Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II.

Nr. 7.

15. August.

Apparate.

Philip Blackman, Verbesserter Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten. Zwei Lsgg, verschiedener Stoffe, deren Dampf im Gleichgewicht ist, sind isotonisch. Enthalten sie beide dieselbe Gewichtsmenge der beiden Stoffe, so verhalten sich deren Molekulargewichte umgekehrt wie die Volumina der beiden Lsgg. Die auf diesem Prinzip beruhenden Molekulargewichtsbestimmungsmethode des Vfs. (Proceedings Chem. Soc. 21, 304: C. 1905, II, 1766) besafs noch einen Übelstand. Sie war nämlich nur brauchbar, wenn die Lagg, gleichmäßig siedeten. Der jetzt konstruierte Apparat ist von dieser Fehlerquelle frei. Zwei graduierte Röhren nehmen gleiche Gewichtsmengen der beiden Stoffe auf, deren Molekulargewichte zu vergleichen sind. Beide sind mit dreifach durchbohrten Stopfen versehen. Je eine der Bohrungen trägt Trichterröhren zum Einfüllen des Lösungsmittels, die zweite ein - förmiges Verbindungsrohr, die dritte erlaubt die Verb. mit einer dritten, nicht graduierten Röhre, die eyakuiert werden kann. Vor Einfüllung des Lösungsmittels wird eyakuiert. Dann werden die Hähne der Trichterröhren geöffnet und das Lösungsmittel tropfenweise hinzugefügt, u. zwar so lange, bis ein in dem Verbindungsrohr sich befindender Faden einer indifferenten Fl. sich nicht bewegt, bis also gleicher Dampfdruck in den beiden graduierten Röhren vorhanden ist. Dann verhalten sich die Volumina in den beiden Röhren umgekehrt wie die Mol-Geww. der gelösten Stoffe. Die Methode wurde an einer großen Anzahl organischer Stoffe, die in Äther gelöst wurden, als hinreichend genau geprüft, Als Indikatorlag, in dem Verbindungsrohr diente konz. H. SO. (Proceedings Chem. Soc. 22, 175—77, [22/6,*].)

W. Voege, Ein neues Vakuummeter. In der Mitte eines von einem Wechselstrom durchflossenen Hitzdrahtes ist die Lötstelle eines Eisen-Konstantanelementes aufgekittet. Der Ausschlag steigt, wenn man den App. in ein Vakuum bringt. Hat der Heizstrom einen konstanten Wert, so ist der App. ein empfindliches Vakuummeter. Zwischen 0,1 und 0,01 mm (mit einem Mac Leod gemessen) fällt der Ausschlag des Voltmeters stark mit steigendem Druck. Jede Spur Feuchtigkeit schadet. Jeder App. muß geeicht werden. Der App. ist überall leicht anzubringen und erlaubt schnelle und kontinuierliche Messungen. Zu beziehen von F. Ehrenberg, Hamburg, Herrlichkeit 49. (Physikalische Ztschr. 7. 498—500. 15/7. [15/5.] Hamburg. Physik. Staatslab.)

F. Paschen, Ein kleines empfindliches Elektrometer. Vf. will ein handliches, empfindliches Instrument konstruieren, das die elektrischen Kräfte gut ausnutzt. Er verkleinert die Dimensionen und erhöht die Feinheit der Suspension. Innerer Durchmesser der Cylinderquadranten aus Cu 9 mm, Höhe 3 cm, Dicke des darin schwingenden Cu-Plättchens ca. 0,01 mm, Aufhängung ein WOLLASTONscher Faden von ca. 6 μ Dichte, Gewicht des Spiegels 5 mg, Schwingungsdauer 15 Sek., Iso-

X. 2.

lation Bernstein, die Justierung so, dass die Ausschläge nach beiden Seiten gleich sind, erfolgt rasch durch Regulieren der Fusschrauben u. des Torsionskopfes. Die Empfindlichkeit und Proportionalität sind gut. (Physikalische Ztschr. 7. 492—93. 15/7. [15/6.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Elster und H. Geitel, Ein transportables Quadrantelektrometer mit photographischer Registrierung. Interessenten seien auf das hübsch und relativ einfach konstruierte Instrument, das namentlich zur Registrierung der Luftelektrizität dient, aufmerksam gemacht. (Physikalische Ztschr. 7. 493—96. 15/7. [Juni.] Wolfenbüttel.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Sutherland, Die molekulare Konstitution von wässerigen Lösungen. In einer früheren Mitteilung (Philos. Mag. [6] 1. [1900]) war gezeigt worden, daß Wasser als eine Mischung von Molekeln $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_2$ anzusehen ist; Eis besteht aus den Molekeln $(H_2O)_3$, W. bei der kritischen Temperatur nur aus $(H_2O)_2$; bei 15° ist die Zus. $\frac{1}{3}(H_2O)_3$ und $\frac{2}{3}(H_2O)_2$. Der Zusatz von Elektrolyten bewirkt eine Veränderung dieses Verhältnisses, und dieser Umstand muß bei jeder Theorie der Lsgg. berücksichtigt werden. Die positiven Ionen spalten $(H_2O)_3$ in $(H_2O)_3$, die negativen umgekehrt associieren $(H_2O)_2$ zu $(H_2O)_3$. Ist die Anzahl der von einem Gewichtsäquivalent der Ionen umgewandelten Wassermolekeln = τ , so ist für positive Ionen $\frac{\tau}{(\lambda \cdot K \cdot B^3/s)^{1/2}}$ = Konst., wenn λ die Ionenbeweglichkeit, K ihre Dielektrizitätskonstante und B das Atomvolumen bedeutet; für negative Ionen ist entsprechend $\frac{\tau}{(\lambda \cdot K \cdot B^2/s)^{1/2}}$ = Konst. Mit Hilfe dieser Formeln kann die Dichteänderung von Lsge, berechnet werden.

Die große Beweglichkeit der H.- u. OH'-Ionen ist nur eine scheinbare; beiden kommt nämlich das Vermögen zu, H₂O in H. u. entsprechend OH' zu dissociieren, und zwar spaltet jedes H'-Ion bei gewöhnlicher Temperatur 1,92 H₂O-Molekeln und inder OH' Ion OH' Molekeln.

jedes OH'-Ion 0,86 Molekeln.

Auch die Verminderung der spezifischen Wärme bei der Auflösung von Elektrolyten in W. ist bedingt durch die Umwandlung von $(H_2O)_3$ in $(H_2O)_3$; da die letzteren bei höherer Temperatur beständig sind, so ist der Einfluß der positiven und negativen Ionen nicht symmetrisch wie bei der Änderung der D. Es gelang wiederum, die aus der Theorie abgeleitete Formel an der vorliegenden Erfahrung zu prüfen. Ähnliches gilt auch von der Veränderung der Oberflächenspannung bei der Auflösung von Elektrolyten, doch sind die hier auftretenden Beziehungen komplizierter Natur, weil die Löslichkeit der Elektrolyten in der Oberflächenschicht nicht bekannt ist. (Philos. Mag. [6] 12. 1—20. Juli. [April.] Melbourne.)

J. Larguier des Bancels, Einflus der Nichtelektrolyte auf die gegenseitige Fällung der Kolloide von entgegengesetztem elektrischem Vorzeichen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1647; C. 1905. II. 195.) Das Gemisch zweier entgegengesetzt geladener Kolloide bewirkt in Ggw. von Nichtelektrolyten im allgemeinen eine Ausfällung; diese ist bei einem entsprechenden Verhältnis der Bestandteile eine totale. Gewisse Nichtelektrolyte fördern, andere hemmen diese gegenseitige Ausfällung. Die in dem Gemisch entgegengesetzt geladener Kolloide resultierende Fällung in einem wss. Medium kann durch Zusatz eines geeigneten Nichtelektrolyten dissociiert werden; auch die hemmenden Nichtelektrolyte sind befähigt, die

entstehende Fällung zu dissociieren. Die dissociierende Wrkg. entspricht annähernd der hemmenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 174—76. [16/7.*].) RONA.

J. Elster und H. Geitel, Luftelektrische Beobachtungen auf Mallorca während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905. (Cf. EBERT, Physikalische Ztschr. 6. 641; C. 1905. II. 1404.) Nach Ablauf der Totalität ist schon öfters und auch diesmal zunächst eine Schwächung, dann eine Zunahme des Erdfeldes beobachtet. Die Zerstreuung für beide Elektrizitäten sank bei der Totalität rapid; ferner scheint die Totalität eine geringe Verminderung der Ionenzahl bewirkt zu haben, vor allem aber eine solche der Ionenbeweglichkeit, durch Anlagerung von Wasserdampf infolge des Sinkens der Temperatur. Spezifische photoelektrische Wrkgg. sind nicht beobachtet worden und waren auch kaum zu erwarten. (Physikalische Ztschr. 7. 496—98. 15/7. [Juni.] Wolfenbüttel.)

W. W. Gee. Die Verwendung ausbalanzierter Elektroden. Um das Wässern und Trocknen der Gewichtsvoltameter zu umgehen, arbeitet Vf. mit Elektroden, die an der Wagschale in der Lsg. hängen und vor und nach dem Stromdurchgang gewogen werden, wobei man für den Auftrieb korrigieren muss. Die so gefundene Amperezahl stimmt mit den Angaben von Amperemetern oder gewöhnlicher Gewichtsvoltameter gut überein. Vf. verwendet Cu, Zn u. Ag. Auch kann man mit zwei ausbalanzierten Elektroden zugleich arbeiten. So findet Vf., dass aus Kupferkaliumcyanidlsg. doppelt soviel Cu abgeschieden wird wie aus CuSO4-Lsg. Bei der Elektrolyse von HgNOg-Lsgg. ist die Hg-Ausbeute nicht quantitativ, wohl aber in Lagg., die HgCl. u. KCN enthalten. Die Methode der hängenden Elektroden ist bis auf etwa 1/20/0 zuverlässig. Eine NICHOLSONsche Senkwage oder eine JOLLYsche Federwage läfst sich leicht als Kathode und Wage zugleich verwenden. Bei der Anwendung eines geeigneten Nebenschlusses lässt sich die Federwage mit Skala als Laboratoriumscoulombzähler zu kontinuierlicher Ablesung benutzen. Die D. des niedergeschlagenen Cu ergibt sich mit der Federwage zu 8,97. Vf. gibt noch einige elektrochemische Vorlesungsverss. an. (Elektrochem. Ztschr. 13. 69-79. Juli.) W. A. ROTH-Greifswald.

