. angew. Ch. **1898**. 1012; C. **99**. I. 309, und B. NIEDERSTADT, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 144. Der Stamm enthält entgegen den Angaben der Literatur keinen Milchsafte, sondern nur eine geringe Menge eines trüben, gelblichen Schleimes.

*Jatropha multifida* L.: Die frischen, im Mittel 3,1 g schweren Samen der blaublühenden Art enthielten 39,6% W., 1,928% Asche, 28,497% fettes Öl,  $D^{25}$  0,918, die frischen Blätter 72,0% W., 7,0% Asche und einen hellblauen, amorphen Farbstoff. Die frischen, im Mittel 3,24 g schweren Samenkerne der rotblühenden Art enthielten 52,22% W., 1,52% Asche, 29,976% fettes Öl,  $D^{27}$  0,914, die frischen Blätter 0,382% Saponin, 0,818% fettes Öl, 0,182%  $\alpha$ -, 0,412%  $\beta$ -Harzsäure. Der gelbliche Saft des Stammes und der Blattstiele,  $D^{20}$  1,061, l. in W. zu einer opalisierenden, beim Schütteln stark schäumenden Fl., enthält kein Kautschuk.

*Jatropha oligandra* Müll.-Arg.: Der Stamm und die Zweige enthielten Milchsaff. Die bei 100° getrockneten Samenkerne lieferten 31,5% fettes Öl, D<sup>14</sup>. 0,910.

*Mabea fistuligera* Mart.: Die reifen Samenkerne lieferten 22,23% fettes, orangerores Öl, D<sup>25</sup>. 0,9665.

*Ophthalmoblapton macrophyllum* Fr.-All.: Der weißgelbliche Milchsaff von Sahnenkonsistenz und saurer Rk., D<sup>25</sup>. 1,038, rief auf der Haut Brennen und Rötung hervor.

*Ophthalmoblapton pedunculare* Müll.-Arg.: Der Milchsaff, D<sup>25</sup>. 1,026, ätzte die Haut nicht; er enthielt 82,25% W., 4,14% Asche, 8,18% Kautschuk, 0,337% Harz und einen amorphen Bitterstoff.

*Sapium biglandulosum* var. *Klotzschiana* Müll.-Arg.: Die frischen Blätter enthielten 66,750, 77,0% W., 0,042, 0,10% Wachs, 0,840, 0,772% Fett, 0,753, 0,220% Harz, 0,434, 0,350%  $\alpha$ -, 0,925, 1,545%  $\beta$ -Harzsäure, 0,014, 0,060% krist. Sapiin, 0,070, 0,107% amorphen Bitterstoff, 0,523, 0,540% Sapiumtannoid, 3,750, 4,0% Asche. Die frische Rinde enthielt 72,0% W., 10% Asche, 0,833% Kautschuk, 0,116% Sapiin, 0,131% amorphen Bitterstoff, 0,725% fettes Öl, 0,123% Harz, 1,323% Harzsäure, 0,085% Sapiumtannoid. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 176—92. [26/4.] Rio.)  
DÜSTERBEHN.

**Raphael Meldola**, *Der lebende Organismus als chemisches Agens; ein Rückblick über einige Probleme der Photosynthese durch wachsende Pflanzen*. Der Vortrag gibt eine allgemeine Übersicht über den Stand der Wissenschaft auf dem angegebenen Gebiet. Über die fundamentale Photosynthese in grünen Pflanzen ist noch wenig Sicheres bekannt. Die BAEYERSche Hypothese der primären Formaldehydbildung hat, so einleuchtend sie chemisch ist, physiologisch bis vor kurzem keine Bestätigung gefunden. Erst kürzlich haben USHER und PRIESTLEY diese Hypothese neu gestützt. Für die Annahme der Zuckerbildung über die Glycerose aus Formaldehyd fehlt die physiologische Bestätigung. Noch weniger Klarheit herrscht über den Aufbau der stickstoffhaltigen Verb. und besonders der grundlegenden Aminosäuren. Die verschiedenen Hypothesen über alle diese biochemischen Fragen werden kurz kritisch betrachtet. (J. Chem. Soc. London 89. 749—70. [30/3.\*] April. Vortrag zur Jahreshauptversaml. der Chemical Society.) POSNER.

**Jean Friedel**, *Über einen Fall eines der Assimilationsfähigkeit baren grünen Organes*. Der Fruchtknoten von *Ornithogalum arabicum* ist nicht fähig, zu assimilieren, obgleich er viel stärker gefärbt ist, als der Fruchtknoten von *Ornithogalum umbellatum*, dessen assimilatorische Kraft sehr entwickelt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1092—93. [14/5.\*].)  
RONA.

**B. Ewert**, *Zur Frage der Kupferwirkung auf die Pflanze*. Vf. wendet sich eingehend gegen die Kritik seiner früheren Arbeiten durch ADERHOLD (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 112; C. 1906. I. 1557), weist die Einwände ADERHOLDS gegen seine Versuchsanordnung zurück und hält seine Schlusfolgerungen voll aufrecht. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 199—204. 23/5. [24/4.] Proskau.)  
MACH.

**H. Fühner u. E. Neubauer**, *Quantitative Bestimmung der hämolytischen Wirkung einwertiger Alkohole*. Einwertige Alkohole machen bekanntlich Blut lackfarben. Bei Verwendung von Rinderblutkörperchen u. einer mittleren Temperatur von 19° ergab sich, daß jeder höhere Alkohol dreimal wirksamer ist als der unmittelbar vorhergehende, d. h. der Wirkungsgrad wächst in der homologen Reihe im Verhältnis 1 : 3 : 3<sup>2</sup> : 3<sup>3</sup> : . . . Dieselbe Gesetzmäßigkeit läßt sich auch in der Wrkg. auf

Seeigeleier und Kaulquappen feststellen. Die Alkohole mit verzweigter Kette verhalten sich anders. Es sind gröfsere Mengen von ihnen zur Hämolyse erforderlich als von den entsprechenden normalen. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 117—19. 19/5. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) ABERHALDEN.

Ivar Bang und J. Forssman, *Untersuchungen über die Hämolysinbildung*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in der vorläufigen Mitteilung (Centr.-Bl. f. Bakter u. Parasitenk. I. Abt. 40. 151; C. 1906. I. 481) angegeben. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 238—75. Juni. [23/2.] Lund.) RONA.

F. Kitagawa u. H. Thierfelder, *Notiz betreffend das Sphingosin*. Das Sphingosin (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 21 u. 44. 366; C. 1904. II. 1550; 1905. I. 1718) ist entgegen den früheren Angaben keine einheitliche Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 80. 19/5. [14/4.]) RONA.

L. Maquenne und Eug. Roux, *Neue Untersuchungen über die Verzuckerung durch Diastase*. Die Verss. zeigen, dafs die Rk., die als die geeignetste für die Saccharifikation der Stärke gefunden worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 124; C. 1906. I. 550) auch diejenige ist, die mit der Zeit die grösste Menge Maltose liefert. Die Verzuckerung findet nirgends eine Grenze, wie man angenommen hatte. Die Analyse der Vorgänge zeigt zwei gleichzeitige Wirkungen der Diastase, die eine ist rapid, die andere ist progressiv u. tritt allein in Erscheinung, wenn die erste erschöpft ist. Dies weist auf zwei in der rohen Stärke vorhandene Stoffe hin, die verschieden empfindlich auf die Wirkung der Diastase sind. Der mehr widerstandsfähige Teil entspricht dem *Amylopektin* der Vff., das durch die prolongierte Einw. des Malzes ebenfalls in Maltose verwandelt wird. Die neutrale Rk. ist entschieden ungünstig für die Konservierung der Diastase; daher kommt es, dafs die Saccharifikation im neutralen Medium, wenn sie auch anfangs manchmal stärker als in einem von der optimalen alkal. Rk. vor sich geht, schneller ihr Ende erreicht und nie das Maximum an Maltose liefert. Die anfangs aktivierende, dann hemmende Wrkg. auf die Produktion von Maltose bei steigendem Säurezusatz weist darauf hin, dafs die Diastase im Malz möglicherweise in einer Verb. mit basischen Stoffen vorhanden ist, mit denen sie eine Art Zymogen bildet, das teilweise dissoziiert, aber stabiler als die Diastase selbst ist. Die hemmende Wrkg. der S. ist auf die Zerstörung des aktivierten Enzyms zurückzuführen. — Während der Saccharifikation ändert sich die Rk., unbeachtet der anfänglichen, spontan, in dem Sinne dafs sie sich der Rk. des reinen Malzes annähert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1059—65. [14/5.\*]) RONA.

Ernst Laqueur, *Über das fettsplattende Ferment im Sekret des „kleinen Magens“*. Das von VOLHARD im Magen entdeckte fettsplattende Ferment (Z. f. klin. Med. 42. 414; C. 1901. I. 1296) wird beim Hunde mit dem Magensaft sezerniert. Seine Wrkg. wird durch die Galle kaum gesteigert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 281—84. Juni. Heidelberg. Pharmak. Inst. der Univ.) RONA.

E. G. Willcock, *Die Wirkung der Radiumstrahlen auf die Tyrosinase*. Die Radiumstrahlen haben keinen Einflufs auf die Tyrosinase. Dieser Nachweis wurde geführt, indem gleiche Volumina des Fermentextraktes in zwei Gefäfsen zur Beobachtung kamen, wovon das eine 2—4 Tage den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen von 50 mg Radiumbromid ausgesetzt wurde. Die andere Probe diente zur Kontrolle. Nach Verlauf der genannten Zeit wurde ein bestimmtes Volumen einer gesättigten Lsg. von Tyrosin in 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu jeder Probe zugefügt, dann wurde so lange mit

W. verdünnt, bis keine Färbung zu sehen war. Nun wurde die Pigmentbildung durch die Tyrosinase abgewartet. In einigen Fällen kamen zur Vermeidung der Einwirkung des Alkalis des Glases Quarzgefäße zur Verwendung. (Journ. of Physiology 34. 207—9. 1/5. Cambridge. Physiol. Lab.)  
ABDERHALDEN.

**Erh. v. Oefele**, *Der Gehalt des menschlichen Kotes an freier Cholalsäure*. Die aus der Galle stammende Cholalsäure ist ein Spaltungsprod. der Taurochol- und Glykocholsäure. Amorphe Cholalsäure ist in Ä. l., geht aber bei Behandlung mit W. u. A. in eine kristallisierte, unl. Form über. Darauf gründet Vf. eine indirekte Best. derselben. Er zieht Kot einmal mit unangesäuertem und sodann noch einmal mit angesäuertem Ä. aus und eine zweite Portion direkt mit angesäuertem Ä. Das aus größeren Parallelreihen um 4,4% höhere Resultat der ersten Best. entspricht dem Gehalt an Cholalsäure. An Cholesterin gebundene Cholalsäure wird unter Neutralfetten bestimmt. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 189—90. 30/5. [8/5.] Bad Neuenahr.)

DITTRICH.

**Orville Harry Brown und Don R. Joseph**, *Die Einflüsse der Injektion des Extraktes von Knochenmark des Schweines auf den Blutdruck von Hunden*. Vff. nehmen im Knochenmark Substanzen an, welche den Blutdruck erhöhen und erniedrigen. Die erstere Wirkung erhält man, wenn Knochenmark bei 45° mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. extrahiert wird. Das wirksame Prinzip ist in Glycerin nicht l. und nur teilweise l. in A., resp. es wird von diesen beiden Verb. teilweise zerstört. Die den Blutdruck senkende Substanz löst sich in 0,9%ig. NaCl-Lsg. bei 45° und ist auch in A. und Glycerin l. — Es scheint, daß zwei verschiedene Substanzen vorhanden sind, welche den Blutdruck steigern, während nur eine für die ihn erniedrigende Wrkg. anzunehmen ist. (Amer. Journ. of Physiology 16. 110—16. 1/5. Physiol. Depart. of the St. Louis Univ.)  
ABDERHALDEN.

**Doyon, A. Morel und N. Kareff**, *Regenerator von Fibrin und der relative Gehalt verschiedener Gefäßgebiete an dieser Substanz bei dem Hund nach der Defibrinierung*. Die Neubildung von Fibrin erfolgt sehr rasch. Wenige Stunden nach der fast totalen Defibrinierung des Tieres kann der Gehalt des Blutes an Fibrin den anfänglichen Gehalt übersteigen. In den ersten der Defibrinierung folgenden Stunden enthält das Blut der peripheren (femoral) Venen weniger Fibrin als das arterielle Blut; hingegen ist das Blut in den Lebervenen reicher daran als das arterielle Blut und das Blut der Pfortader. Diese Ergebnisse sprechen für den hepatogenen Ursprung des Fibrinogens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1161 bis 1163. [21/5.\*].)  
RONA.

**Friedrich Eschbaum**, *Notiz über Aloeharn*. Die Nitroprussidprobe zum Nachweis von denaturiertem Spiritus (Aceton) in pharmazeutischen Präparaten kann mit der Aloetinktur direkt nicht angestellt werden, weil diese Tinktur als die einzige von allen bisher geprüften alkoh. Fl. nach der Behandlung mit Bleiessig, Bleiacetat, Tierkohle etc. auch bei Abwesenheit von denaturiertem Spiritus durch Nitroprussidnatrium u. Natronlauge gelb, auf weiteren Zusatz von Essigsäure stark rot gefärbt wird. Vgl. hierzu Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 353; C. 1906. I. 262. Eine Mischung von Aloe mit W., eine wss. Lsg. von Aloeextrakt oder Aloin rufen die gleiche Nitroprussidrk. hervor. Ebenso verhielt sich in einem Fall Harn nach der Darreichung von Aloe, u. zwar nach Ablauf von 15 Stdn., während der Harn 7—8 Stdn. nach der Darreichung des Medikaments ein negatives Resultat lieferte. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 193. [16/5.] Berlin.)  
DÜSTERBEHN.

**Franz Kisch**, *Über den postmortalen Glykogenschwund in den Muskeln und*

seine Abhängigkeit von physiologischen Bedingungen. Auch der postmortale Glykogenschwund in den Muskeln ist auf die Tätigkeit eines diastatischen Ferments zu beziehen. Die absol. Gröfse des postmortalen Glykogenschwunds zeigte bei den verschiedenen Individuen derselben Art grofse Schwankungen, so betrug bei Ggw. eines Glykogenüberschusses bei 15—18° die von 100 g Skelettmuskeln pro Stunde verzuckerte Glykogenmenge in den Verss. bei Hunden 0,03—0,18 g, bei Kaninchen 0,02—0,17 g, bei Hühnern 0,21 g. Das diastatische Vermögen des Herzens erwies sich 4—5 mal gröfser als dasjenige der Skelettmuskulatur. Bezüglich der Faktoren für die Schwankungen des diastatischen Vermögens der Muskeln siehe Original. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 210—37. Juni. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Arthur R. Mandel und Graham Lusk, *Die Rolle der Milchsäure im intermediären Stoffwechsel*. Vff. weisen darauf hin, daß die Milchsäure aus dem Blut und dem Urin von phosphorvergifteten Tieren verschwindet, wenn zugleich durch Phloridzin eine Glucosurie herbeigeführt wird. Sie sind der Ansicht, daß einesteils beim Abbau des Eiweisses Milchsäure sich bilden kann, u. anderenteils diese wieder zu Zucker aufgebaut wird. Aus Milchsäure kann sich Traubenzucker, aus diesem Glykogen bilden, umgekehrt bildet sich aus Glykogen Traubenzucker u. aus diesem Milchsäure. (Amer. Journ. of Physiology 16. 129—46. 1/5. Physiol. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital Medical College.)

ABDERHALDEN.

S. Baglioni, *Zur Kenntnis des N-Stoffwechsels der Fische. (Die Bedeutung des Harnstoffes bei Selachiern.)* Der Harnstoff bildet bei den Selachiern einen konstanten Bestandteil des Blutes. Seine Menge fällt auch im Hunger nicht unter eine bestimmte Gröfse. — Der N-Umsatz für 1 kg Selachier beträgt ungefähr 0,022 g N. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 105—8. 19/5. Neapel. Physiol.-chem. Abteil. der zoolog. Station.)

ABDERHALDEN.

C. Lehmann, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper. (Nach Untersuchungen von F. Rosenfeld.)* Die Verss. ergaben, daß die Bedingungen, unter welchen Amide dem Futter beigegeben werden, von großem Einfluß auf den N-Stoffwechsel sind. Durch eine Verlangsamung ihrer Lag. im Speisebrei kann der N-Bestandteil des Körpers besser erhalten und eventuell vermehrt werden. — Alle bisherigen Fütterungsverss. mit Asparagin, bei denen das Amid direkt dem Futter zugesetzt wurde und sofort in Lsg. übergehen konnte, haben für diesen Stoff zu ungünstigen Resultaten geführt, da das Asparagin bei seinem natürlichen V. in den Futtermitteln in Zellen eingeschlossen oder in einem größeren Futtervolumen verteilt der Resorption nur viel langsamer unterliegen kann, resp. vollständiger durch Bakterientätigkeit in kompliziertere N-haltige Verbb. übergeführt wird. (PFLÜGERS Arch. 112. 339—51. 29/5. Berlin. Zootechn. Inst. d. Kgl. landw. Hochschule.)

RONA.

Walter L. Halle, *Über die Bildung des Adrenalins im Organismus. Vorläufige Mitteilung.* Als mögliche Ausgangssubstanzen kommen nach Vf. in erster Linie das Tyrosin und Phenylalanin in Betracht. Wurde frischer Ochsen-, bezw. Schweinenebennierenbrei (300 g) mit 1 g Tyrosin versetzt, so konnte in zwei von vier Fällen (nach 6 Tagen bei 37°) eine Vermehrung des Adrenalins (mit Tyrosin 0,2436 und 0,1345 g, ohne Tyrosin, bezw. 0,2138 und 0,1012 g Adrenalin) gefunden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 276—80. Juni. Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

Salomon Lieben, *Über die Wirkung von Extrakten chromaffinen Gewebes*

(Adrenalin) auf die Pigmentzellen. Intravenöse Injektion von Adrenalin, sowie das Betupfen von Hautstücken oder anderen Organen mit demselben ruft innerhalb von 10 Min. eine Ballung der Pigmentzellen des Frosches hervor. Sie löst sich nach 20—30 Min. wieder. Denselben Effekt hat auch eine Injektion in den Rücken- oder Bauchlymphsack oder in die Peritonealhöhle. Die Wrkg. des Adrenalins auf die Pigmentzellen ist eine direkte. Nach Adrenalininjektion wird ein dunkler Frosch innerhalb von 10 Min. hell und dann wieder allmählich dunkel. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 108—17. 19/5. Prag. Physiol. Inst. d. deutschen Univ.) **ABDERHALDEN.**

**H. H. Dale**, *Physiologische Wirkungen des Ergotins*. Die physiologischen Wrkgg. des Ergotins (Kornutin u. Sphacelotoxin) zerfallen in zwei Gruppen: Einmal in die stimulierende Wrkg. auf die Organe mit glatter Muskulatur (Kontraktion der Arterien, des Uterus und des Sphincter der Iris) und dann in die lähmende derjenigen motorischen Elemente, welche mit dem Sympathicus in Verb. stehen und durch Adrenalin stimuliert werden. Es ist wahrscheinlich, daß diesen beiden Wrkgg. zwei verschiedene Stoffe des Ergotins entsprechen. (Journ. of Physiology 34. 163—206. 31/5. Herne Hill. WELLCOME Physiol. Research Lab.) **ABDERH.**

**Z. Gatin-Gruzewska**, *Wirkung des Adrenalins auf den Gehalt des Muskels an Glykogen*. Injiziert man nach eintägigem Hungern einem Kaninchen pro kg 1 mg Adrenalin (in einer Lsg., die im ccm 0,0005 g Adrenalin enthält) intraperitoneal, so findet man 36—40 Stunden nach der Injektion weder in der Leber, noch in den Muskeln Glykogen. Um das Tier glykogenfrei zu bekommen, eignet sich das Adrenalin besser als Anwendung von Hunger oder von Strychnin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1165—67. [21/5.\*].) **RONA.**

**Th. Bokorny**, *Über die quantitative Giftwirkung der Carbonsäure, verglichen mit der anderer Gifte*. (Vergl. PFLÜGERS Arch. 110. 174; C. 1906. I. 61.) Die letale Dosis Carbonsäure (1%ig. Lsg.) für 10 g frische Hefe (von 30% Trockensubstanz) liegt zwischen 0,05 und 0,1 g; für dasselbe Objekt lag die letale Dosis für Formaldehyd (0,2%ig. Lsg.) zwischen 0,02 und 0,04 g; für o-Oxybenzaldehyd (0,5%ig. Lsg.) bei 0,5 g; für Essigsäure (1- und 0,5%ig. Lsg.) zwischen 0,2 u. 0,4 g. (Chem.-Ztg. 30. 554—56. 6/6.) **RONA.**

**Otto Weifs**, *Über das Schicksal des Kohlenoxyds im Tierkörper. Versuche von Franz Wachholtz und Franz Worgitzki*. Wie die Verss. zeigen, besitzen Mehlwürmer in hohem Grade die Fähigkeit, aus einer kohlenoxydhaltigen Atmosphäre das Kohlenoxyd zum Verschwinden zu bringen. Bei Mäusen, Kaninchen, Tauben und Regenwürmern hat sich mit der angewandten Methodik (cf. Original) diese Fähigkeit nicht nachweisen lassen. (PFLÜGERS Arch. 112. 361—97. 29/5. Königsberg i. Pr. Physiol. Inst. der Univ.) **RONA.**

**Lafayette B. Mendel** u. **Dudley F. Sicher**, *Die Ausscheidungswege anorganischer Verbindungen. II. Die Ausscheidung des Bariums*. Barium wird im wesentlichen durch den Darm ausgeschieden, nur ein kleiner Teil verläßt den Organismus durch die Nieren. Die Ausscheidung des Bariums ist eine langsame. (Amer. Journ. of Physiology 16. 147—51. 1/5. Sheffield. Lab. of Physiol. Chem. Yale-Univ.) **ABDERHALDEN.**

**Lafayette B. Mendel** und **Oliver E. Closson**, *Die Ausscheidungswege anorganischer Verbindungen. III. Die Ausscheidung des Rubidiums*. Rubidium wird hauptsächlich durch die Nieren ausgeschieden. (Amer. Journ. of Physiology. 16. 152—59. 1/5. Sheffield. Lab. of Physiol. Chem. Yale-Univ.) **ABDERHALDEN.**

**W. Völtz**, *Über das Verhalten einiger Amidsubstanzen allein und im Gemisch im Stoffwechsel der Karnivoren.* Als die Hauptergebnisse der Unterss. sind die folgenden hervorzuheben. Amidsubstanzen verschiedener chemischer Konstitution zeigen hinsichtlich der N- u. Kalorienbilanz auch im Tierkörper ein verschiedenes Verhalten. Die intraradikal, also fester gebundene  $\text{NH}_2$ -Gruppe (Glykokoll) wirkt weniger auf die Erhöhung des N-Umsatzes der Karnivoren als die chemisch leicht abspaltbare  $\text{NH}_2$ -Gruppe im Carboxyl. Dieselbe N-Menge wird vom Tierkörper in Form eines Amidgemisches erheblich besser verwertet als in Form eines einzelnen Amidstoffes. Hieraus folgt, daß bei der Bewertung der Amidstoffe in ihrer Gesamtheit, wie sie in den Futtermitteln angetroffen werden, als Maßstab nicht diejenigen Resultate dienen dürfen, die in Fütterungsverss. mit einer einzelnen Amidsubstanz erzielt worden sind. (PFLUGERS Arch. 112. 413—38. 29/5. Berlin. Zootechn. Inst. der kgl. landw. Hochschule.) RONA.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

**A. Bach**, *Einfluss der Peroxydase auf die alkoholische Gärung.* Durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd wird Zucker unter den bisher untersuchten Verhältnissen nicht angegriffen. Um möglicherweise einen Aufschluß für den Verlauf der Zuckeroxydation im Organismus zu erhalten, liefs der Vf. auf Zucker gleichzeitig ein zuckerspaltendes Enzym u. das System Peroxydase-Hydroperoxyd einwirken. Es wurde eine Rohrzuckerlag. der Einw. von aktiver Peroxydase, Hydroperoxyd u. Zymin (BUCHNERSche Acetondauerhefe), ferner der von gekochter Peroxydase, Hydroperoxyd und Zymin, sowie der von Hydroperoxyd und Zymin, und der von Zymin allein unterworfen. Aus dem Vergleich der erhaltenen Sauerstoff- u. Kohlensäuremengen ergab sich, daß sämtliches Hydroperoxyd durch die Hefekatalase unter O-Entw. zersetzt wird, daß aktive Peroxydase die alkoh. Gärung stark hemmt, während Hydroperoxyd die Gärung nicht beeinflusst, und daß Hydroperoxyd und Peroxydase auf den Säuregrad der vergorenen Fl. keinen Einfluss ausüben. — Vergleichende Unterss. über den Einfluss der Peroxydase auf die zellfreie alkoh. Gärung zeigten, daß die gärungshemmende Wrkg. der Peroxydase mit den einzelnen Peroxydase- und Zyminpräparaten zwar variiert, aber niemals ausbleibt. — Durch aktive Peroxydase wird die Fähigkeit des Zymins, O aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  freizumachen, herabgedrückt. Ein Zusammenhang zwischen der Wrkg. der Peroxydase auf die Katalase und der auf das zuckerspaltende Enzym der Hefe besteht nicht. Das Ausbleiben der Oxydation des Zuckers bei gleichzeitiger Einw. von Zymin u. Peroxydase-Hydroperoxyd auf diesen ist nicht auf die Anwesenheit von Katalase im Zymin, sondern auf die Nichtoxydierbarkeit des Zuckers durch Peroxydase-Hydroperoxyd zurückzuführen, da auch bei Ggw. von Zymin die bekannten Färbungsrrk. auftreten, die durch Peroxydase in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergerufen werden. — Peroxydase wird durch große Mengen Katalase in seiner Wirkungsweise nicht beeinflusst (vgl. zweitfolg. Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1664—68. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

**A. Bach**, *Über das Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkoholischen Gärung.* (Vgl. vorsteh. Referat.) Für die Zerstörung der Katalase bei der Zymingärung des Zuckers kommen zwei Vorgänge in Betracht: die schädigende Wrkg. der Gärungsprodd. (A., SS.) auf Katalase und die Autolyse der Hefesubstanz. Der Vf. bat durch parallele Gärungs- u. Autolyseverss. — erstere wurden mit Zymin u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Zuckerlag., letztere in W. ausgeführt — festgestellt, daß der Katalasegehalt des Zymins bei der Autolyse langsam und regelmäfsig abnimmt, bei der alkoh. Gärung die Zerstörung der Katalase stark beschleunigt wird und in beiden Fällen

mit der Verdünnung des Zymins zunimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1669—70. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

**A. Bach**, *Einfluss der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase*. Der von dem Vf. (s. zweitvorhergehendes Ref.) beobachtete hemmende Einfluss aktiver Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase bei der Zymingärung des Zuckers steht in Widerspruch mit der von BACH u. CHODAT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1756; C. **1903**. II. 253) gemachten Beobachtung, dass Peroxydase auf die Zers. des  $H_2O_2$  durch die Katalase ohne Einfluss ist. Vf. hat daher nochmals die Einw. von Peroxydase auf pflanzliche (Zymin) und tierische Katalase (aus Ochsenleber) bei längerer Versuchsdauer u. höherer Temperatur ( $30^\circ$ ) untersucht. — Hefekatalase wird durch längere Berührung mit aktiver Peroxydase bei  $30^\circ$  nicht gelähmt. — Bei den Verss. mit tierischer Katalase bewirkte die Anwesenheit aktiver Peroxydase eine starke Zunahme der Katalasewirkung. — Die Verss. bestätigen die früheren Beobachtungen; immerhin wird die Zerstörung der Hefekatalase bei der Zymingärung des Zuckers durch die Anwesenheit aktiver Peroxydase beträchtlich beschleunigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1670—72. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

**E. Pantanelli**, *Einfluss der Kolloide auf die Sekretion und die Tätigkeit der Invertasen*. Unterss. an Hefe, *Mucor* (stolonifer und *Mucedo*), *Phycomyces nitens* ergaben, dass kolloidale Körper, wie Gelatine,  $Si(OH)_4$ , arab. Gummi, Pepton, sowohl die Sekretion, als die Wirksamkeit der Invertasen hemmen. Die Viskosität ist nicht der Hauptfaktor bei dieser Beeinflussung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 377—85. [1/4.\*] Roma. R. Istit. Botanico.) ROMA.