Julian Zedner, Über das chemische und physikalische Verhalten der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Vf. hat früher nachgewiesen (Z. f. Elektrochemie 11, 809; C. 1906. I. 17), dass die positive Platte des JUNGNER-EDISONSCHEN Akkumulators als wirksame Substanz ein Oxyd, bezw. Oxydhydrat des dreiwertigen Ni enthält. Es war jedoch nicht möglich gewesen, den Wassergehalt festzustellen; dies gelang nunmehr nach dem Prinzip, den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Wassergehalt zu ermitteln. Bringt man den zu untersuchenden Stoff in einen Exsikkator mit verschieden konz. Schwefelsäure, so wird eine Wasserabgabe an die H.SO, erst eintreten, wenn diese einen kleineren Dampfdruck besitzt als das Hydrat. Es ergab sich, das oberhalb eines Wasserdampfdruckes von 3 mm das Hydrat Ni, O3 · 6H2O, unterhalb das Hydrat Ni, O3 · 3H2O beständig ist. Würden die beiden im Akkumulator auftretenden Oxydationsstufen des Ni (Ni₂O₈ und NiO) wasserfrei sein, so dürfte die Konzentration des Elektrolyten, KOH, keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft von Ni-Elektroden ausüben. Tatsächlich nimmt ihr Potential, gegen Wasserstoff in derselben Lsg. gemessen, mit wachsender Laugenkonzentration ab; daraus folgt, dafs bei der Entladung der Elektrode W. entzogen wird. Sorgfältige Verss. führten zu der Gleichung E = 1,323-0,1 ν (E = Elektromotorische Kraft der Kette Ni-Superoxyd $|KOH|H_1$, $\nu = molekulare$ Konzentration der KOH), woraus sich berechnen läst, dass die Entladung vom Hydrat Ni(OH). zu dem Hydroxydul Ni(OH)2·2H2O führt. Der Temperaturkoeffizient von E ist negativ; er beträgt -0,0007 Volt für 1°. Mit seiner Hilfe und der aus den

Messungen von Thomsen berechneten Wärmetönung berechnet sich E für 25%, ig. KOH bei 10% zu 1.308 Volt; der Vers. zeigte übereinstimmend 1,305 Volt.

Bei der Entladung zeigen sich deutlich zwei Stufen; die erste stellt die oben beschriebene Reduktion des Ni(OH)₈ dar. Der allmähliche Spannungsabfall lästs sich durch in der Elektrode auftretende Konzentrationsvermehrung und durch den wachsenden inneren Widerstand erklären, die zweite Stufe wird durch die Entladung des von der aktiven M. beim Laden okkludierten Sauerstoffes hervorgerufen. Diese zweite Stufe tritt bei der Ladungskurve nicht auf. Die Erholung der Elektrode beruht auf der Nachdiffusion von W. zur Elektrode. (Z. f. Elektrochemie 12. 463—73. 6/7. [18/6.]. Göttingen, Inst. für physik. Chem.)

Chr. Bäumler, Über die Trennung der Energieverluste in Voltametern. M. Wien hat eine Methode angegeben, die Polarisation eines Voltameters mittels Wechselstrom zu bestimmen. (Ann. der Physik [3] 58. 37. 96.) Es ergab sich, daß im Voltameter ein erhöhter Energieverbrauch stattfindet, der sowohl durch eine Vermehrung des Widerstandes, wie durch sog. "freiwillige Depolarisation" erklärt werden kann. Die letzte Erklärung ist allgemein angenommen worden, ohne daß eine experimentelle Entscheidung herbeigeführt werden konnte. Der Vf. entwirft eine Schaltung, die diese Entscheidung ermöglichen sollte. Sie ist durch eine Skizze erläutert und muß im Original nachgelesen werden. Der Vf. konnte keine Verss. ausführen, weil ihm Gelegenheit u. Mittel hierzu fehlen. (Z. f. Elektrochemie 12. 481—84. 13/7. [21/6.] München.)

G. A. Schott, Über die Elektronentheorie der Materie und die Erklärung der feinen Spektrallinien und der Gravitation. Auf Grund theoretischer Betrachtungen, die im Ref. nicht wiederzugeben sind, kommt der Vf. zu folgenden Schlüssen: Nimmt man an, dass das Atom aus Elektronen zusammengesetzt ist, und diese Elektronen die Ursache der Spektrallinien sind, so muß man den Elektronen ein gewisses Expansionsbestreben zuschreiben. Das Energiegesetz fordert daun, daß diese Expansion durch einen inneren Zug gebremst wird, der im einfachsten Fall als hydrostatischer Druck aufzufassen ist. Will man die Annahme einer Fernwrkg, vermeiden, so ist diese Zugkraft die Wrkg. des Ä. auf das Elektron. Ist der Druck, den der Ä. auf die Oberfläche des Elektrons ausübt, kleiner als das Ausdehnungsbestreben, so dehnt sich das Elektron aus und verhält sich demnach wie eine Quelle in einer Fl. Daher üben Elektronen eine Gravitation aufeinander aus, ebenso wie Quellen in einer Fl. (Philos. Mag. [6] 12. 21—29. Juli.)

Robert Pohl, Widerstandsänderung an dünnen Metallschichten durch Influenz. Bemerkung zu der Arbeit von Bose (S. 395). Vf. kann Boses Resultat nicht bestätigen. Vf. findet zwar im cem Pt ca. 5×10^{20} Elektronen, während sich aus Boses Zahlen 4.3×10^{20} ergeben, aber der Sinn des Ausschlags ist von der Richtung des Brückenstroms unabhängig. Die Widerstandsänderung rührt von Isolationsstörungen her. Bei Wechselstrom zeigt sich keine Widerstandsänderung; bei sehr guter Isolation und Arbeiten mit Gleichstrom erhält man kaum merkliche Ausschläge, die man fast auf Rechnung der Leitfähigkeit des Glases setzen kann. (Physikalische Ztschr. 7. 500—2. 15/7. [16/6.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

G. Millochau, Über eine vorläufige Messung der infraroten Strahlen des Sonnenspektrums. Vf. hat nach der von ihm angegebenen Methode (S. 397) die infraroten Teile des Sonnenspektrums photographiert und seine Messungen tabellarisch zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 108—10. [9/7.*].) SACKUR,

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, Anorganische Chemie. Bericht über die Fortschritte im I. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. 5. 266-68. 20/6. 289-91. 5/7. München.) HAHN.

P. Cermak, Über den Gleichgewichtspunkt zwischen der ozonbildenden und ozonzerstörenden Wirkung der Spitzenentladung in Sauerstoff. Der Gleichgewichtspunkt hängt von der Ladungsart der Spitze, der Reinheit des Gases, der Temperatur, der Stromstärke, dem Druck, der Art und Form der Spitze ab. Vf. untersucht diese Einflüsse. Ist die Spitze negativer Pol, so existiert beim Gleichgewicht weit mehr O₅, als wenn die Spitze positiv ist. Die Herkunft u. Reinheit des O₂ scheint auf das Gleichgewicht keinen großen Einflüß zu haben. Mit zunehmender Stromstärke nimmt das Ozon ab, mit fallender Temperatur zu. Bei niedrigem Druck liegt der Gleichgewichtspunkt bei geringerem O₃-Gehalt. Draht aus Au ist ebenso verwendbar wie Pt-Draht. Der Spitzenabstand hat wenig Einfluß, wohl aber die Dicke. Die ozonzerstörende Wrkg. steigt mit steigender Temperatur und Stromstärke, also wenn der O₃-Gehalt sinkt, beträchtlich an, während die bildende Wrkg. fast konstant bleibt. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 268—76. 15/7. [29/6.*].)

Joseph Knox, Zur Kenntnis der Ionenbildung des Schwefels und der Komplexionen des Quecksübers. HgS löst sich in Na.S-Lsgg. unter B. eines komplexen Anions nach dem Schema mHgS + nS" = (HgS)m(S")n. Diese Rk. kaun Aufschlufs über die S"-Ionenkonzentration einer Sulfidlsg. geben. Da die Hydrolyse von Na.S Lagg. mit der Verdünnung zunimmt, muß die Konzentration der S"-Ionen und daher auch die Löslichkeit des HgS mit der Verdünnung abnehmen. Schwarzes HgS ist unbeständiger und daher löslicher als Zinnober. Das Verhältnis der Löslichkeiten nimmt, wie der Vers. zeigte, mit fallender Konzentration des Na.S zu, u. zwar von 1,09 in 1,52-n. Na₂S-Lisg. zu 1,32 in 0,10 n. Lig.; die an schwarzem Sulfid gesättigten Lagg, sind an rotem übersättigt, und der Grad der Übersättigung hängt offenbar von der Konzentration der Leg. ab. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Zinnober ab. Zusatz von NaOH erhöht sie, weil hierdurch die Hydrolyse des Na S zurückgedrängt wird. Nach der elektrometrischen Methode von BODLÄNDER (Z. f. physik. Ch. 39. 597; C. 1902. I. 556) wurden die Konstanten m und n ermittelt, und zwar sind sie beide = 1 zu setzen, so dass dem komplexen Anion die Formel HgS," zukommt. Die Messung der EMK. von Hg in einer Komplexlsg. lieferte die Konzentration der freien Hg"-Ionen, die Löslichkeit des HgS die Konzentration des Ions HgS,". In von HgS gesättigten Legg. muss das Prod. [Hg"] [HgS,"] konstant sein. Der Theorie entsprechend wurde es bei 25° im Mittel zu 4·10-58 gefunden. Kennt man die Hydrolysenkonstante des Na, S, so kann man nunmehr das Löslichkeitsprodukt des HgS und die Bildungskonstante des HgS2" aus Hg" und 2S" berechnen. Mit Hilfe des von KÜSTER (Z. f. anorg. Ch. 43. 53; C. 1905. I. 497) bestimmten Wertes wurde jedoch keine befriedigende Konstanz erzielt. Durch Probieren wurde ein geeigneterer Wert gefunden, der andeutet, dass die Hydrolyse von Na.S größer ist, als sie von KÜSTER angenommen wurde. Es ergab sich auch, dass die von KÜSTER benutzte Methode - Messung der OH'-Ionen durch Spaltung von Diacetonalkohol unznyerlässig ist. Mit Hilfe dieser neuen Hydrolysenkonstante kann nunmehr nach einer Methode, die im Referat nicht kurz wiederzugeben ist, der Gehalt von S"-, HS'-, H'- und OH"-Ionen in jeder wss. Sulfidlsg. berechnet werden, was besonders für die analytische Anwendung der H.S-Fällung wichtig ist. Folgende Tabelle gibt die für die Analyse wichtigsten Ionenkonzentrationen an:

Lösung	S"	HS'	H ₂ S	H.	ОН′
1 mol. Na ₂ S	$0.09 \\ 3.6 \cdot 10^{-5} \\ 3 \cdot 10^{-6} \\ 1.6 \cdot 10^{-7} \\ 1.2 \cdot 10^{-15} \\ 0.6 \cdot 10^{-18} \\ 1.1 \cdot 10^{-23}$	2.10-6	0,1	1,3·10 ⁻¹⁴ 3,3·10 ⁻¹⁵ 5·10 ⁻¹⁶ 0,7·10 ⁻⁸ 0,95·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻³ 1	$0.91 \\ 3.6 \cdot 10^{-4} \\ 2.5 \cdot 10^{-5} \\ 1.7 \cdot 10^{-6} \\ 1.3 \cdot 10^{-10} \\ 3 \cdot 10^{-12} \\ 1.210^{-14}$

Die Tabelle zeigt, dass in sämtlichen Alkalisulfidlsgg. OH' >H' ist, dass diese Lsgg. also sämtlich basisch reagieren. (Z. f. Elektroch. 12. 477—81. 13/7. [Juni.] Breslau. Anorg. u. physik. Abt. des Chem. Univ.-Lab.)

Armand Gautier, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Oxyde von Metallen und Metalloiden. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen und die Thermalwässer. (Forts. von S. 403 u. 425.) Einw. von H₂S auf die Eisenoxyde: Die Einw. von großen H₂S-Mengen auf Fe₃O₄ verläuft bei heller Rotglut in umgekehrter Richtung, wie diejenige von Wasserdampf auf die Eisensulfide bei beginnender Rotglut. Es bildet sich FeS, häufig gemischt mit einem Subsulfid, ferner SO₂ und freier H. Fe₂O₃ wird von H₂S bei heller Rotglut in kristallinisches FeS verwandelt, unter gleichzeitiger Entw. von SO₂ und H:

$$3 \text{Fe}_2 O_8 + 7 \text{H}_2 S = 4 \text{FeS} + 3 \text{SO}_2 + 7 \text{H}_2.$$

Bei allen Rkk., bei welchen bei lebhafter Rotglut SO₂ gebildet wird, entsteht stets auch etwas SO₃. Letzteres, welches hier auf Kosten der SO₂ ohne Zutritt von Luftsauerstoff gebildet wird, ist verschiedentlich in Wässern vulkanischen Ursprunges nachgewiesen worden.