**Heinrich Zikes**, *Über Anomalushefen und eine neue Art derselben (Willia Wichmanni)*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 97—111. — C. **1906**. I. 1179. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind.) PROSKAUER.

**Hans H. Pringsheim**, *Über die sogenannte „Bios-Frage“ und die Gewöhnung der Hefe an gezuckerte Mineralsalznährlösungen*. Vf. gibt folgende Erklärung für das Verhalten der Hefe auf den nach WILDIERS' „Bios“ enthaltenden Nährlgg.: In Lsgg., die organisch gebundene Nährstoffe enthalten, genügt eine Zelle zur Vermehrung, für Nährlgg. jedoch, die Nährstoffe, mit Ausnahme des Zuckers, nur in mineralischer Bindung enthalten, bedarf es mehrerer oder im Vergleich zu einer vieler Zellen. Der Einfluss dieser Bindung wird vor allem beim N, außerdem noch beim Phosphor und Schwefel hervortreten. Vf. erläutert diese These durch die Bindungsverschiedenheit des N. Die Hefe verwendet die Nährstoffe zum Aufbau ihrer Leibessubstanz. Ist N, Phosphor und Schwefel in Form von Eiweißabbau-prodd., wie Peptonen, vorhanden, dann bedarf sie zum Aufbau ihres Eiweißes einer geringeren Menge Energie, als wenn sie  $NH_3$ -N, den Phosphor und Schwefel mineralischer Salze zum Eiweiß erheben muss. Bei größerer Impfgabe kann die Hefe auch mineralische Nährstoffe zum Eiweißaufbau verwenden; bei geringerer Impfgabe gewöhnt sich die Hefe an die Verarbeitung mineralischer Nährstoffe. Gibt WILDIERS eine geringe Menge einer Hefeabkochung zu einer Nährlgg. mit geringer Impfgabe, dann versorgt er die wenigen Zellen mit den nötigen Mengen organisch gebundener Nährstoffe, die bei größerer Impfgabe die absterbenden Zellen überlebenden geliefert hätten. So erklärt sich auch die Beobachtung, dass zur Hervorrufung des Wachstums es einer geringeren Menge der in Würze vorgezüchteten, als der Prefshefe bedurfte; denn letztere, besonders die nach dem Lüftungsverf. gewonnene, ist sehr arm an N, ja enthält manchmal nur 3%, während in anorganischen, N-reichen Lsgg. gewachsene Hefe weit mehr, bis zu 15%, enthalten kann.

Vf. teilt die Verss. mit, auf die er die vorstehende Theorie stützt, und die die WILDIERSsche und Anderer Beobachtungen erklären. Damit wird die Bioshypothese zu nichte gemacht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 111—19. Göttingen. Landw. bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**Alexander Kossowicz**, *Über den Einfluss von Mycoderma auf die Vermehrung und Gärung der Hefen*. I. Mitteilung. Gelegentlich der Nachprüfung der Verss. WILDIERS' über das „Bios“ (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 6. 106. 731; C. 1903. II. 475. 1286) liefs sich feststellen, das Schimmelpilze (Penicillium) im Stande sind, die Gärung kleiner Hefenmengen in mineralischen Nährlsgg., in denen unter sonst gleichen Bedingungen keine äußerlich verfolgbare Gärung (CO<sub>2</sub>-Entw.) auftritt, zu begünstigen, das sie also nach WILDIERS Bios zu erzeugen befähigt sind. LAFAR zog die Beimischung von Mycodermazellen zur Erklärung der verschiedenen Versuchsergebnisse über die Biosbildung heran, wobei auch auf die von WINOGRADSKI an einer Mycodermaart, vom Vf. an einem von LAFAR isolierten, Essigsäure bildenden Sprosspilz gemachten Feststellungen hingewiesen werden konnte, derzufolge Mycoderma, bezw. der hautbildende Sprosspilz in mineralischer Nährlsg. sich kräftig vermehrt. Den noch ausständigen Beweis für diese LAFARSche Anschauung geben die vorliegenden Verss. mit Saccharomyces ellipsoideus I HANSEN, cerevisiae I HANSEN und dem LAFARSchen Essigsäuresprosspilz. Die Nährlsg. bestand bei den Verss. mit Sacch. und Mycoderma aus einer Lsg. von je 1 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub>, 40 g Handelsraffinade und Spuren von Calciumphosphat im l. destillierten W. Es genügen schon wenige Mycodermazellen, die einer kleinen Hefenmenge beigemischt werden, und die für sich allein nur eine sehr geringe Vermehrung und gar keine äußerlich sichtbare Gärung (CO<sub>2</sub>-Entw.) aufweisen, die Vermehrung der Hefe auf mehr als das 1000-fache zu steigern und die Hefe zu kräftiger Gärung mit Gasentw. zu veranlassen. Die Prefshefe und die Weinhefe sind fast immer, die Satzhefen der Brauereien häufig mit Mycodermen verunreinigt. Man wird also kaum fehlgehen, wenn man das Gelingen der PASTEURSchen Verss., in mineralischen Nährlsgg. mit NH<sub>4</sub>-Salzen als alleiniger N-Quelle kräftige Gärung zu erzielen, auf die Ggw. von geringen Verunreinigungen der verwendeten Hefen mit Mycoderma, bezw. Sprosspilzen, die den NH<sub>4</sub>-N direkt ohne Unterstützung anderer Substanzen verarbeiten können, zurückführt. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 688—92. Mai. Wien. Lab. f. Gärungsphysiol. u. Bakter. K. K. techn. Hochsch.) PROSKAUER.

**Viktor K. Russ**, *Einiges über den Einfluss der Röntgenstrahlen auf Mikroorganismen*. Die Zeit der Bestrahlung schwankte täglich zwischen 1/2—2 Stdn. u. erstreckte sich auf mehrere Tage; benutzt wurden Kulturen von verschiedenen pathogenen Bakterienarten auf fl. und festen Nährmedien. Die Nährböden wurden durch die Röntgenstrahlen in keiner Weise derart verändert, das irgend welche Differenzen in Morphologie und Biologie der Bakterien zum Ausdruck kamen. Durch die Bestrahlung, auch bei Anwendung der verschiedensten Methoden, wurden die Mikroorganismen nicht geschädigt. Selbst Keime von sehr geringer Resistenz gegen äußere Einflüsse ertrugen anstandslos eine auch länger währende Exposition. (Arch. f. Hyg. 56. 341—60. Wien. Bakter. Lab. d. K. u. K. Militär-sanitätskomitees.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Max Rubner**, *Untersuchungen über die Erwärmung poröser Objekte durch gesättigte Wasserdämpfe bei künstlich erniedrigter Siedetemperatur*. Nach einer allgemeinen Erörterung über Dampfdesinfektion zeigt Vf., das die Erwärmung von

Objekten nicht nur nicht im Vakuum langsamer, sondern geradezu sogar schneller verläuft, woran die Reinheit des Dampfes im allgemeinen und die hygroscopischen Eigenschaften der Stoffe im speziellen beteiligt sind. Es empfiehlt sich, die gesättigten Dämpfe des partiellen Vakuums auch zur Desinfektion heranzuziehen, denn sie genügen für die vegetative Form vieler Organismen zweifellos an Tötungskraft, und die Durchdringungszeit der Objekte läßt nichts zu wünschen übrig. (Arch. f. Hyg. 56. 209—40. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Max Rubner**, *Die wissenschaftlichen Grundlagen einer Desinfektion durch vereinigte Wirkung gesättigter Wasserdämpfe und flüchtiger Desinfektionsmittel bei künstlich erniedrigtem Luftdruck*. Vf. erörtert an der Hand von Verss., die unter seiner Leitung von E. MAYER angestellt waren, den Gedanken, gesättigte Dämpfe von niedriger Temperatur (65—75°) durch die Beimischung von Carbonsäure oder  $\text{CH}_2\text{O}$  für die Desinfektion zu verwenden. Aus den Verss. über die Beziehungen zwischen Konzentration der verdampfenden Lsg. und ihres Dest. bei gewöhnlichem Druck, Verss., die mit  $\text{CH}_2\text{O}$ , Carbonsäure,  $\text{SO}_2$  ausgeführt wurden, ist zu ersehen, daß man bei Anwendung der Desinfektionsmittel nicht beliebige Temperaturen anwenden kann, sondern bei einigen mit Varianten des Kp. von erheblicher Größe wird rechnen müssen. Die Dämpfe können sehr reich an wirksamer Substanz sein, dagegen bedürfen die gasförmigen Desinfektionsmittel, um einen gleichmäßigen Desinfektionsstrom zu geben, sehr sorgfältiger Überwachung. Schliesslich werden noch die Resultate bei künstlicher Erniedrigung des Kp. und beim Durchblasen von Wasserdampf durch die Lsgg. von Desinfektionsmitteln mitgeteilt. (Arch. f. Hyg. 56. 241—79. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Bodo Schmidt**, *Untersuchungen über den bakterientötenden und gärungshemmenden Einfluss des haltbaren 3% chemisch-reinen, Merckschen Wasserstoffsperoxyds, unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Mundspülwasser*. Durch Spülen der Mundhöhle wurde sowohl durch die 3%ige, wie durch 1%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. (Perhydrol MERCK) die Keimzahl bedeutend herabgesetzt. Bei Reinkulturverss. wurden durch die 1%ige Lsg. verschiedene Arten von Bakterien in stark konz. Aufschwemmungen in physiologischer NaCl-Lsg. schon nach 1—3 Minuten in der Zahl stark verringert und nach 5—10 Minuten völlig vernichtet. Von Weinhefe und Rosahefe waren allerdings nach 25 Min., und von einem virulenten Staphylococcus pyogenes aureus nach 1 Stde. eine Anzahl Keime noch nicht vernichtet. Bei den gleichen Verss. mit der 2%ig. Lsg. erfolgte schon nach  $\frac{1}{2}$  Min. eine Verringerung und nach 3—10 Min. völlige Abtötung der Bakterien. Rosahefe u. der Staphylococcus wurden erst nach 15 Min. vernichtet, Weinhefe noch nicht nach 20 Min. Die 3%ige Lsg. verminderte die Mehrzahl der Bakterien schon nach  $\frac{1}{2}$ —5 Min., während Weinhefe noch mit einigen Exemplaren nach 10 Min. widerstand. Der virulente Staphylococcus wurde durch die 3%ige Lsg. auch in Bouillonkulturen abgetötet. In den Mund genommene Reinkulturen des Bac. acidi lactici wurden durch Spülen mit 1- u. 3%ig. Lsgg. schon nach 3—5 Min. zum großen Teil getötet. Endlich wirkte das Präparat in noch viel geringeren Konzentrationen entwicklungs- und gärungshemmend, wie Reinkulturverss. mit Weinhefe u. Bac. acidi lactici u. Verss. mit einem Brotspeichelgemisch im Munde u. im Reagensglase gezeigt haben. (Hygien. Rdsch. 16. 517—28. 15/5. Halle a/S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**K. Helle**, *Über den Einfluss der Milchkontrolle auf die Beschaffenheit der Milch in Graz*. Vf. zeigt, wie unter dem Einflusse der Kontrolle sich die Milch in Graz verbessert hat. U. a. betrug der Fettgehalt der Milch aus kleineren Geschäften im Jahre 1905 zwischen 2,8—4,5%, im Mittel 3,54%, wogegen er 1898: von 1—3,5%, X. 2. 10

im Mittel 2,6%, 1901: 1,2—4,1%, im Mittel 2,9% betrug. Er betont, daß sich diese Kontrolle nicht nur auf die vorgenommenen Fälschungen, sondern auch auf den Transport, die Beschaffenheit der Transportgefäße etc. zu erstrecken hat. (Arch. f. Hyg. 56. 205—7. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSK.

**M. Kaiser**, *Über die Häufigkeit des Streptokokkenbefundes in der Milch*. Unter den Milchproben von Graz und dessen Umgebung, die in der Zeit vom 22/11. 1904 bis 27/4. 1905 entnommen waren, fand Vf. in 76,6% Streptokokken durch das kulturelle Verf. Damit sind die Angaben PETRUSCHKYS über das häufige V. von Streptokokken in der Milch vollauf bestätigt. (Arch. f. Hyg. 56. 1—89. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. der staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

**Paul Th. Müller**, *Über die Streptokokken in der Milch*. Vf. untersuchte die in der Milch vorhandenen Streptokokken (vgl. vorsteh. Ref.) darauf, ob sie sich von den bei pathologischen Prozessen vorkommenden durch die neueren biologischen Differenzierungsmethoden, speziell die Agglutinationsrk. u. die hämolytische Wirksamkeit, als verschieden erweisen. Es wurde festgestellt, daß zweifellos unter den Milchstreptokokken solche vorhanden sind, welche den pathogenen Arten, mit denen die zur Prüfung dienenden Immunsera bereitet waren, sehr nahe stehen. Die hier beschriebenen 3 hochagglutinierten Stämme von Milchstreptokokken waren die einzigen, die Hämolyse produzierten; es bestand daher noch in einer zweiten wichtigen Eigenschaft volle Identität mit den hochvirulenten pathogenen Stämmen. Zusammen mit den Befunden PETRUSCHKYS beweisen diese Verss., daß wirklich in der Milch pathogene Streptokokken vorkommen. (Arch. f. Hyg. 56. 90—107. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. der staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

**Paul Th. Müller**, *Die Reduktionsprobe, ein Mittel zur Beurteilung des Frischzustandes der Milch*. In ähnlicher Weise wie SMIDT (Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; vgl. auch: E. SELIGMANN, Z. f. Hyg. 52. 161; C. 1906. I. 772) ging auch Vf. bei seinen Unterss. vor. Je 2 ccm keimarmes oder steriles Leitungswasser wurden mit 2 ccm der zu prüfenden Milch vermischt, und aus dieser Mischung wurden dann verschiedene Verdünnungen bis 1:8 hergestellt. In jedes Röhrchen kamen 0,2 ccm Methylblauslg., die durch 100-fache Verdünnung der von NEISSER u. WECHSBERG (Münch. med. Wchschr. 48. Nr. 37) für die Bioskopie empfohlenen alkoh. Stammslg. hergestellt war. Der Luftabschluß wurde durch eine 2 cm hohe Schicht von Paraffinöl herbeigeführt. Die Proben, die in Reagensgläsern enthalten waren, wurden bei 37° gehalten u. von Zeit zu Zeit beobachtet.

Frisch gemolkene, in reinlicher Weise gewonnene Milch besaß eine Reduktionszeit von 10, 12 und noch mehr Stunden, Milch, welche zu kalter Jahreszeit in der Frühe von Milchbauern ins Haus gestellt wurde, eine solche von 6 $\frac{1}{4}$ —9 Stunden; diejenige, welche zu kalter Jahreszeit im Laufe des Vormittags vom Greifslor geholt wurde, reduzierte nach 5—6 Stdn., bei warmer Witterung schon nach 1—2 $\frac{3}{4}$  Stdn. Nachmittags vom Greifslor geholte Milch reduzierte in der kalten Jahreszeit nach  $\frac{3}{4}$ —3 Stdn. und in der warmen nach 20 Minuten bis 1 Stde. Bei höherer Temperatur aufbewahrte Milch zeigte eine raschere Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit als gekühlte Milch. Geronnene Milch entfärbt Methylblau schon nach wenigen Minuten; beim längeren Stehen nimmt jedoch deren Reduktionsgeschwindigkeit allmählich wieder ab. Am Ende der Inkubationsperiode (SOXHLET) beträgt die Reduktionszeit ungefähr 1 Stunde. Zusatz geringer Mengen sauer gewordener Milch zu frischer hat eine bedeutende Abkürzung der Reduktionszeit zur Folge, ebenso derjenige geringer Mengen Kuhkot oder Stallmist zu reinlich gemolkener Milch. Die gleiche Wrkg. hat Passage der Milch durch mehrere Milcheimer.

Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu saurer Milch bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk. ist ohne Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit oder vermehrt sie sogar etwas. Wenn man  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu keimarmer Milch hinzufügt, so kann dadurch eine Hemmung der Reduktionsvorgänge bedingt oder die Reduktionszeit beträchtlich erhöht werden. Ist jedoch durch Säureproduktion die Rk. solcher Milch neutral geworden, so geht auch die Reduktion ungehindert vor sich. Die Reduktionsprobe gibt somit auch bei mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzter Milch zuverlässige Resultate, wenn darauf geachtet wird, dass dieselbe nur dann angestellt werden darf, wenn es sich um Milch von saurer oder neutraler (amphoterer), nicht aber von alkal. Rk. handelt. Zusatz von Antiseptics, wie Borsäure, Salicylsäure,  $\text{CH}_3\text{O}$ , hemmt oder vernichtet die Reduktionskraft der Milch. Milch, die 15–30 Minuten lang auf  $100^\circ$  erhitzt wurde, zeigt nur sehr geringe Reduktionsgeschwindigkeit, die jedoch bei längerer Aufbewahrung, besonders bei höherer Temperatur ( $37$  u.  $32^\circ$ ) allmählich wieder ganz beträchtlich ansteigt.

Am Schlusse gibt Vf. an, wie man die Reduktionsprobe im Haushalte verwenden kann. (Arch. f. Hyg. 56. 108–204. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. d. staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.)  
PROSKAUER.

**A. Hamm**, *Über die sogenannte Bräune des Rotweins.* Zur Unters. eingesandter Rotwein war befallen von der sogenannten „Bräune“; diese wird bekanntlich durch ein im gebräunten Weine reichlich vorhandenes oxydierendes Ferment ausgelöst. Die Vermutung, dass diese *Önoxydase* von Mikroorganismen abgeschieden werde, hat sich nicht bestätigt. Es konnten zwar aus dem Bodensatze des erkrankten Weines vier Bacillenarten herausgezüchtet werden, die alle in einem bis zu  $15\%$  A. enthaltenden Kulturmedium noch Wachstum zeigten, aber die mannigfachen Verss., mit ihnen bei gesundem Wein die typischen Krankheitserscheinungen hervorzurufen, schlugen durchaus fehl. Dagegen sprach die Geschichte des hier untersuchten kranken Weins dafür, dass die *Botrytis cinerea* bei der Bildung der *Önoxydase* eine ausschlaggebende Rolle spiele; in prophylaktischer Hinsicht muss auf die Ausmerzung schimmlicher Trauben unbedingt Gewicht gelegt werden. — Die Bräune des Rotweins lässt sich durch Pasteurisieren und Behandeln des Weins mit  $\text{SO}_2$  erfolgreich bekämpfen. (Arch. f. Hyg. 56. 380–91. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol.)  
PROSKAUER.

**Fr. Kutscher**, *Über Liebigs Fleischextrakt.* (Mitteilung II.) In Forts. seiner Unterss. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 528–37; C. 1906. I. 152 u. Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 504–8; C. 1905. II. 1549) LIEBIGS Fleischextrakt in seine Einzelbestandteile zu zerlegen, fand Vf., dass die Zus. derselben keine gleichmäßige ist. An Stelle des Neosins erhielt er Basen, welche durch ihre sl. Goldsalze abgeschieden wurden. Zunächst fand er Neurin u. in einer späteren Fraktion das Cholin, welche beide durch Analyse, ersteres außerdem durch Tierversuch identifiziert werden.

Im Anschluss daran, gibt er das Verhalten des Oblitins, Novains und des Ignotins zu den verschiedenen Alkaloidreagenzien an:

I. Oblitinchlorid, lange, glänzende, durchsichtige, hygroskopische Nadeln, gibt weder mit Pikrinsäure, noch mit Kaliumkadmiumjodid noch mit Kaliummerkurijodid eine Rk.; durch Kaliumwismutjodid scheiden sich allmählich glänzende, zinnoberrote Nadeln ab, swl. in k. W., durch h. W. zersetzlich; Platinchlorid gibt in alkoh. Lsg. ein in k. W. sl., in h. W. ll., in A. unl. Platinat; Goldchlorid gibt in  $30\%$  ig. Lsg. Fällung in k. W. sl., in h. W. ll., beim Erkalten hellgelbe, glänzende Blätter, welche in A. l. sind.

H. Novainchlorid gibt mit Pikrinsäure oder mit Kaliumkadmiumjodid keine Rk.; mit Kaliummerkurijodid weisse Fällung, l. im Überschuss; Kaliumwismutjodid

gibt die gleiche Rk. wie mit Oblitinchlorid. Platinchlorid fällt in alkoh. Lsg. amorphes Platinat, sll. in k. und h. W.; Goldchlorid in 30%ig. Lsg. gibt in konz. Lsg. ein Öl, welches bald kristallisiert.

III. Ignotin, mit Salzsäure schwach angewärmt, gibt nur mit Kaliumwismutjodid bei vorsichtigem Zusatz eine Trübung, aus welcher sich allmählich granatrote Platten abscheiden; Überschufs des Reagens löst die Trübung wieder. Die anderen Reagenzien geben keine Rk.

Verss., das Ignotin als Harnstoff oder Imidoharnstoffderivat zu charakterisieren, gaben nur ein negatives Resultat. Physiologisch wirkte Ignotin nicht, Oblitin und Novain rufen bei Mäusen und Katzen eigenartige Krankheitserscheinungen hervor. Im Harn u. Kot der Katze wurde Novain als Spaltungsprod. des Oblitins gefunden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 582—84. 15/5. Marburg. Phys. Inst.) DITTRICH.

B. Racine, *Zwiebackextrakt*. In Sanitäts-Kinder-Nährzwiebackextrakt wurde Seife gefunden, und in der Gerichtsverhandlung stellte es sich heraus, daß Zusätze von Seife bei der Zwiebackfabrikation am Niederrhein u. in Holland üblich seien, um eine Nachgärung des Zwiebackteiges im Ofen zu verhüten und damit ein besseres Ausfüllen der Form zu erzielen. Vf. untersuchte schon vor 3 Jahren derartige Extrakte angeblich holländischen Ursprungs und fand in zweien von ihnen ebenfalls zum Teil recht erhebliche Mengen Seife. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 166—67. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.]) DITTRICH.

A. Beythien, *Über den Pottaschegehalt der aufgeschlossenen Kakaopulver des Handels*. Die von den Fabrikanten benutzte Behandlung mit Pottasche, das sog. Aufschließen, dient dazu, dem Kakao die Eigenschaft einer gleichmäßigen Verteilung und besseren Suspension im W. zu verleihen. Um über die Höhe des Kaliumcarbonatzusatzes Klarheit zu erhalten, besonders mit Rücksicht auf verschiedene Widersprüche, welche sich ergeben hatten, untersuchte Vf. ein große Anzahl Kakaoproben auf den Gehalt an Mineralstoffen u. W. 1. Alkalität. Aus der Alkalität läßt sich die zugesetzte  $K_2CO_3$ -Menge berechnen, doch muß man für den Pottaschegehalt der Kakaoschalen selbst einen Abzug von 1% machen; jedoch ist dies zu niedrig, da bis zu 2% gefunden wurden. Bei den Unterss. ergab es sich, daß bei Abzug von 1% ein großer Teil (36%) der untersuchten Kakaoproben einen 2% übersteigenden  $K_2CO_3$ -Zusatz erhalten haben mußten, während bei Abzug von 2% keine übermäßig alkalisiert erschien; der von der Zollbehörde zugelassene Zusatz von 3%  $K_2CO_3$  wurde selbst bei 1% Abzug nirgends überschritten. Ein Nachweis von  $K_2CO_3$  ist also nach den bisherigen Erfahrungen auf diesem Wege nicht möglich. — Dagegen scheint die Unters. der Kakaoasche große Anhaltspunkte zu geben; denn nach den Erfahrungen des Vfs. ist der Kaliumgehalt viel konstanter, und ein Pottaschezusatz ist viel leichter durch die erhebliche Erhöhung des K-Gehaltes zu bemerken. (Pharm. Centr.-H. 47. 453—58. 7/6. [Mai.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) DITTRICH.

W. Bremer, *Über die Einwirkung von Müllereierzeugnissen auf Wasserstoff-superoxyd*. Vf. sucht das Sauerstoffabspaltungsvermögen der einzelnen Mehlsorten durch  $H_2O_2$  zur Best. ihrer Backfähigkeit zu verwerten, da ein hierzu geeignetes Verf. bis jetzt fehlt. Er behandelte sowohl Mehl wie Kleie und wss. Auszüge davon mit  $H_2O_2$  in verschiedener Konzentration u. bestimmte den entwickelten Sauerstoff gasanalytisch u. durch Gewichtsverlust; eine Regelmäßigkeit in den erhaltenen Zahlen konnte aber bisher nicht gefunden werden. Bemerkenswert ist es jedoch, daß Zusätze von chemischen Reagenzien zu den wss. Auszügen wie Sublimat, Salzsäure oder auch A. die Sauerstoffentw. vollständig oder in erheblichem Maße hin-

dem können. Diese Erscheinungen haben Ähnlichkeit mit der Wirkung der Pflanzen-  
diastase, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzt,  $H_2O_2$  zu zerlegen. (Z. f. Unters.  
Nahr.-Genußm. 11. 569—77. 15/5. Dresden-Plauen. Lab. d. Hofmühle v. THEODOR  
u. ERWIN BIENERT.) DITTRICH.

Hensel & Prinke, *Über Citronensaft*. Säfte von Citronen der letzten Ernte,  
welche von den Vf. selbst gepreßt waren, erwiesen sich gehaltreicher als sicilia-  
nische. Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die Früchte infolge des langen  
Transportes eintrocknen, und das an und für sich bessere Qualitäten verwendet  
werden als in Sicilien. — Um die dem Natursaft anhaftenden Fehler, wie geringe  
Haltbarkeit, Farben- u. Geschmacksveränderungen zu beseitigen, versetzen Vf. den  
frischen Saft mit 6,5% A., welcher nach Gerichtsentscheidung bis zu 10% nicht zu  
deklarieren ist; andere Konservierungsmittel, wie Zucker, müssen dagegen ange-  
geben werden. (Pharm. Zeitung 51. 479. Görlitz. 30/5.) DITTRICH.

B. Racine, *Kunstmilch*. Ein unter dem Namen „Kunstmilch“ den Bäckern  
als Ersatz von Milch angebotenes Prod. erwies sich in seiner konzentrierten Form  
als eine aus Mischung von Invertzuckersirup und Sesamöl mit Hilfe eines emul-  
gierenden Eiweißstoffes hergestellt, welche mit W. ein milchartiges Prod. lieferte.  
Der Nährwert dieser Kunstmilch ist infolge des niedrigen Zucker- u. Eiweißgehaltes  
u. Mangels der wichtigen Milchsätze ein erheblich geringerer als von Kuhmilch. Infolge  
des Sesamöls, welches auch zur Margarine Verwendung findet, dürfte aber der  
Nachweis in Backwaren ein ziemlich schwieriger sein. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 167  
bis 168. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.]) DITTRICH.

B. Racine, *Kreide zur Mehlfälschung*. Im Gelsenkirchener Industriebezirk  
wurde den Müllern ein angeblich vegetabilischer Zusatz zu Mehl aus Holland an-  
geboten; derselbe erwies sich als gemahlene Kreide. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 168.  
Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.]) DITTRICH.

B. Racine, *Kasein als Verfälschungsmittel für Butter*. Neuerdings kommt von  
Holland Butter in den Verkehr, welche durch W., Kochsalz und Kasein verfälscht  
ist. Das letztere, sowie das W. sind leicht zu erkennen, da sich ein starkes Ge-  
rinnsel von Kasein und W. in der geschmolzenen Butter bemerkbar macht. (Z. f.  
öffentl. Ch. 12. 169—70. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.]) DITTRICH.