Einw. von H2S bei Rotglut auf Wasserdampf: Hierbei entsteht, wie

bereits l. c. angegeben worden ist, SO2, H und sehr wenig H2SO4.

Einw. von H_2S auf SiO_2 , Al_2O_3 und die Tonerdesilikate: H_2S reagiert auf diese Verbb. unter vollständigem oder teilweisem Ersatz des O durch S bei gleichzeitiger Entw. von SO_2 und H. SiO_2 und Al_2O_3 reagieren unter B. von Sulfid und Oxysulfid, z. B.: $4Al_2O_3 + 9H_2S = 2Al_2O_3 \cdot Al_2S_3 + 3SO_2 + 9H_2$.

Einw. von H2S auf CO2 bei heller Rotglut: Es bildet sich hierbei CO,

COS, H und eine beträchtliche Menge W .:

$$8CO_2 + 9H_2S = 3COS + 5CO + H_2 + 8H_2O + 6S.$$

Eine B. von KW-stoffen findet nicht statt.

Die bedeutende Menge W., welche bei der Einw. von H₂S oder H auf CO₂ entsteht, genügt zur Erklärung der den Vulkanen entströmenden Wasserdampfmengen und der aus ihnen entspringenden Thermalquellen. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme verschwindet das COS bei Rotglut, selbst in Ggw. von Wasserdampf nicht, während es in der Kälte in Ggw. von W. rasch in ein Gemisch von CO₂ und H₂S übergeht. COS ist von Zeit zu Zeit in den Eruptivgasen und Schwefelwässern gleichen Ursprunges beobachtet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 7—12. [2/7.*].)

Besson und Rosset, Über das Phosphorchlornitrid. (Vgl. Besson, C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 1264; C. 92. II. 150.) Zur Darst. des Phosphorchlornitrids, (PCl₂N)₈, erhitzt man gleiche Gewichtsteile PCl₃ und NH₄Cl in einer mit Kühlapp. verbundenen Retorte, wäscht das Sublimat mit W., trocknet es und sublimiert oder destilliert es von neuem unter vermindertem Druck. Weißer, sich fettig anfühlender

Körper von brenzlichem Geruch, nahezu unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln, POCl₃, fl. SO₂ und NO₂. Addiert in der Kälte zwischen 2 und 3 Mol. NO₂ zu einer in Nadeln kristallisierenden Verb., die jedoch nur kurze Zeit in einer NO₂-Atmosphäre beständig ist. Die Molekulargröße des Phosphorchlornitrids ist auf kryoskopischem Wege zu (PCl₂N)₃ ermittelt worden. — W. löst die Verb. in der Kälte langsam, unter Druck bei 150—200° rasch unter Zers.:

$$(PCl_0N)_0 + 12H_0O = 6HCl + 3H_3PO_4 + 3NH_3.$$

Ozonisierter O ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wrkg. auf das Phosphorchlornitrid; wird jedoch N-haltiger O ozonisiert, so reagieren die gleichzeitig entstehenden Stickstoffsauerstoffverbb. mit dem Chlornitrid unter B. eines festen, braungelben Körpers von noch nicht bekannter Zus. — Mit SO₈ scheint das Chlornitrid in der Kälte eine fl. Additionsverb. zu bilden; bei 150° reagieren beide Körper aufeinander unter B. von N, Cl, SO₂, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und einer glasigen, in W. l. M., welche P, Cl, S und O enthält. — Bei der Einw. von NO₂ auf das Chlornitrid im Rohr bei 200—250° bilden sich an Gasen: N, N₂O und Cl, an fl. Prodd.: Nitrosylchlorid und Nitrylchlorid, an festen Prodd.: eine glasige, nahezu farblose, durchscheinende, an den Glaswandungen fest anhaftende M., die in W. unter Zers. und mit knatterndem Geräusch sll. ist, an der Luft unter Entw. von NO₂ zerfliefst und beim Erhitzen P₂O₅ hinterläfst. Die gleiche Substauz von der Zus. 2P₂O₆·N₂O läfst sich durch Erhitzen von P₂O₅ und NO₂ im Rohr auf 200° darstellen. Abgesehen von der Komplexität des Chlornitridmoleküls und einigen Nebenprodd. verläuft die Einw. des NO₂ auf das Chlornitrid im Sinne der Gleichung:

$$2PCl_2N + 4NO_9 = 2N_9O + NOCl + P_9O_6 + 3Cl + N.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 37-40. [2/7.*].)

DÜSTERBEHN.

R. Boulouch, Über die Nichtexistenz des Phosphortrisulfids. Das Phosphortrisulfid, P₃S₃, wird vielfach nicht als einheitliche Verb. betrachtet, vor allem, weil es bei der Dest. Prodd. von verschiedener Zus. liefert und keinen bestimmten F. besitzt. Vf. hat diese Frage von neuem studiert, indem er Gemische von S und Phosphorsesquisulfid, P₄S₃, sowie die falschen, zähfl. Gleichgewichte gewisser Phosphorsulfidgemische untersuchte und eine neue, auf den falschen Gleichgewichten beruhende Fraktionierungsmethode zur Anwendung brachte. Seine Unterss. ergaben, daß einheitliche Phosphorsulfide von einer zwischen P₄S₃ und P₃S₆ liegenden Zus. nicht existieren, daß es demnach ein Phosphortrisulfid nicht gibt, und daß auch P₃S₅ nicht notwendigerweise eine einheitliche Verb. sein muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 41—44. [2/7.*].)

Adolf Koenig, Betrachtungen über das Diamantproblem. Oberhalb 1000° ist Graphit sicher die stabile Modifikation des C; ob bei tieferer Temperatur ein Umwandlungspunkt zwischen Graphit und Diamant besteht, oder ob dieser bei allen Temperaturen instabil ist, ist noch unsicher. Da das spez. Vol. des Diamanten kleiner ist, so wird der Umwandlungspunkt mit steigendem Druck steigen, und zwar, wie eine einfache Bechnung zeigt, um 1° für je 35,07 Atmosphären. Bei tiefen Temperaturen ist, selbst bei Anwendung hoher Drucke, eine B. von Diamant wegen der Kleinheit der Rk.-Geschwindigkeit sehr unwahrscheinlich. Bei höheren Temperaturen kann er nur entstehen, wenn die B. der labilen Form vor der B. der stabilen beschleunigt wird. Die möglichen Entstehungsweisen sind: 1. Kristallisation aus dem Schmelzflus; 2. Kondensation der Dämpfe; 3. Ausscheidung aus Lsgg. Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur künstlichen B. von Diamant werden unter diesen Gesichtspunkten diskutiert; die letzte Methode war bisher die erfolg-

reichste und verspricht, noch mehr zu leisten, obwohl es uns bisher scheinbar an

dem richtigen Lösungsmittel fehlt.

Die eigenen Verss. des Vfs. erstrecken sich auf die Zers. von CO bei über 1000°; an dem glasierten Porzellanrohr, welches die Gefäßwand bildete, setzt sich stets ein Ring von schwarzer Kohle ab, auch wenn ein reiner Diamantkristall in den Weg des Gases gestellt wurde. (Z. f. Elektroch. 12. 441—44. 29/6. [2/6.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Morel Kahn, Löslichkeit von Kohlenstoff in Calciumcarbid. Vf. hat Gemische von 120 g CaO und 70 g Zuckerkohle einerseits konstant 3½ Minuten mit Strömen von 400—600 Amp. und 110 Volt, andererseits 3½—6½ Minuten mit konstanten Strömen von 500—600 Amp. und 110 Volt erhitzt und Calciumcarbide erhalten, deren Kohlenstoffgehalt mit wachsender Stromstärke, bezw. mit zunehmender Erhitzungsdauer bis zu 3,80, bezw. 5,09% stieg. Bei einer Erhitzungsdauer über 6½ Minuten trat gleichzeitig eine Abscheidung von Kohlenstoff infolge einer beginnenden Zers. des Calciumcarbids ein. Es liegt hier also eine einfache Auflösung von Graphit in Calciumcarbid vor, eine Erscheinung, die nur durch die Zers. des Lösungsmittels begrenzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 49—51. [2/7.*].)

R. Abegg und J. Shukow, Über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle mit verschiedenwertigen Ionen. Gewöhnlich wird angenommen, daß ein Metall mit einem solchen Äquivalent elektrolytisch abgeschieden wird, wie es der Valenzstufe seines hierbei benutzten Salzes entspricht. Dies kann jedoch nicht genau richtig sein, da sich an der Berührungsstelle des Metalls mit der Lösung stets ein Gleichgewicht zwischen dem Metall und den verschiedenen Wertigkeitsstufen seiner Ionen einstellen muß, z. B. nach der Gleichung: Hg + Hg. \rightleftharpoons Hg.

Stellt sich dieses Gleichgewicht rasch ein, so müssen die einzelnen Ionen im Verhältnis der Konzentrationen, mit dem sie am Gleichtgewicht teilnehmen, abgeschieden werden. Für Hg ist das Verhältnis Merkuro-: Merkurionen = 120 (nach OGG, Z. f. physik. Ch. 27. 285; C. 98. II. 1077); demnach muß das Hg aus seinen Lsgg. zu 120/121 als Merkuroion, zu 1/121 als Merkurion abgeschieden werden. Der Vers. bestätigte dies, wenn Hg in einem, dem elektrolytischen Zähler von WRIGHT nachgebildeten App. (Z. f. Elektroch. 11. 141; C. 1905. I. 985) aus Merkuronitratlsg.

kathodisch ausgefällt wurde.

Dasselbe Ionenverhältnis muss auch in komplexen Hg-Lösungen im Gleichgewicht herrschen, die das gesamte Hg in der Merkuristufe enthalten, z. B. in den Cyanid-, Jodid-, Bromid- und Rhodanidlsgg. In diesen ist nach SHERILL (Z. f. physik. Ch. 43. 705; C. 1903. II. 97) die Merkuriionenkonzentration so klein, daß der 120-fache Wert das Löslichkeitsprod, des betreffenden Merkurosalzes noch nicht erreicht. Durch den ersten Stromstofs werden dann an der Kathode ebenfalls o- u. i-Ionen im Gleichgewichtsverhältnis abgeschieden; dann hat jedoch die Lsg. kein anderes Reservoir für Merkuroionen mehr als die Elektrode selbst, die sich ständig mit den stets vorhandenen Merkuriionen unter Auflösung von Metall ins Gleichgewicht setzen muß. Daher wird in einer solchen Lsg. die Gewichtszunahme der Kathode nur so viel betragen, als ob das Hg nur als zweiwertiges Ion abgeschieden wurde. Dasselbe gilt für die Anode, an der das Hg scheinbar ausschließlich als 2-wertiges Ion in Lsg. geht. Ist dagegen die Lsg. an Merkurosalz gesättigt, so erhält man Auflösung und Abscheidung in dem für Merkurosalzlösung festgestellten Verhältnis von Merkuro-: Merkuriionen = 120. Vorverss. haben diese Konsequenz bestätigt; weitere Verss. sind im Gange. (Z. f. Elektroch. 12. 457-59. 6/7. [Juni.] Breslau.) SACKUR.