P. Schürhoff, *Über einige Verfälschungen von Drogenpulvern*. In mehreren  
Fällen war *Weizenstärke* durch *Maisstärke* ersetzt worden. Eine Verfälschung von  
pulverisierter *Ipecacuanhawurzel* bestand aus Dextrin. In pulverisierter *Enzian-  
wurzel* wurden häufig Steinzellen aufgefunden. *Zitwersamen* enthielten 40—50%  
Senfmehl, dem das fette und äth. Öl entzogen war. Das von der Deutschen Edel-  
gewürzgesellschaft in Frankfurt a/M. unter der Bezeichnung „*Suppenkönigin*“ in  
den Handel gebrachte Gewürz erwies sich als ein Gemisch von Pfeffer mit Stein-  
nufsmehl, Kartoffelmehl, Reismehl, Zimt, Sägemehl von Fichtenholz und Mais.  
(Pharm. Zeitung 51. 479. 30/5. Göttingen.) DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

Paul Arauner, *Medizinalweine*. Vf. erörtert die Frage, welche Weine mit  
Fug und Recht als Medizinalweine bezeichnet werden dürfen, und beantwortet sie  
dahin, daß nur solche Weine, welche die zurzeit nichts weniger als zweckentsprechen-

den, dafür aber sehr verbesserungsbedürftigen Anforderungen des D.A.B. erfüllen, diese Bezeichnung tragen dürfen, während alle anderen als Dessertweine zu bezeichnen seien. (Pharm. Zeitung 51. 459—60. 23/5. Kitzingen a/M.) DÜSTERB.

**Ernst Weifs**, *Über Chinaextrakte, mit besonderer Berücksichtigung der Glycerinbestimmung in Extr. Chinae fluid.* Vf. hat aus einer den Anforderungen des österreichischen Arzneibuchs entsprechenden Chinarinde eine Tinktur, ein trocknes, ein fl. alkoh. und ein offizinelles Fluidextrakt dargestellt und diese Präparate, sowie 6 trockne Extrakte des Handels, ein Chinaextrakt Nanning u. ein aus einer Wiener Apotheke stammendes Fluidextrakt daraufhin untersucht, wieweit sie den an sie gestellten Ansprüchen entsprechen, u. wieweit die zur Darst. verwendeten Drogen ausgenutzt werden. Bei der Tinktur ist Vf. mit der erreichten Ausnutzung der Rinde im allgemeinen zufrieden. Das trockne Extrakt ist nach Ansicht des Vfs. überhaupt kein zeitgemäßes, das fl. alkoh. Extrakt wegen des geringen Alkaloidgehaltes und seiner schlechten Haltbarkeit ein ungeeignetes Präparat. — Die Best. des Glycerins im Fluidextrakt führte Vf. nach der Methode von ZEISEL aus, nachdem zuvor die störenden Substanzen durch Bleisäure und eine mit HJ angesäuerte KJ-HgJ<sub>2</sub>-Lsg. entfernt worden waren. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 267—70. 19/5. 279 bis 281. 26/5. [24/4.\*]) DÜSTERBEHN.

**E. Wörner**, *Ovogal, ein neues gallentreibendes Mittel.* Unter dem Namen „Ovogal“ wird von J. D. RIEDEL, A.-G., Berlin, eine vom Vf. nach einem patentierten Verf. dargestellte Verb. von Gallensäuren mit Eiweiß in den Handel gebracht, der die üblen Nebenwrgg. der gallensauren Salze fehlen. Grünlich gelbes Pulver, unl. in W., verd. SS., Ä., Chlf., Bzl., Fetten, A. und Aceton, l. in Alkalien unter Spaltung in seine Komponenten, gibt an A. und Aceton bei längerer Einw. geringe Mengen von Gallensäure ab. Zur Identifizierung des Ovogals dienen die Rkk. seiner Bestandteile. (Pharm. Zeitung 51. 460. 23/5.) DÜSTERBEHN.

**P. Adam**, *Flüssiges Kresylolnatrium oder konzentrierte alkalische Kresylo- oder Kresollösung.* Ein Gemisch von gleichen Teilen Steinkohlenteerkresol und Natronlauge, welches zur Darst. der desinfizierenden Kresollsg. (vgl. J. Pharm. Chim. [6] 22. 145; C. 1905. II. 845) dient. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 517. 1/6.) DÜSTERB.

**Welmans**, *Über das sogenannte „Jodoformium liquidum“.* Vf. weist darauf hin, daß das Jodoformium liquidum von BLANCHI (Boil. Chim. Farm. 44. 702; C. 1905. II. 1817) seiner Darstellungsweise nach kaum mehr als Spuren von Jodoform enthalten kann und daher seinen Namen mit Unrecht trägt. Das Präparat enthält in unverdünntem Zustande 7,5—8%, nach der Verdünnung mit W. auf 500 ccm nach HELFRITZ (Apoth.-Ztg. 21. Nr. 33) noch 2,4% freies Alkali, es ist also für dermatologische Zwecke nicht geeignet. (Pharm. Zeitung 51. 436—37. 16/5. Köln. Chem. Fabr. KREWEL & Cie.) DÜSTERBEHN.

**Vignerou**, *Beitrag zur Kenntnis der Jodtanninfrage.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 21. 538; C. 1905. II. 161.) Es werden den Apothekern seit einiger Zeit Extrakte unter der Bezeichnung: „Jodtannine für Sirup u. Wein“ angeboten, welche angeblich durch einfaches Mischen klare, den Anforderungen des Arzneibuches entsprechende Präparate liefern. Bezüglich des Sirups hat Vf. festgestellt, daß ein reines Tannin, wie es z. B. die Weinhändler der Champagne verwenden, dem Tannin von PELOUZE vorzuziehen ist. Hinsichtlich des Weines hat Vf. jedoch ein Präparat von den eingangs erwähnten Eigenschaften nur dann erhalten können, wenn er eine konz. Jodgallensäurelsg. mit sehr geringen Zusätzen von Glycerin u.

Citronensäure benutzt. Zur Unterscheidung einer Jodtannin- von einer Jodgallussäurelsg. leistet nitritthaltige  $\text{HNO}_3$  mit darauffolgendem Zusatz von KCN gute Dienste; erstere wird unter reichlicher Abscheidung eines gelblichweißen Nd. erst rot, dann gelblich gefärbt, letztere ohne B. eines Nd. lediglich rot gefärbt. — Man ist nicht berechtigt, ein Jodgallussäurepräparat mit Jodtannin zu bezeichnen, und andererseits Jodtannin durch Jodgallussäure zu ersetzen, was beim Jodtanninsirup schon durch die abweichende Färbung des Jodgallussäuresirups ins Auge fallen würde. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 469—71. 16/5. La Fère.) DÜSTERBEHN.

B. Thal, *Über das Tannalbin*. Vf. hat neuerdings 5 Proben Tannalbin von KNOLL (I.), 5 Proben Tannalalbuminat von HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. (II.), 4 Proben von SCHWEICKERT u. FRÖHLICH (III.), 3 Proben von MANDUCK, Warschau (IV.) und je eine Probe von KLEINWORT und HOFFMANN, Hamburg (V.) und von unbekannter Herkunft (VI.) auf ihren Gehalt an W., Asche, Eiweiß und Unl. in künstlichem Magensaft nach den Angaben von TAMBACH (Pharm. Centr.-H. **38**. 827; C. **98**. I. 222) untersucht und folgendes gefunden. Die Bestst. der Asche, des Eiweißes und des Unl. beziehen sich auf Trockensubstanz:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W. . . . .	7,32— 8,85	9,95—10,56	7,89— 8,76	9,98—10,54	11,20	10,22
Asche . . . .	0,45— 0,68	0,52— 0,87	0,59— 0,70	0,78— 0,81	0,50	0,31
Eiweiß . . . .	51,82—55,97	59,05—63,65	53,16—54,32	54,64—56,76	68,40	58,00
Unl. . . . .	25,05—37,24	60,04—61,83	59,86—60,24	42,19—43,37	8,09	—

Die Farbe der verschiedenen Proben wechselte von Hellgelb bis Kaffeebraun. Mit Ausnahme einer Probe von III. u. der 3 Proben von IV., die einen schwachen, undefinierbaren Geruch aufwiesen, erfüllten alle Proben bezüglich der qualitativen Rkk. die von TAMBACH aufgestellten Prüfungsbedingungen.

Vom rein chemischen Standpunkte aus dürfte den Präparaten II. und III. gestattet sein, mit dem KNOLLSchen Prod. in Konkurrenz zu treten. — Auf Grund der erhaltenen Untersuchungsergebnisse fordert Vf. als Maximalgrenze für den Wassergehalt 11%, für den Aschegehalt 1%, für den Eiweißgehalt 65%, ferner als Minimalgrenze für den Eiweißgehalt 48%, für den Gehalt an Unl. 25%. Die Werte für den Gehalt an W., Asche und Unl. beziehen sich auf die bei 100° getrocknete Substanz. (Apoth.-Ztg. **21**. 410—11. 23/5. Chem. Abt. des Lab. beim militair-med. gelehrten Komitee d. Kais. russ. Kriegsministeriums.) DÜSTERBEHN.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Beziehung zwischen den Veränderungen der Absorptionsbanden der Kristalle im magnetischen Felde und dem magnetischen Drehungsvermögen*. Der Vf. hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 775. 874; C. **1906**. I. 1482. 1709), daß die Absorptionsbanden von Xenotimkristallen sich verhalten, als ob sie teils von Schwingungen positiver, teils von solchen negativer Elektronen herrühren. In Übereinstimmung hiermit steht der Sinn des magnetischen Drehungsvermögens von Xenotim für diese beiden Arten von Banden. Ferner beschreibt der Vf. Verss., die anormale Dispersion und die zirkulare magnetische Doppelbrechung am Xenotim sichtbar zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1144—46. [21/5.\*]) SACKUR.

E. H. Büchner, *Ein Mineral, das die Entladung eines Elektroskops verlang-*

samt. Während bekanntlich radioaktive Stoffe die Eigenschaft haben, die Luft für Elektrizität leitend zu machen und ein geladenes Elektroskop zu entladen, hat Vf. für ein Mineral, das im südlichen Norwegen gefunden und für radiumhaltig angesehen worden war, gefunden, daß es die Entladung eines Elektroskops verzögerte. Der verzögernde Einfluß des Minerals scheint mit der Zeit abzunehmen und macht schliesslich sogar der gewöhnlichen Entladungsbeschleunigung Platz. Zur Erklärung wird man annehmen können, daß schon von Anfang an beide Einflüsse wirksam sind, daß von der radioaktiven auf den Wandungen des Elektroskops eine induzierte Aktivität verursacht wird, die schliesslich den verzögernden Einfluß des Minerals zudeckt. Daß es sich dabei nicht um eine dauernde Veränderung des Minerals handelt, geht aus erneuten Verss. hervor, bei denen dasselbe Mineral nach 24 Stdn. immer dieselbe Verzögerung der Entladung bewirkte. Die Aufstellung einer Hypothese, wonach das Mineral positiv geladene Teilchen aussendet, wird durch sein gleiches Verhalten gegen das positiv oder negativ geladene Elektroskop ausgeschlossen. Die Nähe von Ra-haltigen Lagg. liefs das Mineral seine Wirksamkeit einbüßen und brachte es sogar dahin, daß es die Elektroskopentladung beschleunigte. Als man es aber eine Woche in Ra-freie Umgebung brachte, kam es wieder in seinen alten Zustand. Bemerkenswert ist noch, daß die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops nach Herausnahme des Minerals dieselbe blieb, wie während der letzten Messung der Radioaktivität des Minerals. (Chemisch Weekblad 3. 325—28. 26/5. [5/4.\*] London. Univ. College.)

LEIMBACH.

Franz Kretschmer, *Die Leptochlorite der mährisch-schlesischen Schalsteinformation*. Nachträge und Ergänzungen zu Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 195 bis 204; C. 1905. I. 1427. Als *Moravit* wird ein Leptochlorit von Popenried bezeichnet, welcher eisenschwarze, schimmernde bis schwach glänzende, eisenarme MM. von lamellarem, kleinblättrigem bis kleinschuppigem, thuringitähnlichem Gefüge bildet. Strich dunkelrauchgrau, Härte 3,5, D. 2,38, vollkommene Indifferenz gegen die Magnetnadel. Zus.:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	+ Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C (Graphit)	H <sub>2</sub> O
49,30	22,71	5,04	13,99	Sp.	1,82	1,10		Sp.	0,55	4,95,

demnach Alumoeisenoxydulsilikat nach der Formel  $7\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4(\text{Al,Fe})_4(\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_7\text{O}_{24}$ . Negative Doppelbrechung. Thuringit u. Moravit dürften selbstständige Leptochlorite der Lagerstätte sein, Stilpnochloran und Stilpnomelan aber epigenetische Umwandlungsprodd. darstellen. Im Ottilienhauptlager wurden in neuerer Zeit echte Pseudomorphosen von Thuringit nach Calcit aufgefunden. Bezüglich der Analysen des Magnetits von Gobitschau u. mehrerer Thuringitvarietäten des Schalsteinzuges Sternberg-Bennisch, sowie der geologischen und bergbaulichen Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 293—311. 15/5. Sternberg.)

HAZARD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätte „Gellivare“ in Nordschweden*. Erze (Magnetit und Apatit) sind geschiefert, und zwar herrscht ostwestliches Streichen bei steil südlichem Fallen. So weit die Unterss. reichen, entspricht das Lager bis auf die Textur dem von Kiirunavaara, ist also metamorphosiert u. ursprünglich epigenetisch, nämlich eine nach oben gewanderte magmatische Ausscheidung mit starker seitlicher Imprägnation (vergl. Z. f. prakt. Geologie 14. 65; C. 1906. I. 1113). (Z. f. prakt. Geologie 14. 137—40. 11/5. Freiberg.)

ETZOLD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna*. Vf. sucht seine Auffassung der Lagerstätte als magmatisch-epigenetisch (Z. f. prakt. Geologie 14. 65; C. 1906.

I. 1113) durch die Beschreibung einer bei Luossavaara gefundenen Breccie weiter zu stützen. In letzterer werden Porphyryklumpen von hellem Apatit umgeben, den weiterhin Magnetit umkränzt, um wieder von Apatit als Grundmasse gefolgt zu werden. (Z. f. prakt. Geologie 14. 140—42. 15/5. Freiberg.) ETZOLD.

**F. v. Fircks**, *Über einige Erzlagerstätten der Provinz Almeria in Spanien.* Eine kurze Beschreibung der geologischen und mineralogischen Verhältnisse der Bleiglanz-, Kupfererz-, Eisenerzlagerstätten der Sierra de Bédar u. Coscojares, der silberreichen Bleiglangänge und Eisenspatvorkommen der Sierra de Almagrera u. der Silber- und Eisenerze von Herrerias. Bezüglich der Genese kann auf PILZ (Z. f. prakt. Geologie 13. 385; C. 1906. I. 271) verwiesen werden. (Z. f. prakt. Geologie 14. 142—50. 15/5.) ETZOLD.

**Ed. Donath**, *Die fossilen Kohlen.* Redner bespricht in dem Vortrag (vor dem ober-schlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker) Zus., chemische u. geologische Natur und Entstehung der Kohlengesteine, die „Umwandlungstheorie“, das verschiedenartige und charakteristische Verhalten von Stein- und Braunkohle gegenüber h. KOH und besonders gegenüber verd. HNO<sub>3</sub> (vgl. Österr. Z. f. Berg-Hütt. 1903. 310; C. 1903. II. 147; vgl. auch DONATH und BRÄUNLICH, Chem.-Ztg. 28. 180. 953; C. 1904. I. 1032; II. 1755) und kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Braun- u. Steinkohle sind durchaus, zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden. — 2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses, noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen. — 3. Die chemische Zus. des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt. — 4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse u. mitunter größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt. — 5. Bei der B. der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Druckdestillation mitgewirkt, von deren Prodd. ein großer Teil sich im polymerisierten u. kondensierten oder anders chemisch umgeformten Zustande in der Steinkohle neben den anderen Kohlensprodd. findet. — 6. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens rührt zum Teil von diesen gewissermaßen pechartigen Prodd. der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodd. der Proteinstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie insbesondere mit dem Gehalt an organischem oder Konstitutionsschwefel zusammenhängen, so daß die Summe der beiden auch zum Teil mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

Aus den Einzelheiten seien herausgehoben: Im allgemeinen steigt der N-Gehalt der Kohle mit dem Alter u. erreicht in Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens u. Englands das Maximum von 1,75—2%. — Beim starken Erhitzen einer großen Anzahl natürlicher und künstlich erzeugter *organischer Körper unter Luftabschluss* zeigten pechartige Destillationsrückstände (eigentliche künstliche Peche), natürliche Bituminifikationsprodd. (Naturasphalt) u. speziell Proteinstoffen (Kasein, tierisches Albumin etc.) die Eigenschaften des *Backens* in besonderem Grade und die Verkohlungsrückstände haben ganz koksartige Beschaffenheit, auch hinsichtlich ihrer chemischen Zus. — Das *Ausschwitzungsprod. von steirischen Braunkohlen* war eine dunkelbraune, teerig-ölige Fl. von D. 0,9618. Der größte Teil hatte Kp. 300° und höher; aus dieser Fraktion schied sich 1,28% der ursprünglichen Substanz eines festen, paraffinartigen Körpers aus. Das Öl hatte 85,17% C, 13,05% H u. 0,11%

N. — Beim Extrahieren von *Steinkohlen mit Pyridin* erhielt Redner intensiv braunrote Lsgg., aus denen beim Eingießen in W. oder PAe. ein flockiger, brauner Körper herausfiel; auch sizilianischer Asphalt gibt mit Pyridin eine braune Lsg. — Redner ist der Meinung, daß in allen sogenannten *Pechen* schwarze C-, H- u. O-haltige Körper enthalten sind; extrahiert man schwarzglänzendes *Stearinpech* vollständig mit Ä. (zur Entziehung von Fetten u. Fettderivaten) und dann mit Bzl. in der Wärme, so erhält man klare, schwarze Extraktlsgg., welche beim Verdampfen des Bzls. glänzend schwarze Rückstände von 69,99—70,57% C und 9,04—8,82% H (Rest = O) ergeben, denen das Stearinpech seine schwarze Farbe verdankt. Selbst die Existenz schwarzer KW-stoffe ist nach neueren Arbeiten (vgl. THIELES Fulvene) nicht mehr unwahrscheinlich. (Z. f. angew. Ch. 19. 657—68. 13/4. 1906. [8/12.\* 1905.] Brünn.) BLOCH.

P. Walden, *Optische Aktivität und Entstehung des Erdöles*. Aus der ausführlichen Originalabhandlung seien hier nur die hauptsächlichsten Schlüsse und das neue experimentelle Material wiedergegeben. *Die optische Aktivität der Naphta* (des Erdöls) wurde 1835 von BROU (Mém. de l'Acad. 1835. 13. Tabelle zu S. 140) entdeckt; auf ihre entscheidende Rolle für die Erklärung der Entstehung des Erdöles hat zuerst Vf. 1899 (Naturw. Rundsch. 15. Nr. 12—16; vgl. auch Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 607) hingewiesen. Nach einer historischen Übersicht über die Feststellungen der optischen Aktivität von Erdölen, sowie über den verschiedenen Charakter der Drehung stellt Vf. das zusammen, was von den bisher bekannten Tatsachen anerkannt und aus ihnen gefolgert werden muß.

1. Eine Theorie, welche ausschließlich von Mineralstoffen (Carbiden) ausgeht, indem sie mit der unzweifelhaft vorhandenen optischen Aktivität der Naphta nicht rechnet, kann zur Erklärung des Mechanismus u. Chemismus der Naphtabildung nicht herangezogen werden, abgesehen von einzelnen durch lokale Faktoren begrenzten Fällen, wo dann die Naphta vollkommen inaktiv sein muß. Damit scheiden die Theorien von BERTHELOT, MENDELEJEFF u. MOISSAN, SABATIER und SENDERENS, ROCHE, CHARITSCHKOFF, COSTE u. a. aus. — 2. In Betracht kommen die Theorien, welche die Entstehung des Erdöles aus org. Stoffen der Tier- und Pflanzenwelt ableiten, da sie von einem ursprünglich optisch-aktiven Material ausgehen, das nach einer Reihe von mechanischen u. chemischen Prozessen zu einem (rechts u. links) drehenden Endprod. der Rohnaphta führt. — 3. In der Rohnaphta kommen organ. Verb. vor, welche höchstwahrscheinlich asymm. (aktive u. inaktive) Atome des C, N und S enthalten. — 4. Die Tatsache der optischen Aktivität beweist erstmalig, daß noch in vorhistorischer Zeit die organisierte Materie analog der Ggw. vornehmlich aus asymm. Molekeln konstituiert war, u. daß diese Molekeln ihre Konfiguration im Laufe von Zehntausenden von Jahren erhalten, ohne einer freiwilligen Racemisierung sich zu unterwerfen. — 5. Das von ENGLER entdeckte Verf. der Synthetisierung des Erdöles aus organischer Materie kann nur dann als befriedigend und die natürlichen Bildungsvorgänge erklärend angesehen werden, wenn der Beweis erbracht werden wird, daß die synthetische Naphta ebenfalls optisches Drehungsvermögen zeigt. — 6. Zur Aufklärung über die Natur der chemischen Verb., welche die ursprüngliche Drehung hervorrufen, und des Charakters derjenigen Körper, aus denen das Erdöl in vorhistorischer Zeit sich gebildet hat, ist es nötig, von der Rohnaphta an fortschreitend bis zu den letzten Prodd. der technischen Verarbeitung u. Reinigung alles, auch die Prodd., welche mit den zur Reinigung der Rohnaphta benutzten Reagenzien entfernt werden, auf das Drehungsvermögen zu untersuchen.

Vom Standpunkt der optischen Aktivität kann tierisches als auch pflanzliches organisches Material die Entstehung des Erdöles in gleicher Weise erklären.

A) Von tierischen Stoffen kommen in erster Linie Fettsubstanzen in Betracht. Vf. untersuchte:

- Lebertran (hellgelb)  $\alpha_D$  bei  $18^\circ = -0,25^\circ$  ( $l = 100$  mm)  
 Lanolin (farblos)  $\alpha_D$  bei  $35^\circ = +6,7$  (geschmolzen,  $l = 100$  mm)  
 $[\alpha]_D$  . . . =  $+8,55^\circ$  ( $c = 25$  in Chlf.)  
 Cetylalkohol (Äthal),  $C_{18}H_{38}OH$ , in Chlf.-Lsg. inaktiv  
 Myristinsäure,  $C_{13}H_{27}COOH$ , in Chlf.-Lsg. inaktiv  
 Cerotinsäure im Bienenwachs, in Chlf.-Lsg. inaktiv.

B) Pflanzenmaterial. Es kommen in Betracht Bernstein, Braunkohle, Ozokerit (Erdwachs), Steinkohle, *Krantzit* (unreifer Bernstein, fossiles Harz, das in einzelnen Braunkohlen vorkommt). Die Lsg. in Methylalkohol hat  $\alpha_D = +1,34^\circ$  (für  $l = 100$  mm), *Fichtelit*,  $C_{18}H_{34}$  (aus Redwitz in Bayern; die Extraktion des käuflichen mit h. A. und wenig Lg. ergab Fichtelit, F.  $46,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D$ , in Chlf.-Lsg. bestimmt, =  $+19,50^\circ$ ; die letzte Kristallisation ergab tafelförmige Kristalle vom uncharakteristischen F.  $67^\circ$ , vielleicht identisch mit durch Fichtelit verunreinigtem *Hartit*,  $\alpha_D$  des Körpers vom F.  $67^\circ$ , in Chlf. bestimmt, =  $+14,4^\circ$ ). — Eine Vergleichung der für die B. des Erdöles in Frage kommenden animalischen u. vegetabilischen Substanzen ergibt, daß das Pflanzenreich in der Jetztzeit einen größeren Reichtum an optisch-aktiven Substanzen aufweist als das Tierreich, und daß die vegetabilischen Stoffe rechts drehen. Daraus ist der Schluß naheliegend, daß wesentlich vegetabilische Stoffe in der Vorzeit das Material für die B. eines rechts drehenden Erdöles geliefert haben. Je nach den lokalen Verhältnissen konnten Meerwasser und die marine Fauna qualitativ und quantitativ auf dieses Material von Einfluß sein. (Chem.-Ztg. 30. 391—93. 28/4. Riga.) BLOCH.

F. Dienert, *Über die Mineralisation der unterirdischen Gewässer und die Ursachen ihrer Schwankungen*. Vf. hat seit 1903 täglich den Salzgehalt der für die Stadt Paris gefaßten Quellen durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH untersucht u. gefunden, daß in n. Zeiten der Salzgehalt einer Quelle konstant ist oder nur unmerklich (um 20—25 Ohm im Maximum) schwankt, u. daß stärkere Schwankungen stets auf eine bestimmte Ursache zurückzuführen sind. Diese Ursachen können in einer Änderung der unterirdischen hydrologischen Verhältnisse oder in dem Eindringen von Tageswasser bestehen. Gleichzeitig wurde im Falle einer größeren Schwankung der Ohmzahl eine quantitative Best. der vorhandenen Colibazillen ausgeführt. Das Eindringen von Tageswasser macht sich innerhalb 14 Tagen nach einem Regen bemerkbar; in diesem Falle tritt eine Zunahme des elektrischen Widerstandes, der Colikeime u. der Ergiebigkeit der Quelle ein. Eine Änderung in den unterirdischen hydrologischen Verhältnissen ist nur selten von einer Zunahme der Colikeime begleitet; meistens sinkt der Widerstand und die Ergiebigkeit, oder aber der Widerstand steigt, während die Ergiebigkeit und die Menge der Colikeime abnimmt. Steigt wie beim Eindringen von Tageswasser der Widerstand, die Ergiebigkeit und die Menge der Colikeime, so kann man, wenn es sich um eine Änderung der hydrologischen Verhältnisse handelt, sicher sein, daß die Schwankungen im Salzgehalt und die Zunahme der Colikeime von sehr kurzer Dauer sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1113—15. [14/5.\*].) DÜSTERBEHN.

E. Ruppin, *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers*. Vf. hat es unternommen, die absoluten Werte für die Leitfähigkeit des Meerwassers zu bestimmen. Als Temperaturen wurde  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $25^\circ$  gewählt. Nach den Verss. läßt sich die Abhängigkeit  $l$  (Leitfähigkeit) von der Konzentration ( $S$ ) durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$\begin{aligned} 0^\circ . . . . . l_0 &= 0,000978 S - 0,00000596 S^2 + 0,0000000547 S^3 \\ 15^\circ . . . . . l_{15} &= 0,001465 S - 0,00000978 S^2 + 0,0000000876 S^3 \\ 25^\circ . . . . . l_{25} &= 0,001823 S - 0,00001276 S^2 + 0,0000001177 S^3. \end{aligned}$$

Die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten halten sich in den Fehlergrenzen, jedoch ist die Titration genauer.

Die Leitfähigkeit bei 15° beträgt für 10% Salzgehalt 0,01376, 20% 0,02609, 30% 0,03752, 40% 0,04857.

Zum Schluss berechnet Vf. noch mit Hilfe einer Formel von KNUDSEN die Leitfähigkeit für 15° nach den Leitfähigkeiten bei 0° u. 25° u. findet ausreichende Übereinstimmung. (Z. f. anorg. Ch. 49. 190—94. 14/5. [5/3.] Kiel. Lab. f. intern. Meererforschung.) MEUSSER.

**Charles Moureu**, *Über die Gase der Thermalquellen. Bestimmung der seltenen Gase; allgemeines Vorkommen von Argon und Helium.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 44; C. 1906. I. 498.) Vf. berichtet über die Analyse der Gase von 43 Quellen. Der Gehalt an seltenen Gasen folgt ziemlich genau dem N-Gehalt. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an seltenen Gasen etwa 1—1,5% des N-Gehalts, in der Quelle von Bourbon-Lancy steigt er jedoch auf 2,8—2,9%, in derjenigen von Maizières sogar auf 6,35%. Argon wurde in den Gasen sämtlicher 43 Quellen, Helium in den Gasen von 39 Quellen nachgewiesen. Wahrscheinlich findet sich auch in den übrigen 4 Quellen Helium vor, dessen Menge hier ohne Zweifel zu gering ist, um direkt nachgewiesen werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1155—58. [21/5.\*]) DÜSTERBEHN.

### Analytische Chemie.

**d'Arsonval u. Bordas**, *Die tiefen Temperaturen und die chemische Analyse.* Die tiefen Temperaturen können zweckmäßig in der Analyse zur Trennung von Stoffen benutzt werden, die sich durch Destillation bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig isolieren lassen. Bei der Analyse von Wein z. B. evakuiert man den Destillierkolben und stellt ihn in W. von 15°, die Vorlage wird je nach den Umständen mit fl. Luft oder einer Mischung von CO<sub>2</sub>-Schnee und Aceton gekühlt. Man erhält eine einfache und glatte Scheidung der alkoh. Bestandteile von den Extraktivstoffen; ähnlich kann man bei anderen organischen Fl. oder Gemengen, Fäulnisprodd. etc. verfahren. Man braucht hierbei nicht zu fürchten, durch hohe Temperaturen eine Zersetzung der zu analysierenden Stoffe herbeizuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1058—59. [14/3.\*]) SACKUR.

**J. C. Berntrop**, *Über die quantitative Bestimmung des Arsengehalts der Arsenpiegel.* Zur quantitativen Best. des As benutzt Vf. nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 1). Als Gasentwicklungsgefäß dient ein gewöhnlicher Trockenturm A, in dem eine bei P in einer engeren Öffnung endende Glasröhre B eingesetzt ist. Von dem Gefäß H des mittels Gummistopfens aufgesetzten Scheidetrichters läßt man zuerst eine konz. Lsg. Na-Carbonat u. danach, durch den Hahn L reguliert, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Trockenturm laufen. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt aus dem Carbonat CO<sub>2</sub>, zugleich aber beim Zusammentreffen mit dem in B befindlichen granulierten, nach LOCKEMANN (Z. f. angew. Ch. 18. 425; C. 1905. I. 1336) mit 0,5%ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. behandelten Zink H<sub>2</sub> u. sorgt so für Vertreibung aller Luft aus dem Entwicklungsgefäß. Die Gase entweichen nach dem U-Rohr C, das mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickt ist, und kommen in die bei E dünnwandig ausgezogene Röhre D

aus schwer schmelzbarem Glase (äusserer Durchmesser ca. 7 mm), die von *D* bis *E* mit Cu-Gaze umwickelt und bei *F* von einem Kühler mit Wasserzuführung *K*, Wasserableitung *J* umgeben ist. Im Vorvers. wird die dünne Röhre bei *E* mittels Bunsenbrenners erhitzt u. festgestellt, dafs kein As-Spiegel auftritt, darauf die gesamte Fl. aus *P* durch *G* nach *S* abgesaugt u. das Entwicklungsgefäfs von *H* aus mit destilliertem W. nachgespült.

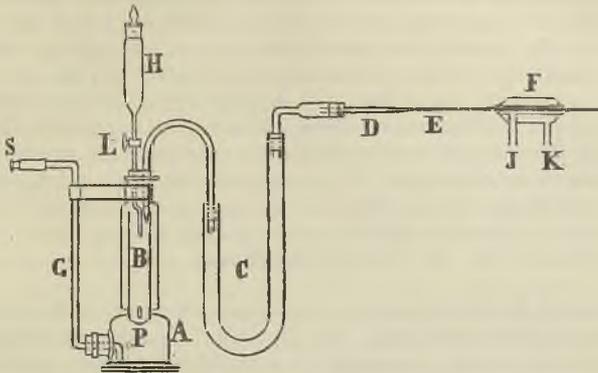
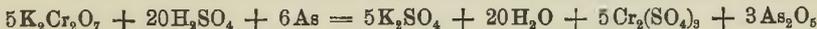
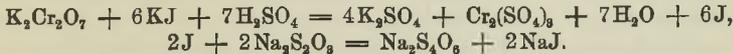


Fig. 1.

Für den Hauptvers. wird wieder wie oben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in *A* entwickelt, die Röhre bei *E* erhitzt und die auf As zu untersuchende, auf 20 ccm verd. Fl. von *H* aus langsam eingetropft. Das bei *E* abgesetzte As wird nun bei ca.  $60^\circ$  mit K-Bichromat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert und gel.:



und das unveränderte  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mittels Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert:



Etwas zu niedrige Werte wurden erhalten, weil  $\text{AsH}_3$  in der Entwicklungsflüssigkeit, die zweckmässig auf  $0^\circ$  abgekühlt worden war, gel. blieb, dann weil ein Teil des As sich trotz aller Bemühung, die Luft abzuschliessen, als  $\text{As}_2\text{O}_3$  im Spiegel absetzt, und dann als Hauptursache der Verluste, weil die in *A* zurückbleibende Fl. noch bemerkbar As-haltig bleibt. Wiederholt man aber mit dieser Fl. die As-Best. in der angegebenen Weise und rechnet den aus ihr erhaltenen As-Wert zum ersten, so ist die Annäherung sehr gross. Es wurden so in 5 Bestst. gefunden: 1,007 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  statt 1 mg, 1,010 statt 1, 0,493 statt 0,5, 0,504 statt 0,5, 0,105 statt 0,1 mg. Für gerichtlich-chemische Fälle ist es von Wichtigkeit, darauf aufmerksam zu machen, dafs man aus der Endflüssigkeit der Titration das As wieder nach MARSH als Spiegel gewinnen kann, wenn man vorher konz.  $\text{HNO}_3$  zusetzt u. zum Vertreiben des Jods bis zum Auftreten weifser  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfe einengt. Dafs auch die  $\text{HNO}_3$  abgetrieben ist, weist man mit Diphenylamin nach. Das As läfst sich dann im Spiegel auch durch seine grosse Sublimierbarkeit u. sein Aussehen u. Mk. identifizieren. Weitere Einzelheiten des Vers. siehe im Original. (Chemisch Weekblad 3. 315—22. 19/5. [April.] Lab. van der Gemeentelijken Gezondheidsdienst te Amsterdam.)

LEIMBACH.

P. Portier und J. Richard, *Über ein Verfahren zur Entnahme von Meer-*

wasser zu bakteriologischen Untersuchungen. Beschreibung eines App. zu dem genannten Zweck. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1109—11. [14/5.\*]) RONA.

Friedrich Lux, *Das Rauppsche Gaskalorimeter*. Dieses Kalorimeter soll zur Best. des Heizwertes von gasförmigen Brennstoffen wegen seiner Einfachheit und Billigkeit gegenüber dem bekannten JUNKERSchen Gaskalorimeter dort, wo nur wenige und nicht zu genaue Bestst. erforderlich sind, Vorteile bieten. Es beruht darauf, daß die Wärmeleitung um so rascher erfolgt, je höher der Temperaturunterschied ist. Es besteht im wesentlichen aus einem Kupfercylinder, dessen unterer Teil massiv ist, während in den oberen, hohlen Teil ein in  $0,1^{\circ}$  geteiltes Thermometer eingesenkt ist. Unter den Kupferkörper wird in einem genau gemessenen Zeitpunkt die Gasflamme, deren Höhe vorher festgestellt wird, gebracht u. mittels einer Rennuhr die Zeit bestimmt, die notwendig ist, um die am Thermometer abgelesene Temperatur um  $10^{\circ}$  zu steigern. Der App. wird mit Gasen von bekanntem Heizwert geeicht, so daß aus der gemessenen Zeit nach einer Tabelle der Heizwert des untersuchten Gases bestimmt werden kann (D.R.P. Nr. 141831). (J. f. Gasbel. 49. 475—78. 2/6. 1906. [1905.] Mainz.) BRILL.

C. Fredenhagen, *Spektralanalytische Studien*. BUNSENS u. KIRCHHOFFS Verss. lassen die Möglichkeit offen, daß ihre Spektren Oxydspektren darstellen. AL. MITSCHERLICH zeigte zuerst, daß nicht nur die Metalle selbst, sondern auch ihre Verb. bestimmte, charakteristische Spektren erzeugen können, und daß die Spektren der Alkalimetalle den Metallen, nicht ihren Oxyden zuzuschreiben sind. Letzterer Schlufs ist nicht ganz sicher, weil es unmöglich ist, den Sauerstoff so weitgehend auszuschließen, daß die zur Flammenfärbung hinreichenden Metallmengen nicht ihr äquivalentes Maß Sauerstoff vorfinden. PRINGSHEIMS Verss. beweisen nicht bindend die Annahme, daß die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen leuchten. Andere Beobachtungen sprechen direkt dagegen.

Vf. will entscheiden, ob die Alkalimetalle Metall- oder Oxydspektren darstellen, und ob es sich um reine Thermo- oder auch um Chemilumineszenz handelt. Dazu variiert er die Art der Flamme. In trockener  $\text{CO-O}_2$ -Flamme erhält man mit Na, K, Li, Rb, Cs, Tl u. Sn stets die gleichen Spektren wie in der Bunsenflamme. Der Wasserstoff oder die OH-Gruppe spielt also bei der Spektralbildung in der Bunsenflamme keine Rolle. Ausführlich wird die Chlorknallgasflamme untersucht, deren Temperatur nur wenig höher liegt als die der Bunsenflamme. Die Alkalimetalle geben (im Wasserstoffstrom verdampft und in die Flamme eingeführt) kein Spektrum, höchstens im ersten Moment ein Aufleuchten. Beim Abstellen des Chlorstroms treten die Spektren sofort auf. Das Chlor bindet die Metaldämpfe so weit, daß ihr Leuchten unmerklich wird. Nach derselben Methode erhält man mit Ca das reine  $\text{CaCl}_2$ -Spektrum. Tl färbt bei genügender Chlorzufuhr die Flamme gar nicht. (Vorlesungsversuch!) Kupferchlorür im  $\text{H}_2$ -Strom verdampft und in die  $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Flamme geleitet, gibt einen glänzenden, tiefblauen Flammenkegel mit einem rotbraunen Saum. Letztere Farbe gehört möglicherweise dem  $\text{CuCl}$ , an. Ähnlich kann man die Spektren der anderen Halogenide erhalten. Die spektralen Erscheinungen sind beim Cu besonders mannigfaltig. Bi, Ni, Co geben ebenfalls Chloridspektren.

Die Dissociationsverhältnisse sind in der Bunsen- und der Chlorknallgasflamme nicht wesentlich verschieden. Da in Sauerstoffflammen stets dasselbe BUNSEN-KIRCHHOFFSche Spektrum erhalten wird, liegt die Annahme nahe, daß die Flammenspektren in allen Fällen Verbindungsspektren sind. Dann erklärt es sich auch, daß die Metalloide keine Spektren geben. Und man müßte aus der Anwesenheit der D-Linien im Sonnenspektrum nicht nur auf das Vorhandensein von Na, sondern auch von Sauerstoff schließen.

Um ein ungefähres Bild über die Dissociationsverhältnisse der Salzdämpfe in den verschiedenen Flammen zu haben, bestimmt Vf. die Leitfähigkeiten qualitativ und schließt, daß in der trockenen  $\text{CO-O}_2$ -, in der Bunsen- u. der  $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Flamme etwa die gleichen Dissociationsverhältnisse vorhanden sind.  $\text{H}'$  u.  $\text{OH}'$  spielt bei der Leitfähigkeit der Flammen keine entscheidende Rolle. Zwischen Leuchtfähigkeit und Leitvermögen besteht kein Parallelismus. Die nicht leuchtende  $\text{LiCl-H}_2\text{-Cl}_2$ -Flamme leitet ca. hundertmal so stark wie die stark leuchtende Kupferchlorür-Flamme. Eine Unters. der Wasserstofffluorflamme wäre aus verschiedenen Gründen sehr interessant, namentlich wegen ihrer sehr hohen Temperatur. Ob man es mit Oxydspektren zu tun hat, mußten Absorptionsverss. mit Oxyddämpfen zeigen. Verss. mit Thalliumoxyden verlaufen unbefriedigend. Die grüne  $\text{Tl}$ -Linie macht sich in Emission und Absorption sofort bemerkbar, sobald sich in dem erhitzten und mit Thalliumoxyd beschickten Rohr chemische Vorgänge abspielen.

Erhitzt man Kupferchlorür u. -bromür in einem evakuierten Rohr, durch das Entladungen hindurchgehen, so erhält man dieselben scharfen Spektren wie in Flammen. Unter gleichen Bedingungen erhält der Vf. mit Halogenverb. von  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  und  $\text{Tl}$  keine Andeutung eines Halogenidspektrums, wohl aber beim  $\text{CaCl}_2$ . Die Oxydlinien zeigen sich stets, auch ihre Nebenserien. Die Halogenlinien sind kaum bemerkbar, weil die Halogene abgepumpt werden. Verss., Vakuumlampen mit Innenelektroden aus  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Tl}$  herzustellen, scheitern an der Unmöglichkeit, ein geeignetes Lampenmaterial zu finden. Lampen mit Außenelektroden und  $\text{Na}$ - und  $\text{K}$ -Füllung lassen sich aus Hartglas herstellen. Die glänzend gelbgrün leuchtende  $\text{Na}$ -Lampe gibt die Haupt- u. die Nebenserien, die  $\text{K}$ -Lampe nur die Nebenserien. Bei der  $\text{Na}$ -Lampe ändert der Dampfdruck des  $\text{Na}$  die Schärfe der Linien nicht, wohl aber bei der  $\text{K}$ -Lampe, deren Farbe sehr mit dem Dampfdruck wechselt. Wahrscheinlich sind die Hauptserien des  $\text{K}$  Oxydlinien, die Nebenserien Metalllinien. Bei dem weit geringeren Dampfdruck des  $\text{Na}$  ist das Verhältnis der Oxydzur Metallkonzentration für das deutliche Auftreten der Oxydlinien viel günstiger als beim  $\text{K}$ . Beobachtungen von LENARD, daß das Innere des Alkaliflammensbogens hauptsächlich die Nebenserien, der Mantel aber die Hauptserien emittiert, unterstützen die Ansicht des Vfs.

Die thermodynamischen Diskussionen, die sich nicht kurz wiedergeben lassen, ergeben, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren als Folgen von Vorgängen auffassen lassen, welche unter Abgabe, bezw. Aufnahme von freier Energie verlaufen. Die bisher bekannten Tatsachen befinden sich fast ausnahmslos in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung. (Ann. der Physik [4] 20. 133—73. 11/3. [2/2.] Leipzig. Theoret.-phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. N. Morse und C. W. Gray, *Eine elektrische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel in organischen Verbindungen*. Vf. erheben gegenüber CARRASCO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 613; C. 1906. I. 699) Prioritätsansprüche u. beschreiben einige Modifikationen des von MORSE u. TAYLOR (Amer. Chem. J. 33. 591; C. 1905. II. 508) angegebenen App., die es ermöglichen, Schwefel gleichzeitig mit  $\text{C}$  u.  $\text{H}$  zu bestimmen. Der in Fig. 2 abgebildete App. besteht aus einem beiderseits offenen, dünnwandigen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von ca. 600 mm Länge und ca. 20 mm innerem Durchmesser. Das eine Ende ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch den das ca. 6 mm dicke und ca. 300 mm lange Porzellanrohr  $E$  u. das Auslaßrohr  $L$  geführt ist. Das T-Rohr  $D$  ist auf das Ende des Porzellanrohres aufgeschliffen u. mit einem Stückchen Kautschukschlauch an dasselbe befestigt. Das horizontale Ende von  $D$  ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Platindraht führt. Dieser Draht geht durch das Porzellanrohr, kehrt an dessen Außenseite in einer Reihe schwe-

bender Windungen zurück und tritt, wie aus der Figur ersichtlich, durch den Kautschukstopfen wieder aus dem Rohr aus. Die Enden des Drahtes sind bedeutend dicker als der dazwischenliegende Teil, damit die Stopfen nicht verbrennen. Soweit gleicht der App. dem früher (l. c.) beschriebenen. Die erste Modifikation, welche die Anwendung zur Best. von Schwefel notwendig macht, besteht darin, daß die Windungen bei *G* dicht um das Porzellanrohr geführt sind, damit für das lange Platinschiffchen *F* Raum bleibt. *F* enthält eine gewogene Menge  $\text{PbO}_2$  und ist, damit die Berührung zwischen den Verbrennungsprodd. u. dem Oxyd erleichtert

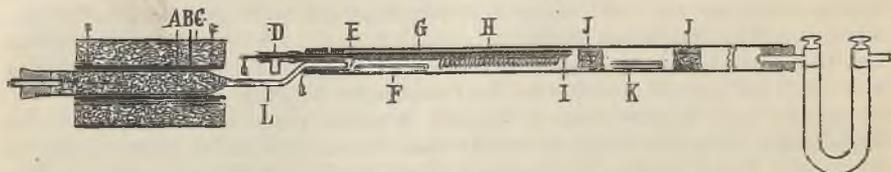


Fig. 2.

wird, am hinteren Ende offen. Die zweite Änderung besteht darin, daß an Stelle der früher vor und hinter dem Schiffchen *K* eingeschalteten Spiralen aus oxydiertem Kupfer zwei Asbestbäuche *J J* angewendet werden. Das hintere Ende des Porzellanrohres ist durch eine exzentrisch durchbohrte Platinscheibe *I* geführt und dadurch im Glasrohr festgestellt.

Der vorn an das Verbrennungsrohr angeschlossene App. *A B C* dient zur vollständigen Absorption der Oxyde des N, die zum Teil schon von dem Peroxyd in *F* zurückgehalten werden. Er besteht aus dem ca. 300 mm langen, mit Graphit überzogenen (vgl. dazu MORSE u. FRAZER, Amer. Chem. J. 32. 93) Porzellanrohr *B*, das elektrisch erhitzt wird und mit der Asbesthülle *C* umgeben ist, und dem Glasrohr *A*, in dem sich mit  $\text{PbO}_2$  vermischter Asbest befindet. Am anderen Ende ist *A* mit den gebräuchlichen Absorptionsapp. für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  verbunden. Zur Beschickung des Rohres *A* wird Asbest mit so viel vorher auf nahezu  $300^\circ$  erhitztes  $\text{PbO}_2$  bestreut, als an den Fasern haften bleiben kann, und nach dem Füllen des Rohres noch mehr  $\text{PbO}_2$  zwischen die Fasern gebracht. Eine einmalige Füllung genügt für eine große Anzahl von Analysen. Während der Verbrennung muß das Rohr *A* auf ca.  $175^\circ$  erhitzt werden. Durch Vorvers. ist die Menge Strom zu ermitteln, die zur Konstanterhaltung dieser Temperatur erforderlich ist. Das für die Absorption der Schwefeloxyde in *F* angewandte  $\text{PbO}_2$  wird nach DENNSTEDT so weit, als irgend möglich gereinigt und dann zur völligen Entwässerung auf  $300^\circ$  erhitzt. Durch Erhitzen gewogener Mengen im N-Strome bis zur Gewichtskonstanz wird die Menge  $\text{PbO}$ , die einer gegebenen Menge des Peroxyds entspricht, ein für allemal bestimmt. Um sicher zu sein, daß das angewandte  $\text{PbO}_2$  vollkommen wasserfrei ist, wird das Schiffchen *F* mit der nötigen Menge  $\text{PbO}_2$  — ca. 5 g — vor der Wägung in einem Wäggläschen  $\frac{1}{2}$  Stde. lang auf  $120^\circ$  erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und das Gläschen, wenn es zur Wägung dem Exsikkator entnommen wird, sofort mit dem eingeschlifenen Stopfen verschlossen.

Zur Ausführung der Analyse werden *F* mit der gewogenen Menge  $\text{PbO}_2$  und *K* mit der zu verbrennenden Substanz an ihre Plätze gebracht, die beiden durch das Verbrennungsrohr und durch *A B C* führenden Stromkreise geschlossen und trockenen Luft durch den App. geleitet. Der zur Erhitzung von *A B C* dienende Strom wird schnell so gesteigert, wie es zur Erreichung von ca.  $175^\circ$  notwendig ist, während der das Verbrennungsrohr durchstreichende Strom vorsichtig reguliert wird, und zwar besonders dann, wenn Gefahr vorhanden ist, daß die Substanz in *K* in-

direkt bis zur Verflüchtigung erhitzt wird. Wenn alle Feuchtigkeit aus dem Rohr entfernt ist, werden die Absorptionsgefäße angeschlossen, bei *D* Sauerstoff eintreten gelassen und die Substanz in *K*, sowie der vor dem Schiffchen befindliche Asbestbausch *J* mit einem in der Hand gehaltenen Brenner erhitzt. Der Zufluss von  $O_2$  und Luft, die Erhitzung der Substanz mit dem Brenner und die Temperatur der Drahtwindungen werden nach Gutdünken reguliert. Wenn die Substanz so leicht flüchtig ist, daß zwischen den Asbestbüschen *JJ* eine Explosion zu befürchten ist, muß die eingeführte Luft durch eine hinter dem letzten Asbestbausch eingeschaltete, durch einen besonderen Brenner erhitzte Kupferspirale von  $O_2$  befreit, oder anstatt Luft  $N_2$  eingeleitet werden. Die Platindrahtwindungen werden auf mäßig heller Rotglut erhalten. Die anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln sind früher (l. c.) beschrieben worden, Vff. weisen aber nochmals auf die Notwendigkeit hin, den der Erhitzung ausgesetzten Teil des Rohres nach Beendigung der Verbrennung und vor der Reduktion des den Platindraht durchstreichenden Stromes anzurufen. Nach Beendigung der Verbrennung wird das Material in *F*, das aus  $PbO_2$ ,  $PbSO_4$  und, wenn die Substanz *N* enthält, etwas  $Pb(NO_3)_2$  besteht, in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase durch Erhitzen im  $N_2$ -Strome reduziert. Der Rückstand wird gewogen. Die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Menge  $PbO$  entspricht der vorhandenen Menge  $S$  als  $SO_2$ . Die Beendigung der Reduktion ist am Verschwinden der braunen und roten Färbungen des Materials zu erkennen, doch muß das Erhitzen nach der ersten Wägung nochmals wiederholt werden, um zu sehen, ob das Gewicht konstant ist. Beleganalysen (gefundene Mengen C, H und S) sind angegeben für Sulfonal, Phenylthioharnstoff, Phenylthiosemicarbazid und p-Sulfaminbenzoesäure. (Amer. Chem. J. 35. 451—58. Mai. [14/3.] JOHNS HOPKINS-UNIV.) ALEXANDER.

**D. Holde**, *Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heräusofen)*. Die Anordnung des elektrischen Ofens, wie sie Vf. in Gemeinschaft mit Schlüter ausprobt, ist folgende, im Original auch figürlich skizzierte: Auf einem Gestell von etwa 1 m Länge liegt in einer Eisenblechrinne auf einer Asbestschicht das beiderseits offene Verbrennungsrohr, das von einem größeren u. einem kleineren, auf Rädern verschiebbaren, elektrischen Heizkörper umschlossen wird. Ein großer Ofen dient zur Erhitzung der langen Kupferoxydschicht, ein kleiner zur Erhitzung der Substanz und der vor ihr liegenden oxydierten Kupferspirale. Die Heizkörper sind hohle, außen mit starker Asbestschicht, innen mit Tonrohr ausgefüllte Cylinder; nächst dem Tonrohr liegt eine Platinfolie im Innern, welche, mit den Leitungsdrähten verbunden, das Heizprinzip darstellt. Auf Vorschlag von ÜBBELOHDE erhielt zwecks besserer Regulierung der Erhitzung der Substanz u. zwecks Vermeidung des Durchbrennens der Platinfolie jeder Ofen einen Regulierwiderstand für sich, der kleinere Ofen den größeren Widerstand. — Das Urteil des Vfs., das sich auf folgende Faktoren gründet: ökonomische Seite, Sicherheit, Zeitdauer der Verbrennung, Wärmeausnutzung und Gefahrlosigkeit und pädagogischen Wert, geht dahin, daß der elektrische Ofen vielfach einen willkommenen Ersatz für den gewöhnlichen Gasofen bietet. — Hinsichtlich der Ausführung der Verbrennung sei auf das Original verwiesen; es sei nur noch bemerkt: will man mehrere Verbrennungen hintereinander ausführen, so schaltet man nur den kleinen Ofen, bei Verbrennung leicht flüchtiger Substanzen auch den großen Ofen aus, sobald man das Kali- u. Calciumchloridrohr abgenommen und ein Trockenrohr vorgelegt hat. Bei Verbrennung sehr leicht flüchtiger Substanzen verlängert man nach einem Vorschlag von ÜBBELOHDE die Schienen, auf denen der kleine Ofen läuft, nach hinten gegen die Waschflaschen

zu und rollt diesen über das Ende des Rohres hinweg, um die in seiner Asbestbekleidung zurückgehaltene Wärme unschädlich zu machen.

Die Verbrennung nach DENNSTEDT hat Vf. bisher nur mit einfacher O-Zuführung und nach der Schnellmethode (vgl. Anleit. zur vereinf. Elementaranalyse und Chem.-Ztg. 29. 52; C. 1905. I. 627) erprobt; ihre Ökonomie ist über allen Zweifel erhaben. Schwierigkeiten machten noch die richtige Abstimmung zwischen Schnelligkeit der Verbrennung und O-Zufuhr; das als Kriterium für richtigen Gang angeführte Aufglühen des Platinquarzes tritt auch bei gut verbrennlichen Substanzen bisweilen nicht auf. Bei der Schnellmethode darf man die Aufmerksamkeit von der Verbrennung nicht abwenden. Praktisch sind die Vorlagen zur Aufnahme des Wassers u. der Kohlensäure, sowie die Palladiumchlorürvorlage, deren Schwärzung aber bisweilen erst nach Beendigung der Verbrennung stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1615—22. 12/5. [26/3.\*] Großlichterfelde. Materialprüfungsamt.) BLOCH.

**M. Dennstedt, Vereinfachte Elementaranalyse.** Im Anschluß an HOLDE (vgl. vorstehendes Ref.) erklärt Vf., daß man mit dem älteren Verf. in allen Fällen gute Resultate erzielt, wenn man sich strikte an die Vorschriften hält. Die Vorschriften zur Schnellmethode bedürfen noch einiger Ergänzungen, welche in der demnächst erscheinenden zweiten Auflage der Anleitung berücksichtigt werden. Die Anwendung der doppelten O-Zuleitung ist für alle Fälle, mit Ausnahme der ganz flüchtigen, etwa unter 80° sd. Substanzen brauchbar. Vf. bespricht die Möglichkeiten u. Ursachen des Versagens der Schnellmethode, welches eine Methode sei, mit der man schnell verbrennen könne, nicht müsse. Der gewöhnlichste Fehler besteht in der zu schnellen Vergasung der Substanz; man soll nicht den O-Strom auf gegebene Geschwindigkeit der Vergasung, sondern umgekehrt die Vergasung auf den gegebenen O-Strom von etwa 60 ccm in der Minute einstellen. Bei unzersetz flüchtigen Stoffen wächst die Menge des zur Verbrennung nötigen O mit dem Molekulargewicht, daher sei, je höher das Molekulargewicht, desto langsamer die Vergasung. Wenn man nicht mit größter Geschwindigkeit verbrennt, braucht man durchaus nicht immer neben dem App. stehen zu bleiben. — Vf. gibt dann, kurz gefaßt, die Ausführung der Verbrennung an, worüber man das Original zu Hilfe nehmen wolle (vgl. auch Z. f. angew. Ch. 19. 517; C. 1906. I. 1507). — Von Interesse ist, daß Vf. stets ein dreiteiliges Schiffchen wählt, und daß das in das Einsatzrohr eingelegte *Asbestpapier* Stärke enthält und zuerst im Rohr einmal im O-Strom durchglühen ist.

Vf. resumiert, daß das Verf. die alte LIEBIGSche Methode nicht nur ersetzen kann, sondern sogar in allen Fällen unbedingt brauchbar ist, wo diese versagt, und er spricht die Hoffnung aus, daß bald der Verbrauch besonderer Substanzmengen für die Best. von Halogen und Schwefel, die nach keiner Methode schneller und genauer ausgeführt werden kann, allgemein als nutzlose Verschwendung angesehen werde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1623—27. 12/5. [18/4.] Hamburg. Chem. Staatslab.)

BLOCH.