R. W. Wood, Interferenzfarben von Kaliumchloratkristallen und eine neue Methode zur Isolierung von Wärmewellen. Stokes und Lord Rayleigh haben zuerst bemerkenswerte Färbungen an gewissen $KClO_3$ -Kristallen beobachtet. Man erhält diese Kristalle durch langsame Abkühlung einer h. gesättigten Lsg. in einer flachen Schale. Die Kristalle reflektieren einige Wellenlängen des Spektrums, während sie den übrigen Teil hindurchlassen. Die reflektierten Farben sind sehr rein, die Breite eines solchen Bandes ist teilweise nicht größer als der Abstand der beiden gelben Hg-Linien. Dieses Reflektionsvermögen wurde im infraroten und ultravioletten Gebiete quantitativ untersucht. Dünne Kristallblättchen wurden vor dem Schlitz eines Quarzspektrographen montiert und das Spektrums eines Cd-Funkens darauf geworfen. Die erhaltenen Photogramme sind der Abhandlung beigegeben. Die im Infraroten reflektierten Banden wurden mit dem Radiometer untersucht. Das Gebiet von 1—1,5 μ wird stark reflektiert; es scheint daher, daß man das Reflektionsvermögen von KClO $_8$ -Kristallen zur Isolierung von Wärmewellen zweckmäßig benutzen kann. (Philos. Mag. [6] 12. 67—70. Juli.)

Jean Herbette, Der Isomorphismus des Kaliumchlorats und Kaliumnitrats. Im Widersruch mit der allgemeinen Annahme, dass, wenn ein dimorpher chemischer Körper mit einem zweiten isomorph ist, dieser auch dimorph sein und eine zweite Gestalt besitzen müsse, welche mit der zweiten des ersten isomorph wäre, stehen die am Thalliumhydrotartrat gemachten Beobachtungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1649; C. 1905, H. 542), von dessen zwei Modifikationen die eine mit dem entsprechenden K-Salze isomorph, die zweite aber ohne Beziehung zu letzterem ist. Ähnlich verhält sich das K-Nitrat, das sich bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur in beständigen terbinären Kristallgestalten, beim Eindampfen aber in unbeständigen Rhomboedern ausscheidet. Von dem K-Chlorat konnte Mallaed bloß eine binäre, dem Rhomboeder sehr nahe stehende (somit pseudoternäre) Gestalt u. eine isomorphe Mischungsreihe derselben mit dem ternären Nitrat nachweisen. Auch Vf. gelang weder die Darst, einer zweiten Modifikation des Chlorats, noch die einer entsprechenden isomorphen Mischungsreihe. So entstanden z. B. beim Auskristallisieren bei 16° einer Lsg. von 100 g K-Nitrat u. 15 g K-Chlorat Kristalle mit 65°/o dieses Salzes u. Cl-freie terbinäre Kristalle des Nitrats. Derartige Beobachtungen lassen sich zur Trennung zweier in Lsg. befindlicher isomorpher Körper verwerten. Besitzt von letzteren der eine Kristallgestalt, die dem andern fehlt, so impft man mit derselben und sieht dann bei sachgemäßer Einleitung des Prozesses die Impfkristalle sich mit dem zu entfernenden Körper überziehen. Die kristallographischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Gemische von K-Chlorat u. -Nitrat siehe im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 128-30. [9/7.*].) HAZARD.

de Forcrand, Über die Chloride und Sulfate des Rubidiums und Cäsiums. Es wurden die folgenden Wärmetönungen bestimmt:

```
Lösungswärme des anhydrischen RbCl bei 15° . . . —4460 cal. , , , , , CsCl ,, 15° . . . . —4750 ,,
```

Aus der Neutralisation wird berechnet:

```
Rb feat + Cl gasf. = RbCl gelöst . . . . +105940 cal. Cs feat + Cl gasf. = CsCl gelöst . . . . +109860 ...
```

Die 4 Metalle Na, K, Rb und Cs bilden demnach eine Reihe, in der die Affinität zum Cl beträchtlich zunimmt; bei den Erdalkalimetallen ist sie geringer und bleibt ziemlich konstant. Das Li reiht sich zwischen Ca und Sr ein.

Ferner wurde bestimmt: Lösungswärme von $Rb_9SO_4 = -6660$ cal., von

RbHSO₄ = -3730 cal. Aus der Neutralisationswärme folgt die Bildungswärme $2\,\mathrm{Rb} + 8 + 40 = 344\,680$ cal., Rb + H + S + 40 = $277\,370$ cal. Für Cs ist entsprechend Lösungswärme von $\mathrm{Cs_2SO_4} = -4970$ cal., von $\mathrm{CsHSO_4} = -3730$ cal., Bildungswärme $2\,\mathrm{Cs} + 8 + 40 = 349\,830$ cal. und Cs + H + S + 40 = $282\,900$ cal. Wiederum wächst die Affinität der Alkalien zur Schwefelsäure regelmäßig mit dem At.-Gew., und das Li steht zwischen Ca und Sr. (C. r. d. l'Acad. des sciences $143.\,98-101.\,[9/7.*]$.)

Carl Neuberg u. Ernst Neimann, Über gelatinöse anorganische Erdalkalisalze. Bei Verss., die Verseifung der Benzoate mit methylalkoholischem Bariumoxud auszuführen - die vielfach glatt verläuft und eine erhebliche Vereinfachung der Verseifung ermöglicht - wurde von den Vff. zuerst das Auftreten gelatinöser Bariumsalze beobachtet, die dann weiter studiert worden sind. - Gelatinöses Bariumsulfat. Fügt man zu einer methylalkoh. Barytlsg. verd. wss. H. SO4, so scheidet sich ein opales Gerinnsel ab, das nach dem Absaugen im ursprünglichen rein gelatinösen Zustand zurückbleibt, der beim Trocknen im Vakuum, selbst beim Glühen bis zum gewissen Grade erhalten bleibt: man erhält sehr harte, porzellanartig durchscheinende Stücke. Durch langes Kochen mit sehr viel W., schneller auf Zusatz von HCl. gelingt die Umwandlung in die gewöhnliche Form. Ähnlich verhält es sich mit dem gelatinösen Bariumphosphat, das die Zus. des sekundären Phosphats BaHPO, besitzt. — Lässt man in eine gesättigte methylalkoh. Bariumoxydlsg. CO. einströmen, erstarrt die Fl. plötzlich unter Erwärmung zu einer Gallerte, die abgesaugt das gelatinose Bariumcarbonat in rein gelatinosem Zustand darstellt. Beim Fortsetzen der CO,-Einleitung verwandelt sich die Gallerte in ein weißes Pulver. von der Zus, BaCO. + H.O. das zum Unterschied vom gewöhnlichen BaCO. in W. sich löst, u. zwar in viel weniger als für das gewöhnliche Bicarbonat [Ba(HCO₀)₀] erforderlich wäre. Die klare Lsg. trübt sich bald unter Entstehung eines flockigen Nd. Sowohl das gelatinöse als das pulverige Bariumcarbonat gehen bei längerem Stehen unter Methylalkohol in Lsg. (Auf die übliche Weise gefälltes, wie das natürliche BaCO, ist in Methylalkohol total unl.) Die Lsgg. zeigen das Aussehen kolloidaler Fll., enthalten CO2 und Ba in kolloidaler Form, geben auf Zusatz von H.SO4 dicke Gallerte von BaSO4, haben eine hohe Viskosität; der Methylalkohol läst sich aus den Lsgg. zum Teil abdestillieren, ohne Störung des Kolloidcharakters der Verb. bei vollständigem Verdunsten im Vakuum hinterbleibt das Carbonat in Form zelluloidähnlicher, sehr durchsichtiger Blättchen. Ba: CO. in der Lsg. wurde (unter anderen etwas schwankenden Werten) gleich 1:4 gefunden; wahrscheinlich liegt hier ein Vertreter der bisher unbekannten Polycarbonate des Bariums vor. Verdünnen der methylalkoh. Lsg. mit gleichem Volumen W. ändert den Kolloidcharakter nicht; bei Zusatz von viel W. erfolgt gallertige Ausscheidung. - Wss. Oxalsäure ruft in der methylalkoh. Bariumoxydlsg. Nd. von gelatinösem Bariumoxalat, (COO), Ba, hervor. — Methylalkoholisches Bariumoxyd. In der methylalkoh. Bariumoxydlsg. ca. gleichviel A. und dann einige Tropfen W., oder 1/2 Vol. W. u. dann etwas Ä. hinzugefügt, entsteht ein grobkristallinischer Nd. von Ba(OH), + 8H,O, der in prächtigen Nadeln aus der Lsg. ausfällt. Bei längerem Trocknen über P.O. verliert es W., bis auf ein Molekül, wobei Konstanz eintritt. In Methylalkohol glatt l. Bei langsamer Verdunstung der Lsg. im Vakuum hinterbleiben sternförmig gruppierte, durchsichtige Nadeln von Bariummethylat von der Zus. Ba(OCH_s)_s; bei schneller Abscheidung bildet die Verb. perlmutterartig glänzende cholesterinähnliche Blättchen, durchsetzt von einigen wohl ausgebildeten Nadeln-Löst sich unzersetzt und klar in absol. Methylalkohol, die Leg. reagiert stark alkal In A. wl., ebenfalls mit alkal. Rk. Unl. in A., Aceton, klar l. in W. - Beim Zufügen von alkoh. Kaliumsulfhydrat zur methylalkoh. Bariumoxydlsg. im Überschufs

fällt das gelatinöse Bariumsulfoxydhydrat von der Zus. BaS·H₂O aus. Löst sich in Methylalkohol bei mehrtägigem Stehen glatt zu einer kolloidalen Lsg. auf. — Es existieren auch außerdem Bariumsulfocyanat und -tannat in gelatinöser Form. — Auf ähnlichem Wege lassen sich auch gelatinöse Ca-, Sr- und Mg-Verbb. bereiten. Zur Erzeugung des gelatinösen Zustandes bedarf es nicht des Methylalkohols, auch mit A. versetzte wss. Lsgg. des Hydroxyds und der l. Salze zeigen zum Teil die gleichen Erscheinungen, wenn auch weniger deutlich. — Beständigkeit dieser Klasse von gelatinösen Verbb. wie die Neigung zur B. nimmt anscheinend mit steigendem Molekulargewicht zu. — Die Toxizität der kolloidalen Bariumsalze (insbesondere des Carbonats) ist event. dreimal so gering, wie die der gewöhnlichen Ba-Salze. (Biochem. Ztschr. 1. 166—76. 21/6. [24/4.] Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst. d. Univ.)

Alb. Vesterberg, Künstliche Pseudomorphosenkristalle von Ferrihydroxyd und von wasserfreiem Ferrioxyd nach Ferrisulfat. In einem 250 ccm-Kolben werden 50 ccm W. mit 50 ccm konz. H2SO4 versetzt u. in die h. Fl. 5 g Eisenpulver (Ferrum reductum) gebracht, dann wird das W. bei geneigtem Kolben langsam weggekocht und weiter so erhitzt, dass sich Säuredämpfe im Kolbenhalse verdichten. Ist nach 2-3 Tagen das Eisenpulver vollständig in Kristallmehl von Ferrisulfat (wasserfreie, swl. Modifikation) verwandelt, so wird die überschüssige S. abgegossen, die Masse ohne Auswaschen in 100 ccm W. aufgeschlämmt u. allmäblich in konz. Natronlauge geschüttet. Das Sulfat verwandelt sich fast augenblicklich in schönes, kupferglänzendes Kristallmehl, das durch sorgfältiges Auswaschen mit h. W. vom Na befreit wird. Die entstandenen, sehr zerreiblichen, 6- oder 8-eckigen Tafeln des Hydroxyds sind Pseudomorphosen nach dem Sulfat, D15, 3,234, ll. in 20%, ig. HCl. Die lufttrockene Substanz kommt nach ihrem Wassergehalt einem Dihydrat, Fe₂O(OH)₄ = Fe₂O₃·2H₂O, nahe, es bleibt aber fraglich, ob ein genau definiertes Hydrat vorliegt. Die exsikkatortrockene Substanz dürfte Monohydrat sein. Die Wasserabgabe beginnt bei 100°, bei 180° bleibt aber immer noch 1/4 des Wassers zurück. Das nach dem Glühen erhaltene wasserfreie, mehr rotbraune Eisenoxyd, D15, 5,06, bildet gleichfalls noch Pseudomorphosen nach dem wasserfreien Ferrisulfat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2270—74. 7/7. [25/6.] Ultuna bei Upsala.) ETZOLD.