**P. Jumeau, Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.** Vf. behandelt zunächst das Phosphatvorkommen von Florida. Die Gehalte schwanken zwischen 74—84% Ca-Phosphat u. 1—4%  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . Die zum Export vorbereitete Ware hat 77—79% Ca-Phosphat und 2—3%  $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ . Zum Durchschnittsmuster guter Beschaffenheit zeigten 1,80, bzw. 1,08% Feuchtigkeit, 1,10—1,00% Glühverlust, 35,44—35,82%  $P_2O_5$ , 47,30—47,77% CaO, 0,70—0,72%  $Fe_2O_3$ , 1,60—1,48%  $Al_2O_3$ , 3,70—5,30%  $SiO_2$  und Unl., 8,36—7,23 sonstige nicht bestimmte Bestandteile. Daß Hard-rock-Phosphate von Florida immer ohne organische Substanz erscheinen, rührt davon her, daß sie vor der Ab-

fertigung schon einmal gegläht worden sind. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 167 bis 170. 15/5.) Woy.

**K. Kuptsche**, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein*. Vf. oxydiert die im Wein enthaltene  $\text{SO}_2$  durch Brom und bestimmt sie dann als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben mischt man 15 ccm 5%ig. Natronlauge mit 50 ccm Wein, setzt dem Gemisch nach 10 Min. 15 ccm konz.  $\text{HCl}$  und 20 ccm Bromwasser zu, erhitzt nach weiteren 10 Min. die Fl. bis zum Verschwinden der Bromdämpfe und bestimmt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in üblicher Weise mittels  $\text{BaCl}_2$ . In einer zweiten Portion Wein wird in stark salzsaurer Lsg. die vorhandene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{BaCl}_2$  bestimmt und die Differenz aus den beiden Bestst. auf  $\text{SO}_2$  umgerechnet. Natürlich ist auch auf die Ggw. von freiem S im Wein zu achten. Vergleichende  $\text{SO}_2$ -Bestst. nach HAAS, RIPPER und der vorstehend beschriebenen Brommethode zeigen gute Übereinstimmung zwischen dem letzteren Verf. und der Methode von HAAS. (Pharm. Journ. russ. 1906. 121; Pharm. Zeitung 51. 438. 16/5. Chem.-bakt. Lab. d. St. Petersburg Pharm. Gesellschaft.) DÜSTERBEHN.

**M. Popp**, *Die Stickstoffbestimmung in der Milch*. An Stelle der für die KJELDAHLsche Methode verwendeten langhalsigen Zersetzungskölbchen benutzt Vf. kurzhalsige Kolben von böhmischem (nicht von jenenser) Glas (Gesamthöhe 12 cm, größter Durchmesser 7,5 cm), um dadurch eine Kondensation der schwer zerlegbaren Fettsäuren der Milch zu vermeiden. In diese Kolben gibt man mittels einer entsprechenden Pipette 10 g Milch hinein, fügt 25 ccm reine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1—2 g Hg und einige scharfkantige Glasstückchen hinzu, zur Vermeidung des besonders gegen Ende der Operation höchst lästigen Stoßens, und erhitzt etwa 10 Minuten, bis das Schäumen vorüber ist, auf ganz kleiner Flamme. Darauf gibt man nach dem von GUNNING-ATTERBERG modifizierten Verf. ungefähr 10 g trockenes Kaliumsulfat hinzu und erwärmt über starker Flamme bei lebhaftem Sieden des Inhaltes noch 30 Minuten, so daß auch alle Fettsäuren im Halse des Kolbens zerstört werden. Dann läßt man erkalten, spült in einen geräumigen Destillierkolben, gibt ungefähr 5 g reinen Zinkstaub hinzu, sowie die nötige Natronlauge, destilliert ab und bestimmt in bekannter Weise den N.

Durch diese Abänderungen ist es möglich, die N-Best. in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen. Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie an einer Reihe von Beispielen, welche sowohl nach der alten KJELDAHLschen, wie nach der GUNNING-ATTERBERG'schen Methode mit abgewogener u. abgemessener Milch ausgeführt sind, sehr gut überein. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 263—68. Juni.) DITTRICH.

**K. Rohm**, *Über die Bestimmung der wasserlöslichen und der gesamten Phosphorsäure in Superphosphaten*. Für die Best. der wasserl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  benutzt man neben der sogenannten Digestionsmethode nach den Vereinbarungen der Düngerefabrikanten die Schüttelmethode. Bei der Digestionsmethode werden 20 g der Probe im Literkolben mit 800 ccm W. in Pausen von je 10 Minuten 2 Stunden lang geschüttelt; nach dem Auffüllen zur Marke wird in 50 ccm des Filtrats die  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach der Citratmethode bestimmt. Nach den durch Zahlen belegten Verss. des Vfs. ist es sehr wichtig, daß die Superphosphatlg. genügend oft kräftig umgeschüttelt wird. Ob die Probe trocken oder nach vorherigem Aufschlännen in den Meßkolben eingefüllt wird, ist gleichgültig; dagegen gibt starkes Anreiben mit W. auffallenderweise niedrigere Resultate. — Bei der Schüttelmethode werden 20 g Superphosphat in einer Literflasche mit 800 ccm W. 30 Minuten im WAGNERSchen Rotationsapp., der etwa 30 Touren in der Minute macht, geschüttelt und weiter wie oben verfahren. Bei Anwendung geringerer Tourenzahl erhält man

niedrigere Werte, welche jedoch mit den nach der normal durchgeführten Digestionsmethode übereinstimmen, bei größerer Tourenzahl auch bei verschiedener Dauer des Schüttelns dagegen etwas höhere Zahlen. Es dürfte daher die Schüttelmethode wegen der größeren Gleichmäßigkeit und der dadurch bedingten Sicherheit der Resultate unbedingt vorzuziehen sein.

Für die Best. der Gesamtphosphorsäure ist es gleichgültig, welche Säure (Königswasser, Salpeter-Schwefelsäure oder Salpetersäure) angewendet wird; nur HCl gibt niedrigere und ungleichmäßigere Werte. Vor dem Filtrieren des Mg-Nd. ist es dort, wo kein Rührwerk zur Verfügung steht, welches Filtrieren schon nach einer halben Stunde ermöglicht, unbedingt notwendig, denselben 24 Stunden absetzen zu lassen, da sonst, wie Vf. zeigt, erheblich zu niedrige Zahlen erhalten werden. (Chem.-Ztg. 30. 542—43. 2/6.) DITTRICH.

**Emile Jaboulay**, *Ermittlung des Kohlenstoffs in den Eisenlegierungen*. Die einfachste u. genaueste Methode zur Best. des C in Eisenlegierungen ist zweifelsohne die direkte Verbrennung im O-Strome. Da jedoch diese bei einzelnen Verb., wie z. B. Ferrochrom, nur sehr schwierig vor sich geht, empfiehlt Vf. statt der von einzelnen angewandten Chlormethode die Anwendung von *Oxylith* zur O-Erzeugung. Dasselbe gibt bekanntlich bei einfacher Berührung mit W. O und eignet sich durchaus für derartige Unterss. Der Generator steht mittels eines Dreiweghahns zur Linken in Verb. mit einem MAQUENNESchen Rohr und einer Waschflasche, KOH-Lsg. enthaltend, und zur Rechten mit 2 U-Röhren, enthaltend Natronkalk, bezw. trocknes CaCl<sub>2</sub>. Zum Erhitzen dient ein HERAEUSScher elektrischer Ofen (Modell C<sub>2</sub>), das Erhitzungsrohr ist 45 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 40 mm, das Verbrennungsrohr 67 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 25 mm. Zur Rechten des Ofens befinden sich noch ein CaCl<sub>2</sub>-Rohr, das Absorptionsrohr u. ein MAQUENNESches Rohr mit etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zweckmäßig wird man stets, besonders bei S-reichen Legierungen, wie z. B. *Ferromolybdänen*, noch ein Rohr mit Chromsäure einschalten. Zum Auffangen der CO<sub>2</sub> dienen 12 cm lange U-Röhren mit 3 Hähnen, enthaltend CaCl<sub>2</sub>, bezw. Natronkalk. *Ferrowolfram*, -*vanadin* und -*titan* lassen sich leicht direkt im O-Strome oxydieren, *Ferrochrom* u. *Ferrosilicium* mischt man zweckmäßig mit Mennige oder noch besser nach dem Vorschlage von BREARLEY und IBBOTSON (The analysis of steel works materials) mit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Anwendung des letzteren empfiehlt sich auch bei der Unters. von *Ferromolybdänen*, obwohl diese auch leicht allein verbrennen, und bei der Best. von *Ferromangan*. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. angewandten Gewichtsmengen (g) der betreffenden Legierung und des event. erforderlichen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ferrowolfram mit C unter 1%	3	g	—	Ferromangan . . . . .	0,5 g 1,5
„ „ 1—5% C	1	„	—	Ferromolybdän . . . . .	1 „ 1
Ferrovandän . . . . .	1	„	—	Ferrosilicium mit 25—33% Si	0,5 „ 5
Ferrotitan . . . . .	1	„	—	„ „ 50% Si . . . . .	0,5 „ 10
Ferrochrom (5—10% C) . . . . .	0,5	1,5		„ „ 75—85% Si	0,5 „ 16
„ (unter 5% C) . . . . .	1	„	3		

Die Arbeitsweise ist so, daß man über das im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befindliche Metall, bezw. Metallgemisch 10—15 Minuten einen CO<sub>2</sub>-freien Strom streichen läßt und dann den Ofen so reguliert, daß man ohne Änderung der Stromintensität in 30—35 Minuten eine Temperatur von 950—1000° erreicht. Bei Anwendung von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt die Verbrennung etwa nach 10—15 Minuten Erhitzen ein, bei Abwesenheit von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dauert es etwas länger. Nach 30—35 Minuten läßt man wieder 20—30 Minuten einen Luftstrom durch den App. streichen.

(Rev. générale de Chimie pure et appl. 9. 178—80. 13/5. [März.] Ugine [Saovien].  
 Soc. anonyme électrometallurg. Procédés P. GIROD.) ROTH-Cöthen.

**G. Velardi**, *Über den Nachweis von Borsäure*. CASTELLANA (Gaz. chim. ital. 36. I. 106; C. 1906. I. 1187) hat zum Nachweis von Borsäure die Anwendung von Kaliumäthylsulfat empfohlen, das auch nach Vf. manche Vorteile bietet. Jedoch ergaben Proben mit *Natriumborat*, *ammoniakal. Kupferchlorür*, *Kupfercarbonat*, *Chlornatrium*, *Chlorammonium*, *Natriumphosphat* und *Chloral* stets eine mehr oder minder deutliche Grünfärbung beim Entzünden ihrer Dämpfe, so daß also, entgegen CASTELLANA, die Rk. nicht als spezifisch für Br anzusehen ist. *Borsäure* läßt sich weit empfindlicher, u. zwar noch bis zu  $\frac{1}{10}$  mg Borat, mittels Curcumpapier nachweisen. (Gaz. chim. ital. 36. I. 230—32. 15/5. [Mai.] Padua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**V. Castellana**, *Über den Nachweis von Borsäure*. Antwort auf die Notiz von VELARDI (vgl. vorst. Ref.). Die vom Vf. angegebene Rk. ist auch nach Unterss. anderer Forscher durchaus verlässlich, da bei Ggw. von Kupfersalzen oder Chloriden niemals eine Grünfärbung der Flammenränder zu beobachten war.  $\text{CuCl}_2$  färbt entgegen VELARDI die Flamme nur blau, ebenso brennt sich bildendes Chloräthyl mit höchstens bläulich gefärbter Flamme. Bei der Ausführung der angegebenen Rk. verwendet man zweckmäßig ein mehr breites und hohes Reagenrohr und erhitzt das Gemisch von wenigstens 5 Tln. Kaliumäthylsulfat mit 1 Tl. der gepulverten Substanz vorsichtig mit kleiner Flamme derart, daß man das Rohr stets noch mit den Fingern halten kann. Besonders glänzend tritt die charakteristische Grünfärbung der Flamme auf, wenn man die Flamme abwechselnd stärker oder schwächer macht, bezw. der Mündung des Versuchsrohrs die dunkle Flamme eines Bunsenbrenners nähert. Ebensowenig wie die Ggw. von Kupfersalzen stört die von Phosphiten und Hypophosphiten beim Nachweis von Bor. Die Rk. von Borsäure gegen Curcuma wird bei Ggw. von Jodaten, Chloraten, Nitriten etc. (vgl. SPINDLER, Chem.-Ztg. 29. 566; C. 1905. II. 166) unsicher u. ist entgegen VELARDI an Empfindlichkeit der Rk. vom Vf. durchaus nicht überlegen. (Gaz. chim. ital. 36. I. 232—36. 15/5. [Jan.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**J. Davidsohn**, *Quantitative Bestimmung von Calciumoxyd, Calciumsulfat und Natriumsulfat in der Seife*. Das Verf. gründet sich auf die Unlöslichkeit von  $\text{CaSO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in absol. A., während  $\text{CaCl}_2$  darin ll. ist. 4—5 g der betreffenden Seife werden in einem Becherglas mit ca. 400 ccm W. gekocht unter Umrühren, die Gesamtseife mit verd. HCl zers., nochmals unter Umrühren gekocht und dann nach Zusatz einer gewogenen Menge Wachs erwärmt, bis dieses völlig geschm. ist. Den erstarrten Fettkuchen bestimmt man nach dem Auswaschen mit HCl-haltigem W. nach den üblichen Methoden. Das Waschwasser vereinigt man mit der übrigen event. noch trüben Lsg., filtriert von etwaigen in HCl unl. Füllmitteln ab u. füllt auf 1 l auf. In 200 ccm dieser Lsg. bestimmt man die Gesamtschwefelsäure in der Siedehitze als  $\text{BaSO}_4$ , in weiteren 200 ccm fällt man das Gesamtcalcium, nach dem Übersättigen mit  $\text{NH}_3$ , mit Ammoniumoxalat, filtriert nach etwa 4 Stdn. ab, glüht im Platintiegel und wägt als CaO. Schließlich werden 200 ccm des Filtrats im Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, mit etwa 100 ccm absol. A. versetzt, nach einstündigem Stehen filtriert und mit absol. A. gewaschen. Das ammoniakal. gemachte Filtrat wird mit Ammoniumoxalat gefällt, nach 4 Stdn. filtriert, mit h. W. ausgewaschen und Nd. samt Filter nach dem Trocknen und Glühen im Platintiegel als CaO gewogen. (Seifensiederzeitung 33. 438. 30/5. Berlin.) ROTH-Cöthen.

**C. Reichard**, *Beiträge zur Kenntnis der Metallreaktionen. Eine neue Reaktion des Nickels.* Erhitzt man gepulvertes und entwässertes Nickelsulfat oder auch Nitrat oder Chlorid am besten in einem halbkugeligen Porzellanschälchen mit der gleichen Menge völlig trockenen Methylaminchlorhydrats, so färbt sich die M. tiefdunkelblau, beim Abkühlen verschwindet die Färbung, und es hinterbleibt eine schmutzig graugelbliche, feste M., welche bald aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Erhitzt man von neuem, so tritt die Blaufärbung wieder auf und verschwindet beim Erkalten; die Rk. wird schon mit 0,1 mg Ni erhalten. — Entwässertes Co-Salz, in gleicher Weise mit Methylaminchlorhydrat erhitzt, gibt gleichfalls intensive dunkelblaue, ölige Tropfen, welche aber beim Erkalten ihre Farbe nicht ändern. (Chem.-Ztg. **30**. 556—57. 6/6.) DITTRICH.

**Frehse**, *Fälschung von Minium.* Das häufigste Fälschungsmittel für Minium ist Schwerspat, der vielfach durch Orange II aufgefärbt wird, damit sich der Zusatz nicht so leicht in der abgeschwächten Farbe der Meenige verrät. Auch Ocker ist beliebt. Zur Reinheitsprüfung behandelt man das Minium mit  $\text{HNO}_3$  und einer reduzierenden organischen Substanz, z. B. A., Formol, Zucker, wobei sich reines Minium völlig löste. Beim Schütteln mit A. verrät sich eine Auffärbung mit Orange II durch Färbung des A. Eine als Malerfarbe bestimmte Probe Minium bestand aus 25% Minium, 66,7% Ocker u. 8,3% Schwerspat. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 176—77. 15/5.) WOY.

**Nikolaus Matolcsy**, *Die Bestimmung des Quecksilbergehalts des Decoctum Zittmanni auf elektrolytischem Wege.* In die mit HCl angesäuerte Fl. werden 2 Elektroden eingetaucht, von denen die eine aus einer Platinplatte, die andere aus einer (1,5 cm breiten, 3,5 cm langen) Goldplatte von bestimmtem Gewicht besteht. Letztere, die, wenn sie an einem Pt-Drabt hängt, nur zu etwa  $\frac{2}{3}$  in die Fl. hineinragen darf, ist mit dem negativen Pol verbunden. Als Stromquelle dienen 2 Akkumulatoren oder 4—6 Leclanchéelemente; im ersteren Falle ist die Elektrolyse in 3—4, im letzteren Falle in 12—14 Stdn. beendigt. Die Goldplatte wird mit A. und Ä. gewaschen, im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und gewogen. Das nach der Vorschrift der ungarischen Pharmakopöe bereitete Decoctum Zittmanni fortior enthielt im Mittel 0,0745 g, das Decoctum Zittmanni mitius 0,021 g Hg pro Liter. (Pharm. Post **39**. 295. 13/5. Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Carl Goldschmidt**, *Über die quantitative Bestimmung von Kadmium.* Kadmium fällt aus seinen Lsgg. quantitativ aus beim Kochen seiner Salzlsgg. in Gefäßen von Aluminium bei Ggw. einer Spur Chromnitrat und Kobaltnitrat. Al ist der Katalysator. Auch bei Ggw. anderer Metalle gelingt so die quantitative Best. durch Katalyse. (Z. f. anal. Ch. **45**. 344. 11/5.) BLOCH.

**C. Reichard**, *Über eine neue Reaktion des Zinns.* Wird eine kleine Menge fein pulverisierter Harnsäure mit einem Tropfen Zinnchloridlg. durchtränkt, die M. darauf unter Umrühren tropfenweise mit konz. Natronlauge versetzt, bis nahezu alles gel. ist, und erhitzt, so bleibt, je nach der vorhandenen Zinnmenge ein grauer bis intensiv schwarzer Fleck zurück. Zinnoxidulverbb. geben diese Rk. nicht, ebensowenig Arsen- u. Antimonsäure. Pb und Cd liefern gleichfalls ein negatives Resultat. Kupferoxydhydrat wird beim Erhitzen auch ohne Zusatz von Harnsäure unter B. von CuO geschwärzt. Ein Gemisch von  $\text{HgCl}_2$  mit Harnsäure erzeugt beim Erhitzen mit Natronlauge neben gelbem Oxyd ein rotbraun gefärbtes Prod. Wismut gibt allein die gleiche Rk. wie Zinn, jedoch ist eine Verwechslung der beiden Metalle wegen der Unlöslichkeit des Wismutoxydhydrats in Natronlauge

ausgeschlossen. Zinn ist noch in Mengen von 0,0001 g auf die angegebene Weise nachzuweisen.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  zerstören den schwarzen Rückstand nur langsam u. unvollständig, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hebt die schwarze Farbe dagegen schon in der Kälte sofort auf. (Pharm. Centr.-H. 47. 391—94. 17/5.) DÜSTERBEHN.

**Chemische Fabrik C. H. Boehringer Sohn, Zur Untersuchung technischer Milchsäure.** Neuerdings erscheint *technische Milchsäure* auf dem Markte, welche mit freier Mineralsäure verfälscht ist. Es wird deshalb empfohlen, bei der Analyse technischer Milchsäure auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , Sulfate und Chloride zu prüfen. Außerdem prüfe man auf Eisen (mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ). Die Gehaltsgarantie der nach Gewicht verkauften technischen Milchsäure sollte stets nach Gewichtsprozenten erfolgen; eine Garantie nach Volumenprozenten ist unzulänglich, da durch Verunreinigungen (Zucker, Dextrin, Salze) die D. der S. geändert wird. (Färberzeitung 17. 153—55. 15/5. Nieder-Ingelheim a. Rh.) PRAGER.

**G. Guérin, Bestimmung der Harnsäure.** Man löst in 120—125 ccm Harn 1 g wasserfreie Soda, filtriert den Nd. von Erdalkaliphosphat ab, versetzt 100 ccm des Filtrats mit 25 ccm einer Lsg. von 50 g Ammoniumnitrat in W. ad 100 ccm, gibt 5 ccm  $\text{NH}_3$  hinzu und läßt bis zum anderen Tag stehen. Man sammelt alsdann das ausgefallte Ammoniumurat auf einem Filter, wäscht mit einer Lsg., die 10% Ammoniumnitrat und 1%  $\text{NH}_3$  enthält, nach, spritzt den Filterinhalt mit Hilfe von 100 ccm W. in einen Erlenmeyerkolben, gibt 40 ccm 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, erwärmt die Fl. auf 50° u. titriert mit einer 0,15%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung. 1 ccm dieser  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. entspricht 0,003 56 g Harnsäure. Das Verf. ist bei eiweißhaltigem Harn direkt anwendbar. Harne mit Harnsäuresediment müssen zuvor auf dem Wasserbade bis zur Lsg. der Ausscheidung gelinde erwärmt werden. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 516—17. 1/6.) DÜSTERBEHN.

**G. Gérard, Reaktion des Theobromins.** Versetzt man eine klare Lsg. von 0,05 g Theobromin in 3 ccm Wasser und 6 ccm Natronlauge mit 1 ccm  $\text{NH}_3$  und 1 ccm 10%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und schüttelt das Ganze durch, so erhält man eine durchscheinende, farblose, viel Luftblasen einschließende M., die sich bei 60° verflüssigt und beim Wiedererkalten zu einer farblosen, durchscheinenden Gallerte erstarrt, die bei Abschluß von direktem Sonnenlicht wochenlang beständig ist. Diese, wahrscheinlich auf der B. von Silbertheobromin beruhende Gallerte wird noch von 0,01 g Theobromin hervorgerufen. Kaffein gibt die Rk. unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 476—77. 16/5. [2/5.\*].) DÜSTERB.

**Jean Vamvakas, Nesslers Reagens als Mittel des Nachweises von Saponin.** Ein aus England stammendes Präparat mit dem Namen *Liqueur Laurain* war ein wss. Extrakt der Seifenwurzel, *Saponia officinalis*, D. 1,140, reagierte sauer, war braun gefärbt, roch nach Bananen und enthielt 1,6% Zucker. Es diente zur Bereitung schäumender Getränke. Bei der Prüfung dieses Präparates fand Vf. eine neue Rk. gegen NESSLERSches Reagens. Kocht man eine Saponin enthaltende Fl. auf u. versetzt sie nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen NESSLERSchem Reagens, so bildet sich ein gelber oder orangefarbener Nd., der sich nach einigen Stunden schmutzig grüngrau, dann grau, schließlich bleigrau verfärbt. Ohne Aufkochen fällt der Nd. sofort grau u. wird allmählich grauschwarz oder grünlichgrau. Nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure oder einer konz. Weinsäurelsg. bildet sich ein Nd. nicht.

Vf. kocht 100 ccm auf, klärt mit Bleiessig, filtriert, bringt den Nd. in ein Kölbchen, zers. ihn hier durch  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei sich bei Ggw. von Saponin ein starker

Schaum zeigt, filtriert, kocht das Filtrat zur Vertreibung des  $H_2S$  und teilt es in drei Teile. Ein Teil wird direkt mit NESSLERSchem Reagens geprüft, wobei sich die obige Fällung zeigt. Der zweite Teil wird mit NESSLERSchem Reagens aufgekocht, wobei ein schwerer grüngrauer oder schwarzgrauer Nd. ausfällt. Zum dritten Teil gibt man einige Tropfen konz. Weinsäurelsg., teilt ihn abermals u. kocht eine Hälfte auf, während die andere stehen gelassen wird. Beide Male zeigt sich kein Nd. Die Rk. tritt sehr gut mit Brauselimonaden und ähnlichen Getränken ein, sie versagt bei Bier u. schäumenden Weinen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 161—63. 15/5. Canea.) Woy.

**K. Siegfried**, *Cantharidinbestimmungen*. Nach einer kritischen Besprechung des Verf. des D.A.B. u. der von PANCHEAUD für die neue Schweizerische Pharmakopöe ausgearbeiteten Methode schlägt Vf. folgende Abänderung der letzteren vor. 15 g Cantharidenpulver übergießt man in einem 250 ccm - Erlenmeyerkolben mit 150 g Chlf., setzt 1 ccm HCl hinzu, schüttelt einige Minuten kräftig um, läßt das Gemisch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtriert 100 g durch ein glattes Filter von 18 cm Durchmesser in ein 200 ccm-Erlenmeyerkölbchen u. destilliert das Chlf. vorsichtig im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur ab. Auf den Rückstand läßt man kräftig 10 ccm PAe. fließen, schwenkt gut um und filtriert durch ein gewogenes, glattes Filter von 9 cm Durchmesser. Den im Kölbchen verbliebenen Rest spritzt man mit PAe. auf das Filter, spült Kölbchen und Filter mit PAe. nach u. trocknet das Filter bei  $50^\circ$ . Das Gewicht des Filterinhalts soll mindestens 0,08 g betragen, entsprechend 8% Cantharidin. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 342—45. 2/6.) DÜSTERBEHN.

**J. Wolff**, *Über die Bestimmung von Amylozellulose (unlöslicher Amylosen) in natürlicher Stärke*. Das vom Vf. angegebene Verf. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 389; C. 1905. II. 1557) bedarf bei der Anwendung auf natürliche Stärke einiger Abänderungen. Grundlage des Verf. bildet die Beobachtung von ROUX, daß auch die am schlechtesten zu behandelnden Amylozellulosen in W. von  $145^\circ$  l. sind, u. daß mit einem Malzauszuge behandelte Stärke auf  $145^\circ$  erhitzt und dann auf  $65^\circ$  abgekühlt ihre gesamte Stärkesubstanz verzuckert.

Man verteilt 2,5 g Stärke fein in 50 ccm W., hält  $\frac{1}{2}$  Stde. lang auf  $145$ — $150^\circ$ , kühlt auf  $65^\circ$  ab und gibt sofort 10 ccm eines 10%igen Malzauszuges zu, füllt nach Beendigung der Verzuckerung auf 200 ccm auf, filtriert, verzuckert 100 ccm mit 1 ccm  $H_2SO_4$ , im Autoklaven, neutralisiert, füllt auf 200 ccm auf und bestimmt die Glucose. Der erhaltene Wert  $\alpha$  stellt die Summe der Amylosen + der reduzierenden Substanz aus 10 ccm Malzauszug als Glucose berechnet dar. In weiteren 2,5 g bestimmt man die bei  $100^\circ$  l. u. verzuckerbare Amylose ( $\beta$ ) indem man sonst gleich verfahren nur bis  $100^\circ$  erhitzt. In einer dritten Menge von 2,5 g bestimmt man die bei  $65^\circ$  verzuckerbare Amylose ( $\gamma$ ), zu welchem Zweck man erst auf  $100^\circ$  erwärmt, um die Substanz aufzulösen, dann 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, im übrigen wie vorher verfährt.  $\alpha - \gamma$  stellt dann die zwischen  $65$ — $150^\circ$ ,  $\alpha - \beta$  die zwischen  $100$ — $150^\circ$ , die Differenz dieser beiden Werte die zwischen  $65$  bis  $100^\circ$  unl. und unverzuckerbaren Amylozellulosen dar. Die Glucosewerte rechnet man auf Stärke um. Den Wert für die Gesamtstärke erhält man durch Abzug des Malzwertes der angewandten 10 ccm von  $\alpha$ . (Ann. Chim. anal. appl. 11. 166 bis 167. 15/5. Paris. Lab. des brasserie de l'Institut PASTEUR.) Woy.

**Lucien Robin**, *Zur Bestimmung des Rohrzuckers, reduzierender Zucker und der Stärke in Schokolade*. Man verreibt 12 g der geraspelten Schokolade in einer Porzellanschale mit k. W. fein an, spült den Brei in einen Kolben über und benutzt

hierzu im ganzen genau 115 ccm W. Hierauf gibt man 5 ccm einer 5%ig. Bleiessiglsg. zu und hat jetzt die gesamte Zuckermenge der 12 g in 120 ccm Fl. gel. Man filtriert und benutzt das Filtrat zur direkten Polarisation, zur Polarisation nach Inversion u. zur Best. des reduzierenden Zuckers. Zur Inversion erhitzt man 50 ccm Filtrat + 5 ccm reiner HCl 10 Minuten lang auf 70°, füllt nach dem Erkalten genau auf 55 ccm auf und klärt, wenn nötig, mit etwas Kohle. Die Best. des reduzierenden Zuckers führt Vf. titrimetrisch mit gestellter FEELINGScher Lsg. aus. Die quantitative Best. der in der Schokolade befindlichen Stärke kommt dann in Betracht, wenn die mkr. Prüfung eine fremde Stärkeart hat erkennen lassen. Alsdann wird der bei der Klärung mit Bleiessig erhaltene Nd. mit k. W. ausgewaschen, mit dem Filter in einen Kochkolben gebracht und mit 80 ccm W. + 10 ccm HCl mindestens 3 Stunden am Rückfluskkühler gekocht. Man filtriert den gesamten Kolbeninhalt, wäscht in einem 500 ccm-Kolben aus und titriert die gebildete Glucose mit FEELINGScher Lsg. Man berechnet den Gehalt der Schokolade an Kakaosubstanz und setzt für den natürlichen Stärkegehalt des Kakaos 9,67%, auf 100 Teile Kakaosubstanz berechnet, ein. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 171—75. 15/5. Paris. Städt. Lab.) Woy.

**P. Harang**, *Über die Bestimmung der Trehalose in verschiedenen Proben von Trehala*. Vf. hat in 3 verschiedenen Trehalaproben den Trehalosegehalt bestimmt, indem er je 10 g der von den Insekten u. dem größten Teil der anhaftenden Dornen befreiten, zuvor pulverisierten Proben viermal 20 Minuten lang mit je 50 ccm 75%ig. A. auskochte, die alkoh. Auszüge filtrierte, im Vakuum zur Trockne dampfte, den Rückstand in 100 ccm Thymolwasser wieder aufnahm und auf diese Lsg. Trehalase in der früher (J. Pharm. Chim. [6] 23. 16; C. 1906. I. 404) angegebenen Weise einwirken liefs. Die 3 Proben enthielten 13,25% W. u. 27,19% Trehalose, bezw. 9,90% W. und 24,47% Trehalose, bezw. 10,29% W. und 21,06% Trehalose, entsprechend 30,48, 27,16, 23,48% Trehalose, auf Trockensubstanz berechnet. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 471—73. 16/5. [4/4.\*] Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERB.

**R. Kayser**, *Citronensäure im Himbeersaft*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (Z. f. öffentl. Ch. 12. 155—58; C. 1906. I. 1851) zeigt Vf., dafs bereits R. KRŽIŽAN und W. PLAHL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 207; C. 1906. I. 1290) und RUD. KUNZ (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 749—51; C. 1905. II. 791) in Himbeersäften Citronensäure gefunden hatten. Dagegen bedarf die Angabe von ED. SPÄTH (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 920; C. 1901. I. 1239), welcher sagt, dafs im Himbeersaft hauptsächlich Äpfelsäure neben geringen Mengen Citronensäure vorhanden sei, einer Einschränkung, und es sind in dieser Frage noch weitere Untersuchungen nötig. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 191. 30/5. [23/5.] Nürnberg.) DITTRICH.

**H. Franke**, *Beitrag zur Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaopräparaten*. Das FELSINGESche Schlämmerf. zur Best. von Kakaoschalen in Kakaopräparaten (Z. f. öffentl. Ch. 5. 27—30; C. 99. I. 645) liefert zu niedrige Zahlen, da durch das W. auch die darin l. Bestandteile der Kakaoschalen, insbesondere Kohlehydrate u. Gerbsäuren, ausgezogen werden und der Best. entgehen. Nach Verss. des Vfs. betragen diese Gewichtsverluste bei gerösteten Kakaoschalen 21,90 und 21,69%, bei Kakaosorten dagegen, welche durch Imprägnierung mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen sind und infolgedessen stärker durch W. zersetzt werden, 29%. Vf. schlägt deshalb vor, die durch Schlämmanalyse erhaltenen Zahlen mit bestimmten Faktoren, bei nicht alkalisiertem Kakao etwa mit 1,27, bei alkalisiertem dagegen mit einer höheren Zahl, nach Mafsgabe der bei der Aschebest. erhaltenen Pottasche-

menge, zu multiplizieren, um so die wahren Werte zu erhalten. (Pharm Centr.-H. 47. 415—17. 24/5.) DITTRICH.

**Küttner und Ulrich**, *Ein einfaches Rahmfettbestimmungsverfahren*. Für die Best. des Fettes im Rahm fehlt es heute noch an einer guten und rasch ausführbaren Methode, welche besonders infolge des Strebens, an Stelle der Milch nur den Rahm den Molkereien zu liefern, nötig ist. Vf. prüften ein von dem Molkereitechnischen Institut SICHLER & RICHTER, Leipzig bekanntgegebenes Rahmfettbestimmungsverf., welches das Abwägen des Rahmes umgeht. In einen Rahmbutyrometer werden annähernd 3 ccm Rahm hineingegeben und die angewandte Menge an einer Teilung abgelesen, sodann wird eine Verdünnung mit 10 ccm W. vorgenommen, gut geschüttelt und weiter wie bei Milch nach der Schwefelsäuremethode verfahren. Zur Berechnung dient eine besondere Tabelle. Die Resultate von 100 Analysen zeigen mit den nach dem gewichtsanalytischen GOTTLIEB-ROESEschen Verf. erhaltenen Zahlen sehr gute Übereinstimmung; im Durchschnitt ergab das volumetrische Verf. ein Plus von 0,17%, nur in einigen Fällen wurden 0,4 bis 0,5% mehr erhalten. Die neue Methode eignet sich deshalb sehr gut für die Praxis dort, wo es auf Schnelligkeit und bequeme Ausführung ankommt, und kann auch für Nahrungsmittellaboratorien für orientierende Unterss. empfohlen werden. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 162—66. Leipzig. 15/5. [4/5.]) DITTRICH.

**Lotterhos**, *Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Fettbestimmung im Rahm*. Vf. beschreibt u. prüft ebenso wie KÜTTNER u. ULLRICH (s. vorst. Ref.) den SICHLER & RICHTERSchen App. und kommt zu gleichem Resultat wie diese. (Milch-Ztg. 35. 255—56. 2/6. Leipzig. Molkereitechnisches Institut.) DITTRICH.

**E. Seligmann**, *Über das Verhalten der Kuhmilch zu fuchsinschwefliger Säure und ein Nachweis des Formalins in der Milch. (Zur Abwehr.)* In Entgegnung der EICHHOLZschen Kritik (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 499—500; C. 1905. II. 1814) seines Verf. weist Vf. nach, daß nach den in der Literatur vorhandenen Angaben und nach den von ihm selbst festgestellten Tatsachen das aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  hergestellte SCHIFFSche Reagens in schwach schwefelsaurer Lsg. viel empfindlicher ist zum Nachweis von geringen Mengen Formalin als das durch  $\text{SO}_2$  erhaltene; letztere muß zur richtigen Herst. des Reagens stets im Überschufs angewendet werden, u. sie stumpft dadurch die Wrkg. der Eiweißkörper so ab, daß sie die ihnen eigentümlichen Rkk. nicht mehr geben. — Das Dest.-Verf. wollte Vf. nicht beseitigen, vielmehr nur ein Mittel an die Hand geben, Formalin rasch oder auch dort nachzuweisen zu können, wo Destillationseinrichtungen fehlen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 268—70. Juni.) DITTRICH.

**C. E. Carlson**, *Die Guajakblutprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur*. Bei Vornahme der Guajakblutprobe ist dem „ozonhaltigen“ Terpentingöl  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) vorzuziehen; dieses übt dieselbe Wrkg. aus wie Terpentingöl, gibt aber eine sichere und schärfere Rk. — Terpentingöl, auch altes, das der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen ist, enthält kein Ozon, auch kein  $\text{H}_2\text{O}_3$ . Auch wird Guajaktinktur weder durch O der Luft, noch durch Ozon oder O in statu nascendi oxydiert oder blau gefärbt. Die Anwendung des Terpentingöls bei der Blutprobe hängt von der B. molekular gebundener Hydroxylgruppen ab, die durch direkte Addition die Guajaktinktur blau färben können. — Die Blaufärbung der Guajaktinktur durch Blut bei Ggw. von Terpentingöl oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht auf einer im Blute vorkommenden organischen Verb. Die Rk. verläuft so, daß diese Verb. aus dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder dem Terpentingöl OH aufnimmt und damit eine labile Verb. bildet, die

dann fast augenblicklich das OH an die Guajak tinktur abgibt. — Speichel hat die Fähigkeit, bei Ggw. von  $H_2O_2$  Guajak tinktur blau zu färben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 69—80. 19/5. [12/4.] Lund.)  
RONA.

**P. Soltzien**, *Die Sesamölkreaktionen*. (Vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 7. 28; C. 1906. I. 787.) Beim Ausschütteln mit 90%ig. A. allein geht sowohl derjenige Stoff in diesen aus dem Sesamöl über, der die Furfurolrk. bedingt, als auch derjenige, der die Zinnrk. bedingt. Dagegen fand Vf. beim Ausschütteln mit HCl, D. 1,125, die Vermutung von KREIS bestätigt, daß die Furfurolrk. und die Zinnrk. des Sesamöls nicht durch denselben Stoff bedingt und unabhängig voneinander sind. Ebenso ist die Zinnrk. unabhängig von der BISHOPSchen Rk. Gibt ein Sesamöl aus irgend einem Grunde die Furfurolrk. und die BISHOPSche nicht mehr, so wird man es unter Umständen noch durch die Zinnrk. identifizieren können. Beim Ausschütteln von Fettgemischen mit Sesamöl (*Margarinfett*) kommt man entsprechend schneller zum Ziele, auch wenn man mit KREIS zum Ausschütteln HCl, D. 1,19, anwendet, und kann man dann mit derselben Probe behufs Identifizierung beide Rkk. nacheinander ausführen. — In einer Anmerkung weist Vf. auf einen Schreibfehler in der früheren Arbeit (l. c.) hin. Bei Empfehlung des Acetons als Käsefettextraktionsmittel muß es heißen, daß harte Käse (nicht weiche) direkt mit Aceton extrahiert werden können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 138. Juni. Görlitz.)  
ROTH-Cöthen.

**P. Surre**, *Nachweis einer Wässerung von Wein und Milch*. Vf. benutzt hierzu die Diphenylaminrk. auf Salpetersäure, die er durch besondere Vorbereitung der zu prüfenden Fl. besonders verschärft. Man neutralisiert 50 ccm Wein genau mit Ätzkalk, trocknet in einer Porzellanschale unter Sandzusatz ein, zerreibt den trockenen Rückstand, spült das an der Schalenwand Haftende mit 2 ccm W. ab und gibt zur gesamten M. 50 ccm absol. A. zu, schüttelt einige Minuten, filtriert, verjagt den A., nimmt den Rückstand mit 2 ccm W. auf, gibt 0,2 g Knochenkohle zu, dampft auf 1 ccm ab u. läßt die Fl. durch ein Filter direkt auf die Diphenylaminlg. in konz.  $H_2SO_4$  auftropfen. Ein mit 10—15% W., das 0,0035 g  $N_2O_5$  im Liter enthielt, gewässerter Wein, gab die  $N_2O_5$ -Rk. sehr deutlich, während reine Weine die Rk. bisher noch nicht gegeben haben.

Bei Milch bringt man 100 ccm mit 1 ccm Eg. durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen auf dem Wasserbade zum Gerinnen, filtriert, dampft 50 ccm mit Sand ein, gibt schließlich 2 ccm W. zu, mischt mit 25 ccm absol. A. gut durch, filtriert und verfährt weiter wie oben. Natürlich sind alle zur Verwendung kommenden Reagenzien sorgfältig auf  $N_2O_5$  zu prüfen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 163—65. 15/5. Toulouse. Städt. Lab.)  
WOY.

**J. Brand u. J. Jais**, *Zur Farbestimmung der Würze und des Bieres mit  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{100}$ -Normaljodlösung*. Die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ , bzw.  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg., welche zu 100 ccm W. hinzugegeben werden müssen, bis die gleiche Farbe erhalten wird, werden als Ausdruck für die Farbe des Bieres angegeben. Da durch Zugeben von  $\frac{1}{100}$ -Lsg. ein wesentlich größeres Volumen erhalten wird als durch  $\frac{1}{10}$ -Lsg., ist eine Umrechnung event. durch Multiplikation mit 10 nicht gut möglich. Vff. haben deshalb Tabellen berechnet (siehe Original), welche eine leichte Umrechnung nach beiden Angaben gestatten. (Z. f. ges. Brauw. 29. 337—39. 1/6. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.)  
DITTRICH.

**Carl Wolff**, *Eine vereinfachte Kaffeebestimmung im Rohkaffee*. Der nach dem von TRILLICH u. GÖCKEL abgeänderten SOCOLOFFSchen Verf. (Extraktion des mit

Ammoniak durchfeuchteten Kaffees mit Essigäther) erhaltene Verdampfungsrückstand des Essigäthers wurde mit Magnesiamilch gekocht, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Durch Chlf. wurde daraus das Kaffein gel., die Lsg. im Kjeldahlkolben verdampft, im Rückstand N bestimmt u. daraus das Kaffein berechnet. In einer anderen Versuchsreihe wurde der Kaffee durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit Essigäther extrahiert; die Resultate stimmten mit den früheren gut überein. Da Kaffein in Chlf. sl. ist, wurde versucht, dasselbe dem Kaffee durch direktes Extrahieren mit Chlf. zu entziehen; es waren dazu 8 Stunden nötig, um die gleichen Zahlen für Kaffein wie nach SOCOLOFF zu erhalten. Für gerösteten Kaffee eignet sich dies Verf. jedoch nicht, die damit erhaltenen Werte waren ungleichmäÙig u. zu niedrig. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 186—89. 30/5. [19/5.] Breslau. Lab. von Dr. R. WOY.)

DITTRICH.

L. Georges und Gascard, *Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Morphins in der Toxikologie*. Die Verf. von MAYER, Fällung des Morphins durch eine KJ-HgJ<sub>2</sub>-Lsg., und von GERARD, Best. des vom Morphin absorbierten Jods, sind nicht sehr zuverlässig. Auf der Suche nach einer besseren Methode haben Vf. gefunden, daß eine neutrale oder schwach saure Morphinlsg. durch Jodsäure gelb bis rötlichgelb, durch weiteren Zusatz von NH<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk. mehr oder weniger intensiv braungelb gefärbt wird, und daß die Intensität dieser Färbungen in direkter Beziehung zur Menge des reagierenden Morphins stehen, so daß auf diese Weise das Morphin kolorimetrisch, etwa mit Hilfe des DUBOSCQ'schen App., bestimmt werden kann. Die Jodsäurefärbung ist am deutlichsten in Verdünnungen von 1:500 bis 1:5000, die Jodsäure-Ammoniakfärbung in Verdünnungen über 1:2500. Man braucht zur Ausführung der Best. eine 0,1256%ig. Morphinchlorhydratlsg., eine 5%ig. Jodsäurelsg. und 10%ig. Ammoniakflüssigkeit. — Die Färbung durch Jodsäure allein (man verwendet 5 ccm der erwähnten Lsg. auf 5 bis 20 ccm der zu untersuchenden Fl.) hat nach einer halben Minute ihren Höhepunkt erreicht und bleibt eine Viertelstunde unverändert, während die Jodsäure-Ammoniakfärbung 2—3 Minuten zu ihrer vollen Entw. braucht. Der Zusatz der Reagenzien muß möglichst gleichzeitig bei der Versuchs- u. der Vergleichsflüssigkeit erfolgen. — Da die Reduktion der Jodsäure bei dem nach der Methode von STAS-OTTO isolierten Morphin keine Rk. von absoluter Identität ist, müssen in solchen Fällen auch die beiden gewichtsanalytischen Methoden zur Anwendung kommen. Das zweite Verf. dient zur Kontrolle des ersteren. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 513—16. 1/6.)

DÜSTERBEHN.

Nikolaus Matolcsy, *Über die Alkaloidbestimmung von Cortex, Extractum und Tinctura Chinae*. Die quantitative Best. der Chinaalkaloide wurde in der früher angegebenen Weise (Pharm. Post 37. 177 u. 193; C. 1904. I. 1299) ausgeführt, mit der Abänderung, daß zur Extrahierung der Gesamtalkaloide Amylalkohol verwendet wurde, weil sich in diesem Lösungsmittel nicht nur das Chinin, sondern auch die übrigen Chinaalkaloide gut lösen. Festgestellt wurde, daß Amylalkohol aus einer gesättigten Kochsalzlsg. 1% W. aufnimmt, daß 10 ccm einer gesättigten amylnalkoholischen Lsg. 2,78 g Chinin, bzw. 1,48 g Chinidin, 0,13 g Cinchonin, 0,80 g Cinchonidin, u. daß 10 ccm einer gesättigten äth. Lsg. 0,21 g Chinin, bzw. 0,11 g Chinidin, 0,004 g Cinchonin und 0,03 g Cinchonidin enthalten. — Zur Best. des Alkaloidgehalts der Chinarinde kochte Vf. 4 g derselben mit ca. 30 ccm angesäuertem W. aus, filtrierte den Auszug in ein 150 ccm-Glas, wusch den Filterinhalt bis zu einem Gesamtfiltrat von 50 ccm mit W. nach, machte das Filtrat mit Kalkmilch alkal., setzte 59,40 ccm Amylalkohol u. 20 g NaCl hinzu, schüttelte, pipettierte von der amylnalkoh. Schicht 30 ccm in ein gewogenes Schälchen ab, verdunstete das Lösungsmittel vorsichtig, trocknete den Rückstand bei 100° und brachte ihn zur

Wägung. Diesen Rückstand, welcher die Gesamtalkaloide vorstellte, löste Vf. in 50 ccm angesäuertem W. auf, machte die Lsg. mit Natronlauge alkal., gab 20 g NaCl und 20,2 ccm absol. Ä. hinzu, schüttelte, pipettierte 10 ccm der äth. Schicht ab, verdunstete den Ä., trocknete den Rückstand, das Chinin + Chinidin, und brachte ihn zur Wägung. In analoger Weise wurde die Best. beim Extrakt u. bei der Tinktur ausgeführt. Gefunden wurden in *Cortex chinae succirubr.*: 9,93, 10,28% Gesamtalkaloide, 5,99, 6,20% Chinin + Chinidin, in *Cortex chinae convolut.*: 6,34, 7,30% Gesamtalkaloide, 4,26, 4,25% Chinin + Chinidin, in *Cortex chinae calisayae*: 2,90% Gesamtalkaloide, 1,82% Chinin + Chinidin, in *Extractum chinae*: 6,21, 6,06% Gesamtalkaloide, 2,98, 2,64% Chinin + Chinidin, in *Tinctura chinae*: 0,5399, 0,4363, 0,5379% Gesamtalkaloide, 0,1441, 0,2217, 0,2640% Chinin + Chinidin. (Pharm. Post 39. 345—47. 3/6. Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Henry B. Procter**, *Die Gerbmaterianalyse auf der Prager Konferenz*. Die Arbeit enthält die Vorschläge, die Vf. der nächsten Konferenz bezüglich der Gerbmaterianalyse vorzulegen beabsichtigt. Vf. beschäftigt sich zunächst mit der Frage der Filtration, dann mit den Ansprüchen, die an ein gutes Hautpulver zu stellen sind, doch sei bezüglich dieser Ausführungen auf das Original, bezw. spätere Berichte verwiesen. (Collegium 1906. 173—79. 2/6. [17/5.]) ROTHE-Cöthen.

**F. Utz**, *Der Nachweis von Petroleumdestillaten im Terpentinöl*. (Vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 217; C. 1904. II. 1262.) Vf. kritisiert die bisher zur Wertbest. des Terpentinöles vorgeschlagenen Methoden und kommt dabei zu dem Schluss, dafs ein sicheres Urteil über die Güte eines Terpentinöles sich nur unter Verwendung des Refraktometers und unter gleichzeitiger Benutzung des HERZFELDSchen App. abgeben läßt. Man bestimmt die Refraktion des betreffenden Öles, ferner den in rauchender  $H_2SO_4$  unl. Anteil desselben und die Refraktion dieses Anteils. (Apoth.-Ztg. 21. 399—400. 19/5. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

**Basilius Malenkovic**, *Beitrag zum Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalt*. Vf. hält den Ausführungen KÖHLERS (Chem.-Ztg. 30. 36; C. 1906. I. 608) die Gegensätze gegenüber, welche zwischen den verschiedenen Erdpechen (Naturasphalt) und Petrolpechen bestehen. Der Schwefelgehalt ist bei Naturasphalt in den meisten Fällen recht erheblich, bei Petrolpechen dagegen sehr niedrig. — Die Destillationskurve der Naturasphalte beginnt relativ niedrig u. steigt langsam an, Petrolpeche haben nur hochsiedende Fraktionen. Die Farbrrk. fallen für alle in Österreich verwendeten Erdpeche negativ aus, da Dernaer und Tataroser Asphalt Destillationsprodd. von Bergteer, also gar keine Erdpeche, sondern ein schwer zu klassifizierendes Prod. sind. Petrolpeche werden durch  $HgCl_2$  nicht gefällt, Naturasphalte geben damit Fällung. Um die erweichenden Zusätze mit Ausnahme von Bergteer nicht als Verfälschung bezeichnen zu müssen, empfiehlt es sich, den technischen Begriff Naturasphalt auszuschalten. Allzugrofse Mengen derartiger Zusätze werden vielfach wieder ausgelaugt u. machen den Asphalt oft wenig wetterbeständig. (Chem.-Ztg. 30. 473—74. 16/5. Wien.) DITTRICH.

**B. Thal**, *Die Analyse von Ebonitgegenständen*. Ebonit soll aus bestem Parakautschuk und ca. 29% Schwefel bestehen und höchstens 0,6% Asche enthalten. Zur Analyse wurde der Ebonit nach Entfernung der Lackschicht mit einer Raspel gröblich zerkleinert. Die Aschenbest. erfolgte mit 1 g Substanz durch vorsichtiges Erhitzen über dem Bunsenbrenner und späteres Glühen vor dem Gebläse im Porzellantiegel. — Zur Schwefelbest. wurden 0,5 g in kleinen Portionen in 20 ccm rauchende  $HNO_3$  unter leichtem Bewegen des Kölbchens eingetragen und sodann

alles auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine braunroten Dämpfe mehr weggingen. Nach Überführen in ein Schälchen u. Eindampfen wurde der Rückstand mit 3 Tln.  $\text{KNO}_3$  und 4 Tln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sehr vorsichtig verschmolzen. Aus der mittels Salzsäure erhaltenen Lsg. der Schmelze wurde durch Abdampfen die  $\text{SiO}_2$  abgeschieden und das Filtrat mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt; aus dem erhaltenen  $\text{BaSO}_4$  wurde S berechnet. — Die Probe mit rauchender Salpetersäure (0,5 g sind in gleicher Weise wie oben zu lösen) muß in der Durchsicht blank erscheinen; Aschengehalt über 0,6% trübt die Fl. Wie Vf. an einer größeren Zahl Analysen zeigt, genügt diese leicht auszuführende Probe zur raschen Entscheidung, ob der Ebonit nur aus Parakautschuk und Schwefel besteht oder verfälscht ist. — Zum Nachweis von Kautschukharzen und Kautschuksurrogaten verwendet Vf. die von HENRIQUES eingeführte Behandlung mit 8%ig. alkoh. NaOH. Etwa 1 g Ebonit wurde aus einem passenden cylindrischen Wäggläschen in einen weithalsigen, 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geschüttelt u. mit 100 ccm aus NaOH, aus Na u. 95%ig. A. bereiteter filtrierter 8%ig. Natronlauge übergossen. Der Kolben wurde, mit einem langen und weiten Steigrohr versehen, 4 Stunden auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt und der Inhalt sodann noch heiß durch ein gewogenes Filter filtriert und gut ausgewaschen. Zu dem nach dem Trocknen bei 100–105° erhaltenen Gewicht müssen noch 5,5% des Trockenfiltergewichts zuaddiert werden, zum Ausgleich der durch die NaOH gelösten Filtersubstanz. Reiner Ebonit gibt dabei 99–101,5% extrahierten Ebonit. Eine Korrektion durch Best. des von der Natronlauge gelösten freien Schwefels und des vom Ebonit zurückgehaltenen Ätznatrons (durch Schwefel- u. Aschenbest.) des Ebonitrückstandes, ist nur nötig, wenn dieser weniger als 99% beträgt. (Chem.-Ztg. 30. 499–501. 23/5. Chem. Abt. des Lab. des Kaiserl. russ. Kriegsministeriums.)

DITTRICH.

Theodor Panzer, *Über den forensischen Nachweis neuerer Arzneimittel.* Bei Anwendung des Verf. von STAS-OTTO finden sich in der Fraktion I. (Ä., bei saurer Rk. der Fl.): Sulfonal, Trional, Veronal, Hedonal, Aspirin, Salipyrin (in nennenswerter Menge auch in Fraktion IV.) und Acetopyrin, in der Fraktion II. (Ä., bei alkal. Rk. der Fl.): Pyramidon, Antifebrin (auch in Fraktion I.), in der Fraktion IV. (Amylalkohol): Antipyrin, Phenacetin. Die in W. swl. Verbb. bleiben beim Aufnehmen des Abdampfrückstandes des alkoh. Auszuges in wenig W. zum Teil ungel., weshalb es sich empfiehlt, das Ungel. aufzubewahren und eventuell nachträglich mit W. auszukochen. Antipyrin, Pyramidon, Phenacetin und Antifebrin sind noch in Mengen von 0,05 g in 500 g Leichteilen nachzuweisen; Antifebrin wird bereits in einigen Tagen durch Fäulnis zerstört, während die 3 anderen Verbb. auch nach längerer Zeit noch nachweisbar sind. — Für das *Pyramidon* hat Vf. folgende Rkk. aufgefunden. Der Körper zeigt die allgemeinen Alkaloidrkk., ist in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch in der Wärme farblos l., wird in wss. Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  blau, durch wenig  $\text{FeCl}_3$  gelb, durch mehr  $\text{FeCl}_3$  violett, dann rot gefärbt und durch überschüssiges  $\text{FeCl}_3$  rot gefällt. Auf Zusatz von MILLONS Reagens wird die wss. Lsg. vorübergehend blau, dann rot und scheidet endlich einen ziegelroten Nd. ab. Die wss. Lsg. scheidet auf Zusatz von überschüssiger starker Kalilauge einen weißen Nd. ab, der beim Schütteln mit Ä. in diesen übergeht; der Rückstand der äth. Lsg. zeigt die blaue Farbenrk. mit  $\text{HNO}_3$  nicht mehr. (Apoth.-Ztg. 21. 388. 16/5. Vortrag auf dem VI. internat. Kongr. in Rom.)

DÜSTERBEHN.