H. M. Dadourian, Die Radioaktivität von Thorium. (Physikalische Ztschr. 7. 453-56. 1/7. — C. 1906. II. 214.)

SACKUR.

Bertram B. Boltwood, Die Radioaktivität von Thoriummineralien und -salzen. (Physikalische Ztschr. 7. 482—89. — C. 1906. II. 215.) W. A. ROTH-Greifswald.

0. Hahn, Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums. I. (Physikalische Ztschr. 7. 412—18. 15/6. — С. 1906. II. 213.)

Howard L. Bronson, Die Umwandlungszeiten von Radium A, B und C. Man hatte ursprünglich angenommen, dass sich Radium A in Ra B und dieses dann in Ra C umwandelt. Andererseits hatte die experimentell gefundene Abklingungskurve nicht unerhebliche Differenzen gegen ihren unter obiger Annahme berechneten Verlauf gezeigt. Diese Abweichungen könnten möglicherweise durch die Entdeckung Schmidts (Physikalische Ztschr. 7. 897; C. 1906. I. 220), dass das bisher für strahlenlos gehaltene Ra B leicht absorbierbare β -Strahlen aussendet, erklärt werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurden sorgfältige Verss. nach der Elektrometermethode ausgeführt, und zwar wurden α - und β -Aktivität einzeln bestimmt. Ihr Verhältnis nahm mit der Zeit dauernd zu. Die Abklingungskurve der β -Aktivität läst sich zur Best. der Zersetzungszeiten nicht exakt verwerten; doch ergab

die Abklingungskurve der α -Aktivität und ihre Verwertung nach den von RUTHERFORD (Radioactivity, 2. Aufl., S. 331) gegebenen Grundsätzen, daß gemäß der oben ausgesprochenen Vermutung Radium A, B, C auseinander der Reihe nach entstehen, u. daß die Störungen sich durch die Aussendung von langsamen β -Strahlen seitens Ra B erklären lassen. Die Zeiten, in denen die Stoffe Ra A, B und C sich zur Hälfte zersetzen, betragen 3, 26 u. 19 Minuten. (Philos. Mag. [6] 12. 73—82. Juli. [1/5.] MACDONALD Physics Building. Mc GILL Univ. Montreal.)

Bertram. B. Boltwood, Die Radioaktivität von Radiumsalzen. (Physikalische Ztschr. 7. 489-92. — C. 1906. II. 215.) W. A. Roth-Greifswald.

W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, Einflu's von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas. (Chemisch Weekblad 3, 457—61, 21/7. — C. 1906. II. 303.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Duboin, Über den Isomorphismus des Quecksilberjodids mit dem Zink- und Kadmiumjodid. Vf. hat die Salze, welche sich aus gesättigten HgJ₂-ZnJ₂-, bezw. HgJ₂-CdJ₂-Lsgg. abscheiden, näher untersucht und gefunden, daß es isomorphe Gemische sind, daß also das HgJ₂ befähigt ist, in allen Verhältnissen mit dem ZnJ₂ und CdJ₂ zu kristallisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 40—41. [2/7.*].)

Kamillo Brückner, Die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsulfat. Bei Einw. von J auf Sulfate konnte Vf. bis jetzt nur zwischen den Sulfaten des Hg u. J eine intensivere Wechselwrkg. feststellen; dabei zog er auch das Verhalten des Quecksilberoxyduls und -oxyds zu Jod in Rücksicht.

I. Wurden Hg. O und J in Mengen, die der Gleichung:

$$6 \text{Hg}_2 \text{O} + 12 \text{J}_2 = 11 \text{HgJ}_2 + \text{HgJ}_2 \text{O}_6$$

entsprechen, trocken, aufeinander wirken gelassen, so bildete sich bei vorsichtigem Erhitzen Quecksilberjodid und -jodat entgegen der Angabe VAUQUELINS (DAMMER, Handbuch II. 2. Abt. 869), die gleiche Umwandlung vollzieht sich bei Ggw. von W. langsam, rascher beim Erhitzen mit W. bis zum Sieden, mit A. jedoch nur in sehr langsam fortschreitender Weise. — II. HgO und J, nach den Gewichtsverhältnissen der Gleichung 6HgO + 12J = 5HgJ₂ + HgJ₂O₆ trocken vermischt, liefern beim vorsichtigen Erhitzen ebenfalls Jodid u. Jodat. Bei Ggw. von W. tritt dieselbe B. schon in der Kälte ein. Mit A. tritt erst nach einigen Tagen unter Aldehydbildung eine merkliche Veränderung des Systems HgO u. J ein.

III. Quecksilberoxydulsulfat u. Jod geben trocken beim Erhitzen einen gelblichweißen, harten Körper, der sich mit W. sofort unter HgJ2-Abscheidung zers., in konz. H, SO, l. ist u. von A. nicht angegriffen wird. Jodat ist nicht nachweisbar. Bei dieser B. gibt wahrscheinlich Hg₃SO₄ einen Teil seines Hg an J ab, das entstandene Jodid kombiniert sich mit dem gleichzeitig vorhandenen Sulfat zu HgJ, Hg₂SO₄. — Wird zum feingepulverten Gemenge von J u. Hg₂SO₄ W. hinzugefügt, so wird das Gemisch sofort rot. Nachweisbar sind im wss. Auszug Hg, ein- und zweiwertig, H2SO4 u. J als Jodid, im Rückstand Jodid u. Jodat, die nach Waschen bis zum vollständigen Verschwinden der H2SO4 mit absol. A. getrennt werden können. Mit 96% A. verläuft der Prozess nicht so momentan, aber nach derselben Richtung. - Auf Zusatz von A. entsteht ebenfalls Jodid u. Jodat, gleichzeitig wird der Alkohol vom Jodat zu Aldehyd oxydiert. IV. Quecksilberoxydsulfat und Jod wirken trocken selbst fein gepulvert und innig gemengt, auch bei erhöhter Temperatur nur in geringem Mafse aufeinander ein, und auch da nur infolge Zers. des HgSO4, so dafs man Fall III vor sich hat. Bei Ggw. von W. ist es wichtig, in welcher Weise man die Stoffe aufeinander einwirken läst. a) Mit W. überschichtetes

HgSO, wandelt sich vollständig in gelbes, basisches HgSO, um, nach dieser Umwandlung eingetragene Jodkristalle verschwinden darin bereits nach 1 Tag, wofür HgJ. genau wahrnehmbar ist: nach weiteren 2 Tagen verschwindet auch das HgJ, indem sich nach genügendem J-Zusatze eine weiße M. bildet. Die Zers. dieser Substanz mit W. geht unter Rosafärbung vor sich. Jodid u. Jodat konnten zu diesem Körper nicht zusammengetreten sein, da sie unter anderen Umständen, ebenfalls gleichzeitig auftretend, keine dementsprechende Beziehung zueinander aufwiesen. Dagegen entstand aus HgJ, und HgSO, die bei Ggw. von wenig W. innig miteinander verrieben wurden, ein weißer Körper. - Auch bei Berührung von H.SO. freiem W. mit einem molekularen Gemenge von HgJ. u. HgSO, erhält man die von DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1162) aus HgJo, HgSO4 in Berührung mit H.SO.-haltigem W. hergestellten weißen bis rötlichen nach der jeweiligen Konzentration der reagierenden Stoffe verschieden zusammengesetzten u. mit reinem W. zersetzbaren Körper, wenn man dafür sorgt, dafs nicht bloss die jeweilig l., sondern eine immer ausreichende Menge HgSO, vorhanden ist, wodurch die für den Prozess nötige H.SO. durch Hydrolyse des HgSO. geliefert wird. b) Bei Zersetzung eines fein gepulverten Gemisches von Sulfat u. Jod mit wenig W. erstarrte die ganze M. zu einem weifsen Körper von der unter a) erwähnten qualitativen Zus. c) Bei Zers, des Gemisches mit viel W. traten dieselben Prodd. auf, nur war der Verlauf ähnlich wie unter I dargestellt. - Bei Ggw. von A. kommt es zu keiner Wechselwrkg, des entstandenen Jodids mit dem übrigen Sulfat, im A., der sekundär zu Aldehyd oxydiert wurde, war neben Jodid u. Jodat nur SO, nachweisbar. (Monatshefte f. Chemie 27, 341-49, 24/6, [15/2,*]. Czernowitz, K. K. Universitätslab.)

Wilhelm Böttger, Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. II. Die Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100°. Es wurden die Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. dieser Salze in Ggw. eines Überschusses von festem Salz in der mit Platin gefütterten Bombe bestimmt, die schon Noves und COOLIDGE (Z. f. physik. Ch. 46. 325; C. 1904, I. 626) beschrieben haben. Das Leitvermögen des verwendeten W. wurde vorher bei 46 und 100° bestimmt und in Abzug gebracht. Die Sättigung des W. mit dem Salz war sehr rasch erreicht; eine geringe Zunahme des Leitvermögens, die nach wiederholtem Schütteln und Erhitzen beobachtet wird, ist wahrscheinlich auf eine geringfügige Zers. des Salzes durch Reduktion von Verunreinigungen des W. zurückzuführen, und es wird eine entsprechende experimentell ermittelte Korrektur an den Resultaten angebracht. Die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. bei 100° sind für AgCl 56,7. 10⁻⁶, AgCNS 13,9·10⁻⁶, AgBr 7,4·10⁻⁶. Das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung A_{∞} bei 100° ist für AgNO₃ 367. Nimmt man danach A_{∞} für AgCl 373, AgCNS 359 und für AgBr 375 an, so berechnen sich als Löslichkeiten in g pro Liter bei 100° für AgCl 21,8·10-8, AgCNS 6,4·10-8, AgBr 3,7·10-3.

Die thermodynamische Berechnung der Löslichkeiten bei 20° aus diesen Daten und den von Thomsen bestimmten Lösungswärmen ergibt gute Übereinstimmung mit früheren Bestst. Aus den obigen Zahlen geht hervor, daß es bedenklich ist, Ndd. von AgCl mit h. W. auszuwaschen, wie es viele analytische Lehrbücher empfehlen. (Z. f. physik. Ch. 56. 83—94. 17/7. [31/3.] Boston, Lab. f. physik. Chemie, Inst. of Technology, und Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Ernst Murmann, Eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers. Der Vf. versucht, durch Verb. des reinen metallischen Kupfers mit Sauerstoff zu einer direkten Best. des Verhältnisses Cu: O zukommen, das durch darauffolgende Reduktion im Wasserstoffstrom kontrolliert werden kann. Die Resultate stimmen nicht überein, besonders werden

bei der Reduktion höhere Werte als bei der Oxydation gefunden. Die Erklärung liegt vielleicht in der verschiedenen Absorption der Luft durch die sehr porösen Stoffe; der Vf. hält es daher für erforderlich, daß so genaue Wägungen im Vakuum vorgenommen werden. Aus der Reihe der Resultate wird der Wert Cu = 63,53 (O = 16) als wahrscheinlicher ausgewählt. (Monatshefte f. Chemie 27. 351—61. 24/6. [5/4.*] Pilsen.)

Organische Chemie.

Walter Noel Hartley, Die Untersuchung der Absorptionsspektren in Beziehung zur chemischen Struktur farbloser und gefürbter Substanzen. (Vgl. C. 1905. II. 111 und 1906. I. 441.) Der Vortrag enthält eine Zusammenfassung der schon mitgeteilten Resultate und bespricht die Anwendung der spektroskopischen Methoden zur Unterscheidung aliphatischer, aromatischer u. hydroaromatischer Verbb. Auch heterocyklische Verbb. wie Pyridin und Chinolin zeigen wie die homocyklischen Ringe starke Absorptionsbänder, und die spektroskopische Methode bietet ein gutes Hilfsmittel zur Identifizierung von Alkaloiden. Auch der Wert der Methode zur Aufklärung der Konstitution unbekannter Verbb. und zum Nachweis von Tautomerie wird besprochen. (Chem. News 94. 29—31. 20/7. [27/4.*] Vortrag gehalten auf dem 6. Internat. Kongress f. angew. Chem. in Rom.)

Julien Drugman, Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Ozon bei niedriger Temperatur. Die Unters. zeigt, dass die Art der Einw. des Ozons auf gesättigte und ungesättigte KW-stoffe sehr verschieden ist. Ozon wirkt bei gewöhnlicher Temperatur aus gesättigte KW-stoffe wie Methan und Äthan sehr langsam ein. Es findet schrittweise Hydroxylierung statt. Beim Äthan ist A. das erste Prod. Bei den ungesättigten KW-stoffen wie Äthylen findet schon weit unter 0° momentane Einw. statt. Zunächst entsteht ein sehr explosives Additionsprod., das sich äußerst leicht zers und Oxydationsprodd. mit nur einem Kohlenstoffatom liefert. Vergleiche mit den Resultaten von HARRIES machen es wahrscheinlich, dass das Additionsprod. ein Ozonid ist, doch ist die Zers. desselben komplizierter als sie gewöhnlich bei den festen oder fl. Ozoniden beobachtet worden ist. Wahrscheinlich verläuft der Vorgang nach folgenden Gleichungen:

1.
$$C_2H_4 + O_3 = C_3H_4O_5 = \begin{cases} CH_2O + HCOOH \\ CH_2O + CO + H_2O \end{cases}$$
;
2. $C_2H_4O_5 + H_2O = 2CH_3O + H_2O_3$.

Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und W. wurden erhalten. Das Original bringt eine Abbildung des benutzten App. (Proceedings Chem. Soc. 22. 163-64. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 939-45. Manchester. Victoria-Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.)

Bėla Szilard, Über die elektrolytische Darstellung der Alkoholate und der Alkoholat-Carbonsäureester. (Vgl. Habermann, Monatshefte f. Chemie 7. 529.) Vf. suchte neue Alkoholate, bezw. alkoholcarbonsaure Ester herzustellen. Zum Entfernen von Aldehyden aus Methylalkohol und Alkohol macht Vf. den A. durch wenig metallisches Na basisch, mengt mit frisch bereitetem Silberplumbit (das Na kann event. wegbleiben), filtriert nach 24-stdg. Stehen unter mehrmaligem Aufschütteln und entwässert mit CaO unter besonderer Vorsicht. Der aldehydfreie Methylalkohol hat D^{15,56}. 0,79700, Alkohol D²⁰. 0,78990. — Die zusammengefaßten Resultate sind: Bei der Elektrolyse mit Platinelektroden (Durchführung s. Original) von Alkali-

methylaten oder - äthylaten entstehen die entsprechenden Carbonsäureester. - Verwendet man als Anode keine Kohle oder Edelmetall, so entstehen: a) wenn die Stromdichte gering ist, die Alkoholatverbb, des entsprechenden Metalles, b) wenn die Stromdichte sehr groß ist, die Alkoholatearbonsäureester des Metalles, e) bei mittlerer Stromdichte Mischungen beider Salze. - Die Rkk. vollziehen sich nur bei sehr guter Kühlung u. vor allem bei Verwendung von wirklich absolutem A. u. bei Ausschluss von jeder Nässe. - Über den Verlauf der Rkk. ließ sich bis jetzt kein Aufschluß gewinnen, die Salze sind aber gewiss nur Neben- u. Sekundärprodd., die Ausbeute beträgt nur etwa 1/7 der theoretischen. - Die Entstehung der Carbonsäureester bei großer Stromdichte beruht nur auf einer momentanen Zers, der sich bildenden Alkoholate. Darum bilden sich die Carbonsäureester auch, wenn man lange und mit geringer Stromdichte elektrolysiert. - Die dargestellten Salze waren: Natriummethyl- u. - äthylcarbonat, Magnesiumäthylcarbonat, Magnesiumäthylat, Bleimethylat und Kupfermethylat. (Z. f. Elektroch. 12. 393-95. 1/6. [1/5.] Budapest. I. Chem. BLOCH. Univ.-Inst.)

Emil Bose, Bemerkungen zu einem thermochemischen Satze Julius Thomsens. Thomsen gibt an, dass beim Kp. von Alkohol-Wassergemischen oder unweit desselben Mischen u. Trennen von Alkohol und W. ohne Wärmetönung verläuft. Vs. zeigt experimentell durch Best. der Mischungswärmen, dass der Satz höchstens für Äthylalkohol, und auch da nur in roher Annäherung gilt. Indessen würden auch beim A. die Wärmetönungen schon vor dem Kp. der betreffenden Mischung negativ. Beim Methylalkohol bleibt die Wärmetönung beim Kp. meist noch erheblich positiv. Beim Propylalkohol liegt der thermische Wendepunkt weit von den Kpp. entfernt. (Physikalische Ztschr. 7. 503—5. 15/7. [10/6.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Mauthner, Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. II. Über das Drehungsvermögen einiger Cholesten- und Cholestankörper. Der Vf. hat das Drehungsvermögen der durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff an Cholestenkörper entstehenden Cholestanderivate bestimmt. Es wurde im 2 dcm-Rohr mit Natriumlicht und Strahlenfilter bei ca. 20° gearbeitet, in fast allen Fällen war die Konzentration ca. 3; als Lösungsmittel wurden Ä., Bzl. u. Chlf. verwendet. Der Einfluß der Additionsrkk. auf das Drehungsvermögen geht aus der Tabelle hervor, in welcher die oberen Zahlen das spezifische, die eingeklammerten das molekulare Drehungsvermögen bedeuten:

		+HCl	+Cl ₂	$+\mathrm{Br}_{2}$
	2 9,9	+5,7	-29,1	-41,6
Cholesterin (Äther)	. (-114,9)	(+24,0)	(-132,5)	(-226,5)
	29,8		- 32,8	-45,1
Cholesterylacetat (Äther)	. (—127,1)		(163,1)	(-264,5)
	26,4		-34,7	-55,0
Cholesterylchlorid (Bzl.)	. (-106,4)	(+92,7)	(-164,4)	(-309,5)
	- 56,3	+21,8	-28,7	[a +48,9
	00,0	1 =1,0	20,1	(+258,4)
Cholesten (Chlf.)	. (-207,4)	(+88,3)	(-126,1)	$\beta < -39,6$
	, , ,	, , ,	,-,	(-209,2)

Hinzuzufügen ist, dass das α -Cholestendibromid in hohem Maße Multirotation zeigt, die im Verlauf u. in Geschwindigkeit vom Lösungsmittel abhängt. In Chlf. sinkt die + Drehung sehr schnell auf 0, um dann sehr langsam bis fast zum gleichen -Wert anzusteigen. Parallel damit geht eine Umwandlung der α - in die β -Form. Diese Beobachtungen lassen sich nicht durch den von Walden (Ber. Dtsch. chem.

Ges. 38. 375; C. 1905. I. 793) vorgeschlagenen Begriff "Tautorotation" erklären, da hier — bei nur einwertigen Elementen — Tautomerie ausgeschlossen ist. In Bzl. nimmt die +Drehung sehr langsam ab, ohne 0 zu erreichen. (Monatshefte f. Chemie 27. 421—31. 24/6. [5/4.*].)

Leo Alberti u. Bronislav Smieciuszewski, Darstellung des Chlorhydrins, des Oxyds und eines ungesättigten Alkohols aus dem normalen diprimären Dekamethylenglykol (Dekan-1,10-diol). Das Chlorhydrin, C₁₀H₂₁OCl, entsteht aus dem Dekamethylenglykol (Darst. nach Scheuble, Monatshefte f. Chemie 24. 618; C. 1903. II. 1236) beim Kochen mit der 10-fachen Menge Salzsäure (D. 1,19); farblose Fl., Il. in Ä., A., Bzl., PAe. (Das Glykol ist unl. in PAe., es lassen sich daher die beiden Verbb. durch PAe. trennen.) Fast unl. in W., Kp₂₀. 164—165°. Bei der Dest. über frisch geschmolzenem NaOH wird HCl abgespalten. Es entstehen zwei Körper von der Zus. C₁₀H₂₀O:

I.
$$CH_3O ext{ H} \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2 ext{ Cl}$$
 II. $CH_2OH \cdot (CH_2)_7 ext{ CH} ext{ H} \cdot CH_2 ext{ Cl}$
$$CH_2OH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH_2$$

I. Dekamethylenoxyd. Farblose Fl., Kp. 181°, Il. in Ä., PAe., Bzl., unl. in W. Wird beim Überhitzen mit W. nicht verändert, addiert nicht Br u. reagiert nicht mit Zinkäthyl. HCl bewirkt beim Erhitzen Rückbildung des Chlorhydrins; als Nebenprod. entsteht etwas Dichlorid. — II. Der ungesättigte Alkohol (Kp. 234 bis 238°) bildet ein Acetat, C₁₃H₂₂O₂ (Kp. 242—246°?), welches 2 Atome Br addiert. (Monatshefte f. Chemie 27. 411—19. 24/6. [26/4.*] Wien. Chem. Lab. der Univ.)

Louis Henry, Über einige synthetische Reaktionen des Pinakolins. Pinakolin reagiert mit CH₃MgBr unter B. von Pentamethyläthanol, (CH₃)₈C·C(OH)(CH₃)₈, bezw. dessen Hydrat + 1 Mol. H₂O. Das gleiche Prod. kann durch Einw. von Aceton auf tertiäres Butylmagnesiumchlorid, (CH₃)₈CMgCl, erhalten werden. — Wasserfreier HCN oder eine 25 °/oig. wss. Lsg. dieses Gases bildet mit Pinakolin Methylpseudobutylglykolsäurenitril (Pinakolinnitril), (CH₃)₃C·C(OH)(CN)(CH₃), feste, weiße, undeutlich kristallinische M. von fettartigem Aussehen, kristallisiert aus PAe. in feinen Nadeln, F. 94°, unl. in W., ll. in Ä. und A., l. in PAe. und Eg., zers. sich beim Erhitzen. Wird durch sd. rauchende HCl nicht verseift. Bildet bei der Einw. von Acetylchlorid das korrespondierende Acetat, (CH₂)₃C·C(CN)(CH₃)·OCOCH₃, etwas dickliche, schwach gelbliche Fl. von säuerlich-süßem Geruch, Kp₇₇₀. 228—230°, D²⁰. 0,9535, n_D = 1,43091, Mol.-Refr. 45,80 (ber. 46,78), unl. in W. — Diese Rkk. sind ein neuer Beweis für die Ketonnatur des Pinakolins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 20—22. [2/7.*].)