E. Friedberger, *Zur forensischen Eiweißdifferenzierung auf Grund der hämolytischen Methode mittels Komplementablenkung nebst Bemerkungen über die Bedeutung des Präzipitates für dieses Phänomen.* Die von NEISSER und SACHS (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 44; C. 1906. I. 407) angegebene, auf dem GENGOU-MORESCHI-

sehen Phänomen basierende Methode der forensischen Differenzierung von Blut ist als eine willkommene Ergänzung der UHLENHUTH-WASSERMANNschen Probe anzusehen. Es gelingt mittels des Komplementablenkungsverf. bei Verwertung wirksamer Sera auch mit Schweifs bis zu einer Verdünnung von  $\frac{1}{10000}$  die typische Eiweißrk. zu erhalten, wodurch Irrtümer bei der Beurteilung der Probe entstehen können. Es empfiehlt sich deshalb keineswegs, Sera, bezw. Quantitäten der einzelnen in Betracht kommenden Komponenten zu wählen, bei denen die Empfindlichkeit der Rk. über die für den Nachweis einer Eiweißmenge von  $\frac{1}{10000}$  erforderliche Grenze hinausgeht. Für das Zustandekommen der Komplementablenkung ist nicht die B. eines sichtbaren Präzipitates, sondern nur die Ggw. der beiden für die Präzipitation erforderlichen Komponenten notwendig. (Berl. klin. Wchschr. 43. Nr. 15. Königsberg i/Pr. Hyg. Inst. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

## Technische Chemie.

**Rudolf Heinz**, *Füllmaterial für Schwefelsäuretürme*. Hinter den Fortschritten, die das *Kammerverf.* gemacht hat, sind nur Glover- und GAY-LUSSACcher Turm zurückgeblieben infolge des Mangels eines geeigneten Füllmaterials. Vf. weist auf die großen technischen u. ökonomischen Vorteile hin, welche die Anwendung von GUTTMANNschen Hohlkugeln als Turmfüllung gegenüber der Füllung mit Koks oder mit Platten hat. (Z. f. angew. Ch. 19. 705—7. 20/4. [13/3.]) BLOCH.

**H. Rabe**, *Winkeltörper für Reaktionstürme*. Die Z. f. angew. Ch. 17. 80; C. 1904. I. 764 angestellten Berechnungen sind etwa um die Hälfte zu niedrig. Die vom Vf. eingeführten Füllkörper nehmen also sowohl hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit wie der Anlagekosten eine hervorragende Stelle unter den Reaktionstürmen ein. (Z. f. angew. Ch. 19. 708. 20/4.) BLOCH.

**A. G. Betts**, *Die elektrolytische Behandlung von elektrolytischem Schwamm*. Vf. glaubt, daß die Elektrochemie fast alle anorganischen, chemischen und metallurgischen Prozesse mit der Zeit verdrängen wird. — Der Schlammrückstand von der elektrolytischen Pb-Läuterung hat recht konstante Zus., wechselnd ist nur der Gehalt an Bi. Der beim Läutern von Cu restierende Schwamm ist wesentlich anders zusammengesetzt. Die Rkk. der darin enthaltenen, fein verteilten Metalle werden aufgezählt. Das bisher verwendete Verf. der Schlammbehandlung ist irrational. Vf. gibt ein Schema eines gemischt elektrolytischen Verf., das zum Patent angemeldet ist. Dabei wird die Schwefelsäure billig regeneriert, Cu, Bi, Sb billig gewonnen; es braucht nur eine kleine Materialmenge mit NaOH aufgeschlossen zu werden; Ag, Au und Bi werden elektrolytisch gewonnen. Die elektrolytische Wiedergewinnung von Cu und Ferrisulfat, bei der Diaphragmen aus perforiertem Holz verwendet werden, dessen Löcher mit Asbestpfropfen verstopft sind, wird beschrieben. Bewegte Kohlenanoden u. Schaufelräder sorgen für gute Durchrührung der Fl. Das Sb wird aus  $\text{SbF}_3$ -Lsgg. ca. 99,5%ig. niedergeschlagen. Die Pb-Anoden werden durch Baumwollumhüllung geschützt, um die B. von  $\text{SbF}_3$  zu verhindern. Das Ag wird aus methanschwefelsaurer Lsg., der ca.  $\frac{1}{12}$  Gelatine oder Gummi arabicum zugesetzt wird, elektrolytisch abgeschieden. Es löst sich leicht von den Ag-Kathoden ab und ist vollkommen rein. Vf. stellt eine Kostenberechnung auf u. gibt eine Reihe von Schlammanalysen, ferner eine Tabelle für die Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in verschieden konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwischen 2 und 90°. (Elektrochem. Ztschr. 13. 25—34. Mai.) W. A. ROTH-Greifswald.

**R. Racine**, *Wasserlöslicher Kesselstein*. Eine zur Unters. eingesandte Absonderung aus dem Kesselwasser einer Pumpstation war in W. löslich und erwies sich hauptsächlich als ein Gemisch von 75,8% NaCl, 16,1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 8,7% NaNO<sub>3</sub>. Da das an Chloriden und Nitraten arme Ruhrwasser verwendet war, konnte man vielleicht annehmen, daß ein ungeeignetes Kesselsteinmittel zur Anwendung gelangte; doch liefs sich darüber nichts ermitteln. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 168—69. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.])  
DITTRICH.

**Herm. Thiele**, *Wasserlöslicher „Kesselstein“*. Vf. vermutet, daß der von RACINE (s. vorst. Ref.) beschriebene wasserlösliche Kesselstein von Ausblühungen herrührt, welche an undichten Nähten, Armaturen, Dichtungen etc. sich zeigen, besonders wenn das Kesselwasser zur Vermeidung der Kesselsteinbildung mit Soda gereinigt wurde. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 191. 30/5. [17/5.] Dresden.)  
DITTRICH.

**Gustav Rauter**, *Anorganische chemische Industrie*. Bericht über die Fortschritte im zweiten halben Jahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 57—60. 5/2. 75—77. 20/2. 97—99. 5/3. 121—23. 20/3. Charlottenburg.)  
HAHN.

**Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo**, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Polemik gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (vgl. Z. f. angew. Ch. 19. 334; C. 1906. I. 1058). (Z. f. angew. 19. 712—15. 20/4. [19/3.] Hamborn.)  
BLOCH.

**Chr. Dralle**, *Glasindustrie*. Bericht über die Fortschritte im zweiten und dritten Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 217—19. 20/5. 241—44. 5/6. Aachen.)  
HAHN.

**E. Heyn**, *Über die Nutzenanwendung der Metallographie in der Eisenindustrie*. Vf. berichtet über im wesentlichen bekannte Fälle der Verwendbarkeit u. über die Richtung, in der sich metallographische Verff. in der Technik verwerten lassen, u. verweist besonders auf den Wert dieser Unterss. für die Materialkenntnis. Für einzelne Anwendungsgebiete werden Erläuterungen durch Abbildungen gegeben. (Stahl u. Eisen 26. 580—96. 15/5. [29/4.] Charlottenburg.)  
MEUSSER.

**Friedrich Gloger**, *Versuche über das Hammergarmachen von Kupfer mittels Silicium oder Siliciden*. Die Überführung des übergaren Kupfers in hammergares, d. h. die Reduktion des in dem fast völlig gereinigten Cu enthaltenen Cu<sub>2</sub>O zu Cu geschieht gewöhnlich durch Eintauchen von Polstangen. Es enthält zwar danach 99,7% Cu, ist jedoch infolge der beim Zähpolen sich bildenden Destillationsprodd. nach dem Erstarren nicht vollkommen dicht. Dichteres Material erhält man durch Zusatz von Phosphor- oder Mangankupfer statt des Polens. Vf. hat nun versucht, ob die Hammergare nicht auch durch Si bewirkt werden könnte. Dieser Stoff war aber ungeeignet. Vf. versuchte weiter *Mangansilicid* und erzielte damit leicht die Hammergare. Es wird das Cu im FRIEDRICHschen Gasflammpfen geschmolzen und nach etwa 1 Stunde so lange allmählich Mn<sub>2</sub>Si hinzugesetzt, als dieses mit dem Cu reagiert. Wird die Menge des Zusatzes sorgfältig abgepaßt, so enthält das Cu nur wenig oder kein Mn und kein Si, es ist zähe u. schmiegsam und dicht. Das Hammergarmachen mit Mn<sub>2</sub>Si geht sehr schnell vor sich. (Metallurgie 3. 253—56. Mai. Clausthal i. H. Sep. v. Vf.)  
MEUSSER.

**H. Hanow**, *Die im Laufe der vergangenen Brennereikampagne untersuchten vergorenen Maischen und Schlempen*. Es wurden 18 Maischen untersucht auf Vergärung, Säuregrad, Vorhandensein von Diastase, A., Vorhandensein noch vergär-

barer Stoffe und daraus ermittelt, ob die Maische gut vergoren war, oder, wenn dies nicht der Fall war, was die Schuld daran trüge. Wenn sich aus dem alkohol-freien Extrakt bei noch vorhandener Diastase durch Hefe noch mehr als 3% A. erhalten läßt, so deutet dies auf schlechte Gärführung, erhält man durch Diastase-zusatz, falls diese fehlte, noch erheblich A., so war die angewandte Diastase nicht gut, entsteht dabei kein A., so war der Grund in den Kartoffeln zu suchen. Eine rechtzeitige Unters. von vergorener Maische ist daher sehr wichtig. — Von den untersuchten 43 Schlempen enthielten manche noch A., was selbst bei geringem Gehalt (0,5%) einen ziemlichen Verlust bedeutet. Ein hoher Säuregehalt (über 0,5 bis 0,9) deutet auf Unreinlichkeiten bei der Aufbewahrung und kann ebenso wie nicht vollständig vergorene Maischen Veranlassung zu Krankheiten geben. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 180—81. Anal. Lab. der Spiritusfabrikanten in Deutschland. 17/5.)

DITTRICH.

G. Ellrodt, *Unterschied des Diastasegehalts von Malzen aus grobkörnigen und feinkörnigen Gersten*. DELBRÜCK gab bereits vor einigen Jahren an, daß in einer gleichen Gewichtsmenge der kleinen Gerste sich bedeutend mehr Keime — „die Arbeitsgesellen, die die Gerste machen“ — befinden, als bei der grobkörnigen. Die vom Vf. ausgeführten Unterss. führten zu einer Bestätigung dieses Ausspruches. Selbst bei gleichem Eiweißgehalt und bedeutend schlechterer Keimfähigkeit zeigte sich eine feinkörnige Gerste von 1000-Körnergewicht 29—30 g einer solchen von 44—45 g pro 1000 Körner bezüglich der Diastasebildung weit überlegen. Berechnet man den Wert der Diastaseeinheit aus dem Getreidepreis, so ergibt sich, daß man, die diastatische Kraft 100 als Einheit genommen, nach 9tägiger Führung auf der Tenne aus 100 kg grobkörniger Gerste 5920 diastatische Einheiten erzielt, die 1500 Pf. kosten würde, wogegen bei feinkörniger Gerste 7890 Einheiten 1200 Pf. Kosten ergeben. Für die Diastaseeinheit wäre dies 0,253, bezw. 0,125 Pf. Es kommt also bei einer grobkörnigen Gerste die diastatische Einheit doppelt so hoch zu stehen, als bei einer feinkörnigen. (Wchschr. f. Brauerei 23. 243—44. 19/5.)

PROSKAUER.

J. Schindler, *Vergleichende Versuche über die Leistung von hydraulischen und Spindelpressen*. Unter Mitwirkung von K. v. Gramatica, E. Kohlert u. K. Waschata. Die vorliegenden Unterss., die zugleich den Einfluß der Pressoperation auf die Zus. des Mostes und Weines aufklären sollten, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: Die Mostausbeute bei den verschiedenen Traubensorten (79,4 bis 85,7, im Mittel 82,7% der zerquetschten Trauben) schwankte weit weniger, als man bisher annahm. Die Ausbeute in den einzelnen Pressphasen ist bei hydraulischen und Spindelpressen wenig verschieden. Der Vorteil der hydraulischen Presse liegt nur zum kleineren Teil in der etwas größeren Druckleistung, zum weitaus größeren in der bequemerer Handhabung u. der Ersparnis an Zeit u. Handarbeitskraft. Die Pressarbeit geht mit der hydraulischen Presse beinahe doppelt so rasch von statten und wird besonders durch Verwendung von Zwischenböden sehr beschleunigt. Die in den einzelnen Pressphasen gewonnenen Moste unterscheiden sich dadurch, daß der Pressmost u. der erste Nachdruck durchschnittlich am zuckerreichsten sind, während der Vorlauf weniger und der zweite Nachdruck am wenigsten Zucker enthält. Der Vorlauf ist in der Regel am säurereichsten; in den folgenden Mostanteilen nimmt die S. fortwährend ab. Durch Beigabe der Nachdruckmoste zum erst abgepressten Most wird der Zuckergehalt des Mostgemisches nicht, der Säuregehalt nur wenig erniedrigt und die Mostqualität nicht merklich verschlechtert. Der Nachdruckmost ist auch bei hydraulischer Pressung nicht wesentlich gerbstoffreicher als der erste Pressmost. Von den aus den einzelnen Mostanteilen erzeugten Jungweinen hat der Vor-

lauf den niedrigsten Gehalt an Extraktstoffen, Mineralbestandteilen und  $P_2O_5$ ; diese Stoffe erfahren in den folgenden Anteilen eine mitunter ganz beträchtliche Steigerung. Der Verlust an S. ist bei den aus den gehaltvolleren Nachdruckmosten bereiteten Weinen wesentlich größer als bei den Weinen aus dem erstabgepressten Most und dem Vorlauf. Nur bei Weinen, welche aus stark angefaulten Trauben bereitet werden, ist der *Säureverlust* des Vorlaufes u. des Pressmostes fast ebenso groß wie der der Nachdruckmoste. Der Grad der Säureverminderung wird durch die Art der Weiterbehandlung der Jungweine stark beeinflusst. Ggw. von Hefe fördert die Tätigkeit der Äpfelsäure spaltenden Bakterien. Bei säurearmen Mosten empfiehlt sich baldiges Abziehen u. rasches Klären des vergorenen Jungweines, sowie möglichste Beschleunigung des Gärprozesses. Andererseits kann bei sehr sauren Trauben durch ein kurzes Angären der zerquetschten weißen Trauben die Tätigkeit der säurespaltenden Bakterien gefördert werden. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 653—87. Mai. St. Michele an d. Etsch. Landw.-chem. Vers.-Stat) MACH.

**Georg Bornemann**, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 399—401. 2/5.) BLOCH.

**Urbain**, *Verseifung von Ölen durch Fermente*. PELOUZE beobachtete bereits 1850 beim Zerreiben ölhaltiger Samen mit W. ein allmähliches Sauerwerden der Mischung. Weiter beschäftigten sich MUNTZ, FLEUBY, MAILLOT, GREEN u. SIGMUND mit der Frage, die dann systematisch von CONNSTEIN, HOYER u. WARTENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3988; C. 1903. I. 100) erforscht wurde. Vf. schildert die Arbeiten von NICLOUX, die zur Isolierung des Cytoplasmas geführt haben, und die Ergebnisse eigener Unterss. (vgl. Vf. und Mitarbeiter, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1291; 139. 641; C. 1904. II. 134. 1548). CONNSTEIN und NICLOUX haben sich behufs der technischen Ausbeutung ihrer Entdeckungen und der damit in Zusammenhang stehenden Arbeiten vereinigt, und erörtert Vf. noch kurz die ökonomischen Vorteile bei Anwendung des fermentativen Fettsplattungsverf. unter Benutzung von Ricinussamen, bezw. isoliertem Cytoplasma. (Les Corps gras 32. 291—93. 15/4. 306. 1/5. u. 325—26. 15/5.) ROTH-Cöthen.

**Carl Schwalbe**, *Farbstoffe*. (Bericht über die Fortschritte von April bis Dezember 1905. (Chem. Ztschr. 5. 101—5. 5/3. 124—32. 20/3. Darmstadt.) HAHN.

**P. P. Wicktorow und N. W. Philippow**, *Zur Frage der Darstellung des roten Paranitranilinlacks für den Kattundruck*. Die Vff. schlagen das p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphtol auf Stärke nieder und benutzen den so erhaltenen p-Nitranilinrot-Lack für die Illuminierung des Küpenartikels als Ersatz für die gewöhnlich aus Zinnober und organischen Lacken bereiteten Prodd. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 181—84. 15/5. Iwanowo-Wosnessensk. Fabrik von NOWIKOW.) PRAGER.

**H. Pomeranz**, *Zur Kenntnis des p-Nitranilinrots*. Zur Erlangung einer guten Nuance von p-Nitranilinrot müssen nach den Verss. des Vf. folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Die Komponenten, namentlich das  $\beta$ -Naphtol, muß im Momente der Kuppelung gelöst sein. 2. Um eine klare Lsg. von  $\beta$ -Naphtol herzustellen, muß man überschüssiges Alkali anwenden; andererseits wirkt freie Natronlauge bei gewisser Konzentration aussalzend auf Naphtolatrium; beim Trocknen der naphtolpräparierten Stoffe kann daher eine Ausscheidung des Naphtolnatriums erfolgen. 3.  $\beta$ -Naphtol ist in Seife l. 50 g Fettsäure mit Natronlauge

neutralisiert und zu 1 l verd., lösen bei 70—80° 25 g  $\beta$ -Naphтол. Die bei 70—80° hergestellten Lsgg. scheiden beim Erkalten einen Teil des  $\beta$ -Naphтols kristallinisch aus; durch Zusatz von Ätzlauge zur Seifenslg. wird die Ausscheidung verhindert.

Vf. empfiehlt, zur Herstellung der Naphтолpräparation das  $\beta$ -Naphтол in Seife zu lösen und dann mit (möglichst wenig) Ätzlauge zu versetzen. Die so hergestellte Präparation leidet am wenigsten beim Dämpfen und gibt die besten Resultate. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 184—85. 15/5. Druckerei der Akt.-Ges. Zawiercie.)

PRAGER.

**F. Erban**, *Über Lichtechtheit und Ätzbarkeit der wichtigsten Schwefelfarbstoffe*. Vf. hat in der Österr. Wollen- und Leinen-Ind. 1904. 304 eine Zusammenstellung der bis 1904 im Handel erschienenen Schwefelfarbstoffe mit Angabe ihrer Wasch- und Seifenechtheit veröffentlicht. Als Ergänzung folgt jetzt eine tabellarische Übersicht über die Lichtechtheit und Ätzbarkeit zahlreicher Schwefelfarbstoffe. (Färberzeitung 17. 155—57. 15/5. 172—75. 1/6. 189—93. 15/6. Wien.) PRAGER.

**H. Wefers Bettink**, *Vergiftungserscheinungen nach Gebrauch von gefärbter Kreide* waren bei zwei Personen beobachtet worden. Vf. hat festgestellt, daß diese Erscheinungen mit dem Bleigehalt der farbigen Kreiden zusammenhängen können. Die grüne Kreide war mit einem Gemisch von Bleichromat und Berlinerblau gefärbt, die ockergelbe mit gelbem Ocker, die orange gelbe mit gelbem und rotem Bleichromat. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 513—14. 19/5. [April.] Utrecht. Pharm. Tox. Lab.) LEIMBACH.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz**, *Über die Gerbung der Gelatine bei der Entwicklung, besonders mit Pyrogallol*. Die Pyrogallolentwickler besitzen nach den heutigen Anschauungen unter den Entwicklern allein die Eigenschaft, die Gelatine der Negative während der Entw. zu gerben. Um zu erfahren, ob die Operation der Entw. zum Gerben der Gelatine durch die Pyrogallolentwickler unerlässlich ist, haben Vf. Gelatineblätter in einen Entwickler aus 1000 g W., je 30 g wasserfreiem Natriumsulfit und Natriumcarbonat und 10 g Pyrogallol eingetaucht und gefunden, daß diese Gelatineblätter oder solche Negative, die in einem nicht gerbenden Entwickler hervorgerufen sind, nicht merklich unl. werden, wenn sie mit dem Entwickler nur eine Stunde lang in Berührung sind, daß eine Gerbung aber eintritt, wenn die Gelatineblätter oder Negative bei Luftzutritt mehrere Tage in dem Pyrogallolentwickler liegen blieben. Weitere Verss. ergaben, daß eine 1%ig. Pyrogallollsg. mit 3% Natriumcarbonat bei Luftzutritt bereits innerhalb 2 Tagen, eine 1%ig. Pyrogallollsg. mit je 3% Natriumcarbonat und Natriumsulfit erst nach 4 Tagen die Gelatine unl. macht, während eine 1%ig. Pyrogallollsg. ohne weiteren Zusatz selbst nach einem Monat keine wesentliche Unlöslichkeit bewirkt. Bei der Erzeugung der Unlöslichkeit der Gelatine ist die Wrkg. des Luftsauerstoffs von wesentlicher Bedeutung, denn bei Luftabschluß ruft keine der erwähnten Lsgg. Unlöslichkeit der Gelatine hervor.

Nicht die Entw. selbst bewirkt die Gerbung, sondern das dabei entstehende Oxydationsprod. So macht eine gesättigte, was., ca. 0,5%ig. Chinonlsg. die Gelatine in kurzer Zeit bei Luftabschluß unl. — Verss. mit anderen Entwicklern als Pyrogallol ließen erkennen, daß dieselben nicht in allen Fällen eine n. Gerbung der Gelatine bewirken. — Man kann also annehmen, daß sich das Pyrogallol unter der Einw. des aus dem Bromsilber frei werdenden Broms oxydiert, und daß dieses Oxydationsprod. die Gelatine unl. macht. Wenn die anderen Entwickler unter den gewöhnlichen Bedingungen die Unlöslichkeit der Gelatine nicht bewirken, so kommt dies wahrscheinlich daher, daß ihre Oxydationsprodd. von dem im Entwickler ent-

haltenen Natriumsulfit leicht reduziert werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 4. 122—26. Mai. [23/4.]) DÜSTERBEHN.

**H. Wolfram**, *Wertverluste der Kohlen beim Lagern im Freien*. Dafs sich der Wert von Kohle, welche im Freien lagert, infolge von Witterungseinflüssen allmählich vermindert, ist bekannt. Es findet eine langsame Oxydation durch den Luftsauerstoff unter Beihilfe des W. statt, welche unter Umständen zu Entzündungen führen kann, und es gehen wertvolle, gasförmige Bestandteile fort. Vf. zeigt an der Hand von Tabellen und graphischen Darstellungen aus dem Betriebe des Gaswerks Königsberg i. Pr., wie der Wassergehalt von Kohle, welche Regen und besonders Schnee ausgesetzt war, von 1,47 bis auf 11,06% steigt, und wie infolge dessen die Ausbeute an Gas und der übrigen Nebenprodd. erheblich abnimmt. (J. f. Gasbel. 49. 433—37. 19/5.) DITTRICH.

**Curt Hübner**, *Beiträge zur Kenntnis der Schweißkohle*. Um einen Einblick in die Bestandteile der Schweißkohle zu gewinnen, unterzog Vf. den in Bzl. I. und unI. Teil der Schweißkohle, sowie den in Ä. I. Teil einer zuvor mit Bzl. erschöpften Schweißkohle, Prodd., welche ihm von den RIEBECKSchen Montanwerken in Webau zur Verfügung gestellt worden waren, einer näheren Unters. — I. In Bzl. I. Teil der Schweißkohle: Die fraktionierte Dest. des Benzolextrakts einer sehr reinen Schweißkohle verlief ziemlich resultatlos, und ohne einen Rückschlufs auf die eigentliche Zus. der Schweißkohle zu gestatten. Aus der Fraktion vom  $Kp_{20}$ . 195—220° liefs sich ein *KW-stoff*  $C_{23}H_{46}$ , weisse Nadelchen aus A., F. 52—53°, isolieren. Festgestellt wurde nur, dafs bei der Dest. des Benzolextrakts in grosser Menge *KW-stoffe* von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+2}$  gebildet werden. Ohne Zweifel befinden sich aber auch sauerstoffhaltige Körper unter den Destillationsprodd. — Durch Behandeln mit Ä. liefs sich das Benzolextrakt in einen in Ä. I. und einen in Ä. unI. Teil zerlegen. Der in Ä. I. Teil schied beim Umkristallisieren aus A. eine *Verb.*  $C_{16}H_{32}O$ , anscheinend ein Keton, in mkr. weissen Nadelchen, F. 77—78,5°, ab, die gegen Brom, Benzoylchlorid, Chromsäure und konz. HCl indifferent war und beim Erhitzen unter B. eines paraffinartigen *KW-stoffes* CO abspaltete. — Aus dem in Ä. unI. Teil des Benzolextrakts liefs sich durch Kristallisation aus Eg. ein dem vorhergehenden sehr ähnlicher Körper von der Zus.  $C_{12}H_{24}O$  gewinnen; weisse, mkr. Nadelchen, F. 82—83°, unI. in Alkalien, indifferent gegen Brom und Oxydationsmittel. — Die reine Schweißkohle enthält also einige Körper, denen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n}O$  zukommt, und die sich bei der Dest. des Benzolextrakts wahrscheinlich unter Abspaltung von CO an der B. der Paraffine beteiligen.

II. In Bzl. unI. Teil der Schweißkohle: Diesem Teil der Schweißkohle konnte durch 10%ig. Sodalsg. eine wahrscheinlich zu den Huminsäuren gehörige, amorphe *Säure*,  $C_{38}H_{34}O_{18}S_2$ , entzogen werden; braunschwarze, körnige M., schm. beim Erhitzen nicht, sl. in  $NH_3$  und Sodalsg., etwas schwerer in Natronlauge, unI. in Ä., PAe. und Bzl., wl. in h. W., etwas leichter in A. Liefert bei der Dest. mit Kalk einen merkaptanartigen Körper.

III. In Ä. I. Teil einer zuvor mit Bzl. erschöpften Schweißkohle: Dieser Teil enthielt in geringer Menge ebenfalls eine braune, amorphe, jedoch schwefelfreie S., die bei 70° zu sintern begann und erst bei 100° geschmolzen war, ll. in  $NH_3$ , Sodalsg., Natronlauge und den üblichen organ. Lösungsmitteln. (Arch. der Pharm. 244. 196—215. 25/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**R. Geipert**, *Beiträge zur Berechnung des Nutzeffektes von Feuerungsanlagen*. Solche Berechnungen können nach der Methode von BUNTE (J. f. Gasbel. 1878. 63. 90) nunmehr genauer durchgeführt werden, da man hohe Temperaturen jetzt

leicht messen kann. 1. Änderung der Wärmekapazitäten  $c$  der Gase mit der Temperatur. Die Werte für die spezifischen Wärmen der permanenten Gase, von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ , nach MALLARD u. LE CHATELIER, LE CHATELIER, LANGEN u. HOLBORN u. AUSTIN werden zusammengestellt u. diskutiert. Für die folgenden Berechnungen sind die Werte von LE CHATELIER als die derzeit zuverlässigsten benutzt. 2. Berechnung der sogenannten wahren Anfangstemperaturen  $t$ , das sind die Temperaturen, auf die die entstehenden Verbrennungsprodd. durch die Reaktionswärme  $W$  gebracht werden, und die durch die Gleichung  $W = c \cdot t$  gegeben sind. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die mittleren Wärmekapazitäten  $c$  sich mit der Temperatur ändern. Für eine Reihe von typischen Brennstoffen werden die  $c$ -Werte und die Anfangstemperaturen für verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Rauchgase berechnet (cf. die Tabellen und Kurven des Originals). Die höchstmöglichen Anfangstemperaturen sind für Kohlenstoff (21%  $\text{CO}_2$  in den Rauchgasen) 2091°, Saarkohle mittlerer Zus. (18,83%  $\text{CO}_2$ ) 2033°, Petroleum (für Äthylen 15,05%  $\text{CO}_2$ ) 2066° und für Leuchtgas (11,17%  $\text{CO}_2$ ) 2160°. 3. Die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, relativ klein und kann hier vernachlässigt werden. — Auf Grund der erwähnten Tabellen erfolgt 4. die Berechnung der Wärmevorgänge in einem Münchener Generatorofen. Danach gehen von erzeugten 3982 Kal. im Generator 543 verloren; die an den Ofenraum abgegebene Wärmemenge beträgt 65,5% vom Heizwert des Koks. Für die Temperatur im Generator werden 1069°, für die Höchsttemperatur im Ofen 1956° berechnet. 5. Vergleich einer Generatorfeuerung ohne Dampfzufuhr mit einer solchen mit Dampfzufuhr. Die eingehenden Berechnungen zeigen, daß die Zuführung von Wasserdampf immer von Vorteil ist, besonders aber dort, wo nur die Oberluft, nicht auch die Unterluft vorgewärmt wird. Die Zufuhr von Wasserdampf ist den Temperaturverhältnissen anzupassen; soll die Temperatur im Generator nicht unter 1000° sinken, so ist nur eine Wassermenge von 0,216 kg  $\text{H}_2\text{O}$  pro 1 kg C zulässig. 6. Berechnung der Wärmevorgänge in einem mit Koks gefüllten Schachtofen. Für einen angenommenen bestimmten Fall werden die Wärmevorgänge und die für eine bestimmte einzublasende Menge Wasserdampf nötige Menge Koks berechnet. 7. Temperatur der Knallgasflamme. Bei Vernachlässigung der Dissociation des Wasserdampfes würde sich für diese Flamme 3290° berechnen, unter Berücksichtigung der Zahlen von HABER für diese Dissociation ergibt sich eine Maximaltemperatur von 3012°. 8. Temperatur der Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flamme. Unter Verwendung der HABERSchen Zahlen für die Dissociation des  $\text{CO}_2$  berechnet sich eine Flammentemperatur von 2764°. Wird CO aus dem Generator mit Luft verbrannt, so erhält man theoretisch eine Höchsttemperatur von 1569°. (J. f. Gasbel. 49. 437—44. 459—64. 478—80. 19/5. bis 2/6. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der techn. Hochschule.)