G. Bredig und D. M. Lichty, Chemische Kinetik in konzentrierter Schwefelsäure (Zerfall der Oxalsäure). Die konz. H₂SO₄ stellt eine Hydratschmelze dar, die sich in einem Dissociationsgleichgewicht befindet. Die thermodynamische Seite solcher Lsgg. ist mehrfach studiert worden; kinetische Unterss. fehlen jedoch noch. Deshalb stellten sich die Vff. die Aufgabe, Reaktionsgeschwindigkeiten in konz. H₂SO₄ zu verfolgen (vgl. auch Bredig u. Brown, Z. f. physik. Ch. 46. 502; C. 1904. I. 494), und zwar den Zerfall der Oxalsäure nach der Gleichung:

$$(CO_2H)_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Das Gasgemisch von 50 % CO2 und 50 % CO entsteht sowohl aus 50-, wie 100 % ig. H2SO4; die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Titration mit Per-

manganat verfolgt. Es ergab sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in 100°/0 iger H₂SO₄ mit fortlaufendem Reaktionsstadium außerordentlich schnell sinkt, dass also das entstehende W. bereits in geringen Mengen einen verzögernden Einflus ausübt. In verd. S. war der Reaktionsverlauf normaler und näherte sich um so mehr dem einer monomolekularen Rk., je mehr W. der Schwefelsäure von vornherein zugesetzt wurde. Sehr geringe, mittels der gewöhnlichen Analyse gar nicht mehr feststellbare Differenzen im Wassergehalt der konz. H₂SO₄ veränderten den Umsatz außerordentlich stark. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist das schärfste Kriterium für den Wassergehalt, schärfer selbst als die Best. des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit der konz. S. Verunreinigungen mit schwefelsauren Salzen haben einen etwa 10 mal kleineren verzögernden Einflus wie der gleiche Prozentgehalt an W. Im Minimum der elektrischen Leitfähigkeit existiert kein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. Möglicherweise verläuft die Spaltung der Oxalsäure unter

intermediärer B. des unbeständigen Oxalsäureanhydrids CO O. (Z. f. Elektroch. 12. 459-63. 6/7. [7/6.].)

Otto Warburg, Spaltung des Leucinesters durch Pankreasferment. Vf. stellte in der vorliegenden Unters, fest, daß die asymm, Spaltung der Leucinäthylester durch Pankreasferment (vgl. O. WARBURG, Ber. Disch. chem. Ges. 38. 187; C. 1905. I. 435) auch nach Entfernung der Lipase stattfindet. Benutzt wurde stets das Pankreatin (Rhenania), das eine sehr wirksame Lipase enthält. Lässt man es mit W. unter Toluol 24 Stunden im Brutraum stehen, so ist die Hauptmenge des fettspaltenden Ferments zerstört; wird das W. durch ca. 1/10-n. NaOH ersetzt und 20 Stdn. im Brutraum stehen gelassen, so gelingt die Entfernung der Lipase bis auf Spuren. Die proteolytische Wrkg. sank nur auf etwa den dritten Teil, die Rk. auf Leucinäthylester war sehr deutlich. Außer Lipase und "Trypsin" ist im "Pankreatin" auch Diastase vorhanden. - Die Verseifung des Leucinesters findet asymmetrisch statt: aus dem inaktiven Ester entsteht l-Leucin. Lipasereiche Fermentill. sind zur Darst. optisch einheitlichen Leucins nicht brauchbar, da stets einige of der Antipoden verseift werden. Ist die Hauptmenge der Lipase entfernt, so erhält man Leucinpräparate, die in $20^{\circ}/_{\circ}$ HCl $[\alpha]_{\circ} = +15^{\circ}$ (Ausbeute $83^{\circ}/_{\circ}$) und +15,5° (Ausbeute 70°/0) zeigen. (Spez. Drehung des l-Leucins unter gleichen Bedingungen = +15,6°, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3997; C. 1906. I. 186.) - Um die spontane Verseifung zu verlangsamen, wurde der Athylester durch den Normalpropylester ersetzt. Die Darst, des Leucinnormalpropylesters geschah nach der Vorschrift von E. FISCHER für den Äthylester (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 449; C. 1901. L 678). Ausbeute 75-80%. Kp. bei 12 mm Druck bei 95-96%. Die ath. Mutterlauge des l-Leucins enthält den d-Leucinester, woraus durch Verseifung mit der 10-fachen Menge W. das d-Leucin erhalten wurde, physiol. Ch. 48 205-13. 21/7. [25/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

A. Wahl, Über den Dioximinobernsteinsäureäthylester. BOUVEAULT u. WAHL haben vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 438: C. 1905. I. 862) nachgewiesen, daß der Dioximinobuttersäureäthylester nur in einer einzigen Form existiert. Um zu erfahren, ob in analogen Fällen eine Stereoisomerie tatsächlich vorhanden ist oder nicht, hat Vf. die Dioximinobernsteinsäure, die nach Söderbaum (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1215; C. 91. I. 1075) in 2 stereoisomeren Formen auftritt, von neuem untersucht. Da die Darst. und vor allem die Reinigung dieser S. große Schwierigkeiten bereitet, stellte Vf. den korrespondierenden Äthylester durch Einw. von Hydroxylaminchlorbydrat auf den Dioxobernsteinsäureester dar.

Der nach den Angaben von ANSCHÜTZ u. PARLATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1975 u. 3615; C. 92. II. 157; 93. I. 253) gewonnene Dioxobernsteinsäureäthylester erstarrt bei längerer Aufbewahrung infolge der B. eines Hydrats $C_8H_{10}O_6 \cdot H_2O_6$ weiße Nadeln, F. 130—135°. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf diesen Ester entsteht als Nebenprodukt Isonitrosoisoxazoloncarbonsäureäthylester, NOH: C·CO·O·N: C·COOC₂H₅, weiße Blättchen, F. 160—165° unter Zers, wl. in W., l. in Alkalien mit vorübergehender violetter Farbe, während ein weiteres Nebenprod., Tartronsäureäthylester, Kp₃₀. 132—135°, wahrscheinlich im Ausgangsmaterial bereits enthalten gewesen ist.

Der Dioximinobernsteinsäureäthylester kristallisiert aus einem Gemisch von Ä. und PAe. zuerst in kleinen, durchscheinenden Prismen, darauf in großen, durchscheinenden, außerhalb der Fl. matt werdenden Kristallen; beide Modifikationen zeigen die gleiche Zus. und den gleichen F. (196° unter Zers.), sie sind unl. in k. W., l. in sd. W., A. und Ä. und lassen sich durch einfaches Umkristallisieren ineinander überführen. — Beckh (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 152; C. 97. I. 459) hat einen durch Esterifizieren der Söderbaumschen S. gewonnenen Dioximinobernsteinsäureester vom F. 162°, l. in W., beschrieben. Wie dieser liefert auch der vom Vf. dargestellte Dioximinobernsteinsäureester bei der Oxydation (durch rauchende HNO₈) Glyoximperoxyddicarbonsäureäthylester, C₈H₁₀O₆N₂, welcher bei der Einwirkung von NH₈ indessen nicht, wie Beckh angibt, ein Ammoniumsalz, C₈H₁₀O₆N₂·2NH₃·2H₂O, F. 205°, sondern ein bereits von Bouveault u. Bongert (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1164; C. 1903. I. 228) dargestelltes Amid (CONH)₄ vom F. ca. 250° bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 56—58. [2/7.*].)

L. J. Simon und G. Chavanne, Einwirkung von Urethan und Harnstoff auf Glyoxylsäureäthylester. Neue Synthese von Allantoin. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 790. 892; C. 1906. I. 1486. 1537.) Glyoxylsäureäthylester kondensiert sich mit Urethan unter dem Einflus von HCl zu Diurethanglyoxylsäureäthylester, (C₂H₅O·CO·NH)₂CH·COOC₂H₅, farblose, durchscheinende Prismen aus A., F. 143°, läst sich unter vermindertem Druck destillieren, l. in A. und Eg., ebenso in sd. W. ohne Zers. Wss., konz. NH₃ verwandelt den Ester in der Kälte in Diurethanglyoxylsäureamid, (C₂H₅O·CO·NH)₂CH·CONH₂, F. 190°, l. in A. und h. W., wss. und alkoh. Kalilauge verseifen ihn zur freien Diurethanglyoxylsäure, (C₂H₅O·CO·NH)₂CH·COOH + 2H₂O, feine Nadeln aus sd. W., F. 159—160°, verliert das Kristallwasser bei 110—115° (F. alsdann 165°) u. nimmt es an feuchter Luft wieder auf, l. in A., läst sich in Ggw. von Phenolphtalein scharf titrieren. Verbindet sich in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin und anderen aromatischen Basen zu gut kristallisierenden Salzen. Die Diurethanglyoxylsäure unterscheidet sich also durch ihre Beständigkeit gegen W. wesentlich von der Diurethanbrenztraubensäure.

Harnstoff kondensiert sich unter dem Einflus von HCl ebenfalls mit Glyoxylsäureäthylester zu Allantoinsäureäthylester, (NH₂·CO·NH)₂CH·COOC₂H₅, mikrokristallinischer, weißer Körper, zers. sich gegen 200°, ohne zu schm., geht unter dem Einflus von NH₃, wss. und alkoh. Kalilauge in Allantoin, NH₂·CO·NH·CO·NH·CO·NH, über. Im Gegensatz zum Homoallantoinsäureester, welcher durch sd. W. zers. wird, löst sich der Allantoinsäureäthylester in sd. W. und A. auf und kristallisiert aus diesen Lsgg. beim Erkalten unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit angesäuertem W. zers. sich der Allantoinsäureester noch leichter, als der homologe Ester in seine Komponenten. — Während sich der Brenztraubensäureester mit Harnstoff direkt vereinigt, bedarf es beim Glyoxylsäureester hierzu der Mitwirkung eines Kondensationsmittels. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 51—54. [2/7.*].)

0. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 81. Abhandlung. Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyklische Aldehyde. Ausgangsprodd. zur Darst. der zu beschreibenden einfachsten Methenkohlenwasserstoffe sind die substituierten Essig-

säuren R C(OH)·CH₂·CO₂H, deren Ester durch Kondensation der cyklischen Ke-

tone mit Bromessigester und Zink bei Verwendung von Bzl. als Verdünnungsmittel leicht erhältlich sind. Die zunächst entstehenden Ester der Oxysäuren verlieren beim Erwärmen mit KHSO₄ leicht W. u. gehen in die Ester der ungesättigten SS. über, die glatt zu den zugehörigen SS. verseifbar sind. Ob letztere ausnahmslos ringsubstituierte Akrylsäuren mit der Äthylenbindung in der Seitenkette sind, soll noch dahingestellt bleiben; jedenfalls spalten sämtliche bisher daraufhin untersuchte Repräsentanten dieser ungesättigten SS. beim Erhitzen CO₂ ab u. liefern Methenkohlenwasserstoffe. Jedoch ist es auch hierbei noch die Frage, ob sich nicht unter Umständen gleichzeitig mit den Methenkohlenwasserstoffen auch Isomere mit der Äthylenbindung im Ringe bilden.