BRILL.

**K. Jurisch, Blausäure in Feuergasen.** Trotz der vorzüglichsten Absorptionseinrichtungen und sorgfältigster Überwachung fand man in den Schornsteingasen einer Fabrik, welche täglich große Mengen blausäurehaltiger Gase zu bewältigen hatte, immer noch Spuren von Cyanwasserstoffsäure. Die daraufhin veranlaßten Unterss. der Rauchgase auf Cyanverbb. [kalte 25%ig.  $\text{NaOH} + \text{Fe}(\text{OH})_2$ ] sofort nach ihrer Entw. führten stets zum gleichen positiven Resultat. Die nachgewiesene Blausäure konnte demnach nur von den in Kesseln verfeuerten Steinkohlen stammen; ihre B. ist so merkwürdig als wichtig. (Chem.-Ztg. 30. 393—94. 28/4.) BLOCH.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 170167 vom 21/8. 1903. [1/5. 1906].

**A. Koch**, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung von fuselölarmen oder fuselölfreien vergorenen Flüssigkeiten*. Das Verf. bezweckt, die B. der das Fuselöl im wesentlichen ausmachenden Homologen des Äthylalkohols bei der Gärung selbst dadurch möglichst zu verhindern, daß die der alkoh. Gärung unterliegende Fl. gleichzeitig mit elementarem Sauerstoff u. Influenzelektrizität behandelt wird. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß in den Inhalt des Gärungsgefäßes die aus Platinspitzen bestehenden Polen einer Influenzmaschine eintauchen, während gleichzeitig aus einer zwischen den beiden Platinspitzen mündenden Röhre Sauerstoff eingeleitet wird, der durch die zwischen den Platinspitzen stattfindenden elektrischen Entladungen ozonisiert wird. Eine Schädigung der Gärungsorganismen soll einerseits hierbei nicht eintreten, während andererseits solche Substanzen gebildet werden sollen, wie sie sonst nur bei langer Lagerung der vergorenen und unter Umständen destillierten Fl. auftreten.

Kl. 6b. Nr. 171170 vom 13/4. 1905. [5/5. 1906].

**Albert Hellwig**, Belchatow, Kreis Petrikau, *Verfahren zur Bereitung von Bierwürze aus Malz in ununterbrochenem Betriebe*. Das Ausziehen der Extraktstoffe aus dem Malz erfolgt schnell und rationell in der Weise, daß man durch das im Maischbottich aufgehäuften Malzgut einen ununterbrochenen Wasserstrom unter stetigem Umrühren des Malzes fließen läßt. Diese Durchmischung des Gutes erfolgt aber nicht wie früher derart, daß das Malz aus den oberen in die unteren Schichten und umgekehrt gelangt, sondern in der Weise, daß nur die Teilchen innerhalb der wagerechten Schichten ihre Lage zueinander ändern. Hierdurch wird ein Auflockern des gesamten Gutes erlangt, ohne daß die von oben nach unten fortschreitende Auslaugung des Malzes gestört wird, und es wird dem W. Zutritt zu der gesamten Oberfläche des Malzes verschafft, so daß diesem fast alle Extraktstoffe entzogen werden.

Kl. 6a. Nr. 170121 vom 14/6. 1905. [4/5. 1906].

**Christian August Petersen-Schepelern**, Vejle, Pr. Daugaard u. **Carl Walter Schwanenflügel**, Kopenhagen, *Verfahren zum Raffinieren von Rohspiritus, besonders Rohspiritus aus Lüftungswürze, mittels Wasserstoffsperoxyds*. Der aus Lüftungswürze und in analoger Weise (Lüftung der Hefewürze) gewonnene Rohspiritus enthält außer dem Fuselöl noch empyreumatische Stoffe, die diesem Spiritus seinen charakteristischen Geruch verleihen und die weder durch die übliche Rektifikation, noch durch chemische Behandlung, z. B. mit Wassersperoxyd u. darauffolgender Filtration über Holzkohle entfernt werden können. Dies gelingt nun, wenn man diesen Rohspiritus der gleichzeitigen Einw. von Wasserstoffsperoxyd und Tierkohle unterwirft. Die letztere wirkt dahin wahrscheinlich in der Weise, daß sie das Wasserstoffsperoxyd lebhaft zersetzt und den dabei freiwerdenden Sauerstoff an ihrer Oberfläche verdichtet, der nun eine besonders starke oxydierende Wirkung auf die empyreumatischen Stoffe und auch auf die Fuselöle ausübt, die dadurch vernichtet werden.

Kl. 8m. Nr. 169923 vom 12/4. 1904. [19/4. 1906].

**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy**, Basel, Ver-

fahren, Färbungen und Drucke mit basischen Farbstoffen lichtechter zu machen. Noch lichtschützender als das nach Pat. 141 508 (vgl. C. 1903. 1242) angewendete Zinkpolyglykosat wirkt nun eine Mischung eines Kupfersalzes (Kupfersulfat) u. Glykose, mit deren wss. Lsg. die Ausfärbungen imprägniert werden. Letztere Lsg. hat vor der des Zinkpolyglykosats noch den Vorzug der dauernden Haltbarkeit, während sich letztere bei längerem Stehen braun färbt, wodurch die Reinheit der Färbungen ungünstig beeinflusst werden.

**Kl. 8m. Nr. 170228** vom 31/3. 1904. [26/4. 1906].

**Georg Bethmann**, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und Wolle führenden Fasergemischen*. Nach Pat. 130 309 wird bei der Färbung von Wolle mittels Anilinschwarz eine Anilinklotzmischung von solchem Chloratüberschufs angewandt, dafs derselbe zur Vernichtung der reduzierenden und sonst der Entw. von Oxydationsschwarz hinderlichen Eigenschaften der Wolle genügt u. sie für Anilinschwarz aufnahmefähig macht. Wird nun die Wolle vor dem Färben gründlich mit Alkali gewaschen und nachdem mit SS. zwecks Neutralisation ihrer alkal. Eigenschaften behandelt, so gelingt das Anilinschwarzfärben mit einer Anilinklotzmischung, welche lediglich einen Chlorgehalt in der Höhe besitzt, wie ihn das Anilin zu seiner Farboxydation benötigt. Auf diese Weise wird der leicht schädlich auf die Wollfaser einwirkende Chloratüberschufs vermieden.

**Kl. 8n. Nr. 168598** vom 26/3. 1904. [26/4. 1906].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zum Pfaltschen oder Drucken von Sulfifarben auf pflanzlichen Fasern*. Beim Pfaltschen oder Drucken von Schwefelfarbstoffen bildet das zum Lösen des Farbstoffes notwendige Schwefelalkali, welches die Druckwalzen angreift und selbst schnell zers. wird, eine erhebliche Schwierigkeit. Als Ersatz desselben werden nun dessen bei gewöhnlicher Temperatur unwirksame Formaldehydverb. nach Pat. 164506 (vgl. C. 1905. II. 1749) der Druckmasse zugesetzt u. der Schwefelalkali nach dem Drucken durch Dämpfen unter Zusatz von Lauge, Soda, Sulfit, Hydrosulfit oder Ammoniaksalzen zurückgebildet.

**Kl. 12e. Nr. 169817** vom 28/6. 1904. [23/4. 1906].

**Julius Albert Elsner**, Dortmund, *Verfahren zur Abscheidung der in Hochofengasen u. dergl. enthaltenen festen magnetisierbaren Bestandteile (z. B. Eisenstaub) mittels Durchleitens der Gase durch mit Stäben oder Platten ausgestattete Kammern*. Zur besseren Abscheidung der in Hochofengasen u. dergl. enthaltenen festen magnetisierbaren Bestandteile (z. B. Eisenstaub) mittels Durchleitens der Gase durch mit Stäben oder Platten ausgestattete Kammern werden diese Stäbe oder Latten nun magnetisiert. Diese Magnetisierung geschieht vorteilhaft mittels Durchleitens elektrischer Ströme; dabei werden Abklopper oder Abstreicher von Zeit zu Zeit in Bewegung gesetzt, um den angezogenen Eisenstaub loszustreichen, abzuschütteln oder sonstwie zu entfernen. Zu dem Zweck ist ein Ausschalter für den elektrischen Strom angeordnet, der mit dem Inbetriebsetzen der Abklopper den Strom unterbricht und mit dem Außerbetriebsetzen den Strom wieder schließt.

**Kl. 12e. Nr. 169818** vom 24/12. 1904. [23/4. 1906].

**Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg**, A.-G., Nürnberg, *Verfahren zum Reinigen von Gasen*. Das Verf. bezweckt eine besonders gründliche Reinigung der Gase in verhältnismässig kleinen Reinigungsapparaten von bekannter Ausbildung, z. B. Skrubber, Sägemehltreiniger, Pelouzeapparate, Ventilatorwäscher, dadurch zu erzielen, dafs jedes Teilchen des zu

reinigenden Gases durch den verwendeten Reiniger oder die verwendete Reihe von Reinigern unter Vermeidung von Unterbrechungen des Reinigungsvorganges vielmals hindurchgeleitet wird. Dies geschieht in der Weise, daß die jeweils dem Reinigungsvorgang unterworfenen Gasmengen in einer in sich zurücklaufenden Leitung (Ringleitung), in die ein oder mehrere Reiniger geschaltet sind, mittels eines ebenfalls in die Ringleitung geschalteten Gebläses andauernd umgetrieben und durch ständige Zuführung eines schwachen Stromes von zu reinigendem Gas und Ableitung eines ebensolchen Stromes von gereinigtem Gas während der Dauer vieler Kreisläufe allmählig vollständig erneuert wird. Zur Erreichung dieser Wrkg. betragen die lichten Querschnitte der Zu- u. Abführung des Gases nur einen kleinen Bruchteil des Querschnittes der Ringleitung und lassen dementsprechend weniger Gas ein-, bzw. austreten, als das Gebläse in der Ringleitung fördert.

**Kl. 12h. Nr. 169515** vom 26/11. 1904. [23/4. 1906].

George Jones Atkins, Tottenham, Engl., *Elektrolytischer Apparat mit einer trommelförmigen rotierenden und einer feststehenden, die erstere in geringem Abstände umgebenden muldenförmigen Gefäßelektrode*. Solche elektrolytische Zellen, bei denen eine rotierende Trommelektrode von einer die Gegenelektrode darstellenden muldenförmigen Gefäße in geringem Abstand umgeben wird, werden nun dahin abgeändert, daß die feststehende Mantelelektrode die Gestalt eines fast geschlossenen Vollcylinders erhält, der nur auf der oberen Längsseite einen schmalen Spalt zum Entweichen der Gase frei läßt. Infolgedessen wird die rotierende Trommelektrode auf allen Seiten von einer gleichmäßigen Flüssigkeitsschicht umgeben. Ihre Oberfläche wird daher vollständig bei der Elektrolyse ausgenutzt u. vor der Oxydation durch atmosphärische Luft geschützt.

**Kl. 12h. Nr. 170175** vom 13/4. 1905. [7/5. 1906].

Felix Oettel, Radebeul b. Dresden, *Elektrode, bestehend aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Platiniridiumfolie*. Bei dieser aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Platiniridiumfolie bestehenden Elektrode wird die stromleitende Verb. beider Teile durch Festklemmen mittels widerstandsfähiger, nichtleitender Prefskörper von keilförmiger, konischer oder ähnlicher Form bewirkt, die in entsprechend geformte Vertiefungen des Kohlekernes hineinpassen.

**Kl. 12h. Nr. 170585** vom 19/7. 1904. [26/5. 1906].

Aktieselskabet det Norske Kvælstofkompagni, Christiania, *Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme*. Dieser im besonderen zur Ausführung des Birkelandschen Verf. zur Aktivierung des Stickstoffs dienende Ofen ist gekennzeichnet durch den schmalen Ofenraum auf den Breitseiten begrenzende durchlöchernte Wände, durch deren Durchbrechungen die in Rk. zu bringenden Gase dem Ofenraum von Seitenkammern senkrecht zur Ausbreitungsebene der Flamme zugeführt werden, und zwar entweder derart, daß die Zuführung gleichzeitig von beiden Seiten geschieht oder derart, daß die Gase durch die eine Wand zugeführt und durch die andere Wand abgeführt werden, eventuell unter Wechselung der Richtung des Gasstromes.

**Kl. 12i. Nr. 169728** vom 25/12. 1900. [21/4. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren*. Um bei dem Schwefelsäurekontaktverf. möglichst an Platin zu sparen und dennoch hohe Aus-

beuten zu erzielen, läßt man nach dem neuen Verf. den katalytischen Prozeß innerhalb des Kontaktraumes sich zuerst bei hoher, dann bei niedriger Temperatur abspielen. In der ersten Reaktionszone hält man die Temperatur so hoch (450 bis 550°), daß infolge der hier hohen Reaktionsgeschwindigkeit ein großer Teil des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  rascher oxydiert wird, als es dieselbe Platinmenge bei der für die prozentuale Ausbeute an sich günstigeren Temperatur von 400° bewirkt. Hierauf kühlt man die Reaktionsgase auf etwa gegen 400° herab und läßt sie mit dieser niederen Temperatur die zweite Kontaktzone durchstreichen, wo dann der Rest des  $\text{SO}_2$  oxydiert wird; denn in Anbetracht der geringeren noch vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Mengen genügt die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser niederen Temperatur. Nimmt man nun beispielsweise in der zweiten kälteren Kontaktzone die Hälfte derjenigen Platinmenge, welche bisher bei Benutzung von nur einer Kontaktzone angewandt wurde, so braucht man zur Erzielung der gleichen Gesamtausbeute an  $\text{SO}_3$  für den ersten h. Kontaktraum nur höchstens  $\frac{2}{10}$  der im kälteren Kontaktraum befindlichen Katalisatormenge. Hierdurch erzielt man eine Ersparnis von 40% Platin.

**Kl. 121. Nr. 170311** vom 28/8. 1904. [1/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155805 vom 5/3. 1904; vgl. C. 1904. II. 1524.)

**Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Erich Müller, Dresden, Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse.** Das durch das Hauptpat. geschützte Verf. zur Darst. von Persulfaten durch Elektrolyse von Lsgg. der entspr. Sulfate wird nun dahin abgeändert, daß den zu elektrolysierenden Lsgg. an Stelle der Fluorverb. andere Verb., wie Salzsäure, Natriumperchlorat u. andere, mit Ausschluß derjenigen der Chromsäure zugesetzt werden, welche durch Verzögerung der elektrolytischen Sauerstoffentw. das Anodenpotential über normale Werte ansteigen lassen, infolgedessen die Ausbeute an Persulfat wesentlich gesteigert wird. Der Chromatzusatz bewirkt außer der anodischen Potentialerhöhung auch noch die B. eines Chromhydroxydüberzuges auf der Kathode und vermindert dadurch die kathodische Reduktion. Diese Wirkungsweise ist schon von MÜLLER und FRIEDBERGER (Z. f. Elektroch. 8. 236) beobachtet und daher der genannte Zusatz von ihnen zur Erhöhung der Persulfatausbeuten benutzt worden, so daß er nicht mehr schutzfähig war.

**Kl. 121. Nr. 170351** vom 9/3. 1905. [10/4. 1906].

**E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Bariumsuperoxydhydrat aus Bariumsuperoxyd.** Die Darst. von Bariumsuperoxydhydrat läßt sich fast kostenlos bewirken, dadurch, daß man das Bariumsuperoxyd mit der Lsg. einer alkal. Erde, besonders mit Barythydrat, behandelt. Die Wasseraufnahme, welche dabei das Bariumsuperoxyd erfährt, macht sich schon äußerlich kennbar durch das Zusammenbacken und Anschwellen der ganzen M. und ferner durch die Gewichtszunahme, welche das Präparat durch die Wasseraufnahme erfährt. Ein derartiges Präparat besteht dann aus leicht zersetzbarem Bariumsuperoxydhydrat, welches sich für die Wasserstoffsuperoxydfabrikation vorzüglich eignet. Alkalien, wie z. B. Kalihydrat, sind nicht geeignet, da sie ebenso wie W. nur eine ganz geringe (etwa 5%ig.) Aufschließung des Bariumsuperoxyds geben.

**Kl. 121. Nr. 170532** vom 23/2. 1904. [1/5. 1906].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure.** Um eine möglichst gleichmäßige Dest. zu erzielen u. besonders das mit Ausstoßen von Dämpfen oder Überschäumen des Retorteninhalts verbundene stoffsweise Destillieren zu verhindern, wird nunmehr der Salpeter und die Schwefelsäure gleichzeitig, aber getrennt, mög-

liebst unter Luftabschluss allmählich in solchem Mafse in die h. Retorte eingeführt, dafs in dieser konstant eine oberhalb 140°, etwa bei 170—180° liegende Temperatur erhalten bleibt.

**Kl. 12i. Nr. 171088** vom 15/1. 1904. [19/5. 1906].

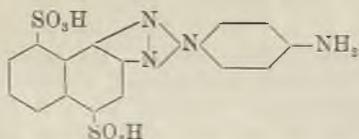
**Società anonima Ing. L. Vogel per la Fabricazione di Concimi Chimici, Mailand, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozefs.** Um möglichst grofse Mengen von Salpetersäure den Bleikammern rasch zuzuführen u. die Zufuhr derselben in die Kammern regulieren zu können, so dafs der stofsweise Eintritt der Salpetersäure in die Kammern vermieden wird, werden nun die aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure entwickelten Salpetersäuredämpfe den Bleikammern dadurch indirekt zugeführt, dafs man die Salpetersäuredämpfe, ohne sie vorher zu fl. Salpetersäure zu kondensieren, durch die S. des GAY-LUSSAC-Turmes zur Absorption bringt und sie nach Bedarf durch Denitrifikation der Absorptionssäure im Gloverturm den Bleikammern zuführt.

**Kl. 12k. Nr. 170554** vom 21/4. 1905. [8/5. 1906].

**Aarnout Jacobus Van Eyndhoven, Berlin, Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation.** Es ist bereits bekannt, zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation diese Abgase nach Verlassen des Sättigungskastens zwecks Abscheidung der Cyanverbindungen einem Cyanwascher und hierauf zwecks Abscheidung des Schwefels einem CLAUS-App. zuzuführen. Die Ausbeuten an Cyan werden nun wesentlich erhöht, wenn die Abgase vor ihrem Eintritt in den Cyanwascher zunächst noch, zwecks Kondensation der Wasserdämpfe, durch einen Kühler geleitet werden. Denn wenn die Abgase ohne Kühlung in den Cyanwascher gelangen, wird in letzterem die Absorptionsflüssigkeit sehr verd. u. dadurch die Aufnahme an Cyan stark beeinträchtigt, so dafs der Wirkungsgrad der Einrichtung herabgesetzt u. somit eine geringere Ausbeute erhalten wird; auch würde der CLAUS-App. wegen des in den Abgasen enthaltenen Wasserdampfes nicht zur Wrkg. kommen. Infolge dieser Erscheinungen würden die in das Freie gelangenden Abgase stark mit giftigen Stoffen versetzt sein u. gesundheitsschädlich wirken.

**Kl. 22f. Nr. 170477** vom 18/10. 1904. [10/5. 1906].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.** Diese Farblacke werden erhalten, wenn man den Farbstoff der durch Kuppelung der Diazoverb. der *p*-Aminophenyl-naphtyl-1,2-triazol-4,8-disulfosäure (s. nebenstehend) mit  $\beta$ -Naphtol erhalten wird, nach den verschiedenen



Methoden, welche in der Pigmentfarne-fabrikation üblich sind, in Lacke überführt. Der diesen Lacken zu Grunde liegende Azofarbstoff wird erhalten, indem man *p*-Nitranilin mit der 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure in saurer oder alkal. Lsg. kuppelt und den erhaltenen Farbstoff durch Oxy-

dation in die Triazolverb. überführt, worauf letztere mit sauren oder alkal. Reduktionsmitteln reduziert, die erhaltene Aminoverb. in üblicher Weise diazotiert und mit  $\beta$ -Naphtol gekuppelt wird.

**Kl. 42i. Nr. 169497** vom 28/6. 1904. [2/4. 1906].

**William Henry Bristol, Hoboken (V. St. A.), Thermoelektrisches Pyrometer zum Messen der Temperatur geschmolzener Leiter.** Um die Temperatur von Bädern,

z. B. von geschmolzenem Blei, Kupfer, Aluminium u. dergl., von Quecksilberbädern oder Bädern von niedrigen Temperaturen mittels Thermoelementen zu messen, werden nun nicht mehr, wie bisher, direkt die Enden der Elemente miteinander verbunden, sondern dieselben werden getrennt gelassen, und ihre Verb. wird durch das fl. Metallbad hergestellt, in welches die Enden eingeführt werden; oder dasselbe Resultat wird dadurch erreicht, daß das Gefäß als eines der Elemente des Elementenpaares benutzt wird; oder es wird besser das eine Element oder ein Teil desselben durch die in das Bad eingetauchten, zu behandelnden Körper gebildet. Danach besteht die ganze Meßvorrichtung aus einem thermoelektrischen Elementenpaar, welches zwei getrennte Elemente enthält, einem Flüssigkeitsbade, in welches die genannten Elemente eingetaucht werden, sowie aus Meßinstrumenten, mittels derer die durch die Temperaturdifferenzen von den entgegengesetzten Enden der voneinander verschiedenen Metalle hervorgerufenen elektromotorischen Kräfte gemessen werden.

**Kl. 48a. Nr. 169310** vom 6/10. 1904. [2/4. 1906].

**Basse & Fischer, G. m. b. H., Lüdenscheid i. W., Verfahren zum Verzinnen von Aluminiumgegenständen auf elektrolytischem Wege.** Um eine besonders dauerhafte Verzinnung zu erzielen, werden die Aluminiumgegenstände vor dem Verzinnen elektrolytisch vernickelt. Die Patentschrift beschreibt insbesondere das Verzinnen des Innern von *Aluminiumkochgeschirren*.

**Kl. 57b. Nr. 169313** vom 4/5. 1905. [2/4. 1906].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien nach dem Mehrfarbenverfahren unter Über-einanderschichtung der einzelnen in abziehbaren Silberemulsionsschichten erzeugten und in der entsprechenden Farbe getonten Monochrombilder.** Bei diesem Verf. stellen sich bei Verwendung abziehbarer Pigmentfolien oder abziehbarer Chlorsilberemulsionspapiere verschiedene Übelstände heraus, die nun dadurch vermieden werden sollen, daß die Teilpositive sämtlich oder zum Teil auf durchsichtigen, mit den abziehbaren Silberemulsionsschichten belegten Folien, wie *Zelluloid, Glimmer* u. dgl., hergestellt werden.

**Kl. 57b. Nr. 169364** vom 13/11. 1902. [5/4. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Acetylzelluloseemulsionen für photographische Zwecke.** Die bisherigen Verss., *Acetylzellulosen* zur Herst. von Emulsionen an Stelle von Albumin, Gelatine oder Nitrozellulose zu benutzen, haben bisher zu keinem brauchbaren Resultate geführt; es hat sich nun gezeigt, daß es erforderlich ist, solche Acetylzellulosen zu verwenden, welche, wie diejenigen nach Pat. 153350 und franz. Zus.-Pat. 317007, in A. l. sind, und deren alkoh. Lsgg. beim Verdunsten Schichten hinterlassen, die gegen W. beständig sind. Die neuen Emulsionen sind ganz besonders zur Herst. lichtempfindlicher Papiere geeignet, die vor den bisherigen eine Reihe wichtiger Vorzüge aufweisen. Die nach dem franz. Pat. 308506 erhältlichen Acetylzellulosen sind für die vorliegenden Zwecke nicht geeignet.

**Kl. 80b. Nr. 169663** vom 1/9. 1904. [5/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154976 vom 6/10. 1903; vgl. C. 1904. II. 1272.)

**Jakob Abel, Friedrich Janson und Emil Rocke, Mannheim, Verfahren zur Herstellung von trockenem Sorelzement.** Um das zwischen Magnesia und Chlormagnesium im *Sorelzement* vorhandene Verhältnis besser zu treffen, hört man mit der Austreibung der Salzsäure gemäß dem Verf. des Hauptpat. nun schon auf, wenn

von Chlormagnesium noch Überschufs vorhanden ist, und beseitigt nachträglich diesen Überschufs durch entsprechenden Zusatz von gebranntem Magnesit.

**Kl. 80b. Nr. 170320** vom 1/4. 1905. [12/4. 1906].

**Hugo von Türkheim u. Louis Lefranc**, Schloß Truttenhausen b. Barr i/E., *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Marmor, Granit und ähnlichen Steinsorten.* Zur Herst. von künstlichen Steinen schm. man ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Flußspat vorteilhaft im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. zusammen und gießt die Schmelze in Formen, welche sich in einem geschlossenen und von Abgasen der Schmelzfeuerung erhitzten Raume befinden. Zur Erzeugung künstlichen Marmors wird der M. beim Gießen ein Farbstoff, wie Kalkothar oder ein Kupfersalz, zur Herst. von künstlichem Granit sehr harter Graphit oder Siliciumcarbid zugesetzt.

### Bibliographie.

- Albu, A., und Neuberg, C.**, Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels, nebst Tabellen über die Mineralstoffzusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1906. 8. VII u. 241 SS. mit 7 Tabellen. Leinenband. Mark 7.
- Bartley, E. H.**, Physiological and clinical Chemistry. Philadelphia 1905. 8. with figures. cloth. Mark 5.
- Biechele, M.**, Die Strukturformeln der organischen Chemie, mit Berücksichtigung der officinellen organisch-chemischen Präparate. Halle 1906. gr. 8. 192 SS. Mark 3.
- Bunge, K.**, Kursus der chemischen Technologie. Wasser, Heizmaterial, Beleuchtung. 2., vermehrte Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1905. 8. mit 175 Abbildungen. Mark 9.
- Dahlerus, C. C.**, Exposé de l'Industrie minière et métallurgique de la Suède. Stockholm 1905. 4. 157 pg. av. 2 cartes. Mark 4.
- Dawidowsk, F., and Brannnt, W. T.**, Gelatine, Isinglass, Cements, Pastes etc. Treatise on the raw materials and the fabrication of Glue, Gelatine etc. Philadelphia 1905. 8. 350 pg. with figures. cloth. Mark 15.
- Duhem, P.**, La Théorie physique; son objet et sa structure. Paris 1905. 8. 454 pg.
- Escosura y Tablares, J. de la,** Ensayos electroliticos practicos. Madrid 1905. 4. 208 pg. av. 1 planche et figures. Mark 10.
- Evans, J. R.**, Laboratory Handbook for the Analysis of Milk, Butter and Cheese. 2. edition. Troy, N Y., 1905. 8. 66 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.
- Goppelsroeder, F.**, Anleitung zum Studium der auf Kapillaritäts- u. Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse. Basel 1906. gr. 8. VII u. 239 SS. Mark 6.
- Semmler, F. W.**, Die ätherischen Öle. Chemie ihrer Bestandteile mit Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Band I; Allgemeiner Teil. Methanderivate. Leipzig 1905. gr. 8. — Liefg. 4 und 5: SS. XVI und 577—860. Mark 12.  
Band I, jetzt vollständig, 876 SS. Mark 34,50.