Vergleicht man die Eigenschaften der bisher dargestellten Methenkohlenwasserstoffe, so ergibt sich die beachtenswerte Tatsache, dass der für die Mol.-Refraktion dieser KW-stoffe gefundene Wert den für die betr. Verbb. mit einer Äthylenbindung berechneten ausnahmslos übertrifft; für die semicyklische Methenbindung scheint demnach ein etwas höheres Inkrement, und zwar nach den bisherigen Be-

obachtungen etwa 2,05, eingesetzt werden zu müssen.

Von den einfachsten Abwandlungsprodd. der Methenkohlenwasserstoffe sind besonders erwähnenswert die Glykole und Nitrosochloride. Die Glykole I. bilden sich, neben Prodd. weitergehender Oxydation, wie Oxysäuren u. Ketonen, bei der Oxydation der KW-stoffe mit eiskalter 1% jeger KMnO₄-Lsg.; sie verlieren unter dem Einflusse von SS. leicht W. und liefern gesättigte cyklische Aldehyde (event. auch ungesättigte Alkohole):

$$\overset{R}{\underset{R}{\triangleright}} C(OH)CH_2OH \ I. \ \longrightarrow \ \overset{R}{\underset{R}{\triangleright}} C:CHOH \ \longrightarrow \ \overset{R}{\underset{R}{\triangleright}} CH\cdot CHO \ \left(\overset{R}{\underset{R}{\triangleright}} C\cdot CH_2OH\right).$$

Diese Aldehyde, die große Neigung zur Polymerisation haben, weshalb bei der B. des monomolekularen Aldehyds stets auch in größerer Menge hochsd., reaktionsträge Öle entstehen, besitzen einen Geruch, der sowohl an den des Benzaldehyds, als auch an denjenigen höherer Fettaldehyde erinnert; ihre Kondensationsfähigkeit ist sehr groß. Mit Semicarbazid setzen sie sich sofort um, jedoch sind die Semicarbazone verhältnismäßig recht l. in W., so daß sich mit ihrer Hilfe die Aldehyde aus verd. Lsgg. nicht abscheiden lassen.

Die Nitrosochloride der Methenkohlenwasserstoffe II. erhält man nach der üblichen Bereitungsweise in erträglicher Ausbeute; sie setzen sich in alkoh. Lsg. mit Piperidin leicht zu den meist sehr gut kristallisierenden Nitrolaminen um u. gehen bei HCl-Entziehung in Oxime über, die sich hydrolytisch zu ungesättigten Aldehyden aufspalten lassen:

$$\stackrel{R}{\underset{R}{\triangleright}} C: CH_s \longrightarrow \left[\stackrel{R}{\underset{R}{\triangleright}} CCI \cdot CH_s NO \right]_{s}^{II} \longrightarrow \stackrel{R}{\underset{R}{\triangleright}} C \cdot CH \cdot NOH \longrightarrow \stackrel{R}{\underset{R}{\triangleright}} C \cdot CH0.$$

Diese ungesättigten Aldehyde riechen dem Benzaldehyd ähnlicher als die gesättigten. Ihre Semicarbazone sind viel weniger l. in W. als diejenigen der gesättigten Aldehyde, die Isolierung der ungesättigten Aldehyde ist daher leichter als die der gesättigten.

I. Pentacyklische Verbindungen. Ausgehend vom Cyklopentanolessig-

säuremethylester, den man aus Pentanon (25 g), Bromessigsäuremethylester (46 g) u. Zinkspänen (20 g) mit Hilfe von (100 ccm) trocknem Bzl. darstellt, gelangt man auf dem vorher angegebenen Wege zur Cyklopentenessigsäure, F. 51–52°, Kp₁₈. 128 bis 130°, und durch sehr langsame Dest. dieser S. zum Methencyklopentan III., einer durchdringend, lauchartig riechenden Fl., Kp. 78–81°, D¹º. 0,78, $n_D^{19} = 1,4355$. Oxydation des Methencyklopentans mit $1^{\circ}/_{\circ}$ iger KMnO₄-Lsg. bei 0° führt zum Glykol IV. (neben Pentanon), F. 39–41°, der beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ den

sehr durchdringend, valeraldehydähnlich riechenden Cyklopentanaldehyd V. liefert, dessen Dämpfe sehr stark zum Husten reizen, und der in W. zl. ist; Semicarbazon, Blättchen aus h. W., F. 123—124°.

Das Nitrosochlorid des Methencyklopentans, (C₆H₁₀NOCl)₂, zers. sich bei 80—81° und gibt mit alkoh. Piperidinlsg. das Nitrolpiperidid. C₆H₁₀NO·NC₅H₁₀, Kristalle (aus A.), F. 116—117°; bei der Umsetzuug mit Na-Methylat entsteht aus dem Nitrosochlorid ein ungesättigtes Oxim C₆H₈: NOH als sirupöse Fl., aus der beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ Cyklopentenaldehyd VI. gewonnen wird. Semicarbazon, Kristalle (aus Methylalkohol), F. 208°. Durch Kochen mit Ag₂O läst sich der Aldehyd in die zugehörige Cyklopentencarbonsäure, C₅H₇·CO₂H, F. 119°, umwandeln.

II. Hexacyklische Verbindungen. 1. Derivate des Cyklohexanons, mitbearbeitet von Eduard Isaac. Durch Verseifen des Cyklohexanolessigesters, den man aus Cyklohexanon (25 g), Bromessigsäuremethylester (39 g) u. Zinkspänen (16 g) unter Verwendung von (125 ccm) trocknem Bzl. bereitet, erhält man die freie Cyklohexanolessigsäure, C₅H₁₀: C(OH)CH₂·CO₂H, Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 62-64°, zll. in h. W., u. aus dem ungesättigten Ester durch Verseifung die Cyklohexenessigsäure, F. 37-38°. Wird diese sehr langsam destilliert, so entsteht Methencyklohexan VII.

VI.
$$CH_{2} \cdot CH_{3} \rightarrow C \cdot CHO$$
 VII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH_{3}$ VIII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH_{2}$ VIII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH_{3}$ VIII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH_{3} \cdot$

Kp. $105-106^{\circ}$, D^{20} . 0.8025, $n_D^{20} = 1.4501$, das bei der Oxydation mit $1^{\circ}/_{\circ}$ iger eiskalter KMnO4-Lsg. neben SS. und Cyklohexanon den Glykol VIII., Kristalle (aus Ä. + wenig Methylalkohol), F. 76-77°, sll. in Chlf. und A., ll. in sd. W., wl. in A., liefert. Wird ein Gewichtsteil dieses Glykols in 2 Tln. W. gel., die Lsg. mit dem gleichen Volumen verd. H. SO4 versetzt u. sofort der Dampfdest. unterworfen, so geht Hexahydrobenzaldehyd als ein in W. zl. Öl über, das aber so zur Polymerisation neigt, dass die Ausbeute infolge der gleichzeitig entstehenden hochsd., mit Wasserdampf aber ebenfalls flüchtigen Prodd., darunter der bimolekulare Aldehyd, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp11. 150-1550, erheblich leidet. Der aus dem Semicarbazon, F. 167-168°, regenerierte Aldehyd geht bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 161 und 163° über, D¹9. 0,9263, n_D¹9 = 1,4495; seine Kondensationsfähigkeit ist ebenso groß wie die des Benzaldehyds; so liefert er z. B. zu 2 Mol. mit 1 Mol. Cyklohexanon in alkoh. Lsg. bei Ggw. einiger Tropfen NaOH das Dihexahydrobenzylidencyklohexanon IX., Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 89 bis 90°, die im Gegensatz zu dem analogen Kondensationsprod. aus Benzaldehyd u. Cyklohexanon fast farblos sind. Mit Phenylhydrazin kondensiert sich Hexahydrobenzaldehyd zu einer aus verd. Methylalkohol kristallisierenden, an der Luft schnell verschmierenden Verb.; leitet man in eine äth. Lsg. des Hexahydrobenzaldehyds NH2, so kristallisiert nach einiger Zeit eine N-haltige, sauerstofffreie Verb. C7H12NH, Prismen, F. 104-105° (Zers.), aus. Beim Schütteln mit verd. H2SO4 oder noch schneller mit konz. HCl verwandelt sich der Hexahydrobenzaldehyd in eine polymere Modifikation, Nadeln (aus Essigester), F. 195-196°, nach einmaligem Erstarren

202-203°, swl. in A., etwas reichlicher in Ä.

Das Nitrosochlorid des Methencyklohexans, (C₇H₁₂·NOCl)₂ (Ausbeute etwa 45°/₀), setzt sich mit Piperidin zum Nitrolpiperidid, C₇H₁₂NO·NC₆H₁₀, F. 127°, um und liefert bei Abspaltung von HCl das dickfl. Oxim C₇H₁₀: NOH, aus dem man bei der Dest. mit verd. H₂SO₄ Cyklohexenaldehyd (Δ¹-Tetrahydrobenzaldehyd) X. als bittermandelölähnlich riechendes Öl erhält; Semicarbazon, F. 212—213°. Durch Oxydation mit Ag₃O entsteht aus dem Aldehyd die schon bekannte Δ¹-Tetrahydrobenzaesäure.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{IX.} \\ \text{C}_6 \text{H}_{11} \cdot \text{HC} : \text{C} - \text{CO} - \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_{11} \\ \end{array} \\ \text{X.} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CHO} \\ \end{array}$$

2. Derivate des 1,2-(α-)Methylcyklohexanons, mitbearbeitet von Erich Beschke. 1,2-Methylcyklohexanolessigester liefert beim Verseifen 1,2-Methylhexanolessigsäure, Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 67-68°, beim Erhitzen mit KHSO₄ auf 160-170° 1,2-Methylcyklohexenessigester; die aus letzterem darstellbare Methylcyklohexenessigsäure ist fl. und gibt beim Destillieren 1,2-Methenmethylcyklohexan XI., Kp. 122-125°, D²². 0,808, n_D²³ = 1,4516. Bei der Oxydation des KW-stoffs mit KMnO₄ entsteht neben 1,2-Methylhexanon der entsprechende Glykol, F. 59-60°, aus dem durch Zers. mit verd. S. Hexahydro-o-tolylaldehyd XII. erhalten wird; Semicarbazon, Kristalle (aus sd. W.), F. 136-137°.

Das durch HCl-Abspaltung aus dem festen Nitrosochlorid des 1,2-Methenmethylcyklohexans dargestellte Oxim gibt beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ den zugehörigen, nach Bittermandelöl riechenden Δ¹-Tetrahydro-o-tolylaldehyd XIII.;

Semicarbazon, F. 208-212°.

XI.
$$CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot CH_{3}$$
 XII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot CH_{3}$ XIII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot CH_{3}$ XIII. $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot CH_{3}$

3. Derivate des aktiven 1,3-(β-)Methylcyklohexanons (aus Pulegon). Der schon früher beschriebenen (Liebigs Ann. 314. 154; C. 1901. I. 390) Methylcyklohexenessigsäure kommt, nach ihrem Verhalten bei der Destillation, Formel XIV. zu; ihr aus dem Chlorid durch Umsetzung mit NH₃ oder aus dem NH₄-Salze durch Erhitzen erhältliches Amid schmilzt höher als früher (a. a. O.) gefunden, nämlich bei 153—154°. Aus dem Amid entsteht beim Erwärmen mit P₂O₅ das benzonitrilähnlich riechende Nitril, C₈H₁₈·CN, Kp. 230—234°, Kp₁₀. 108—112°. Methylcyklohexenessigsäure addiert in Chloroform- oder Eisessiglsg. zwei Atome Brom und das Dibromid, C₈H₁₄O₂Br₂, F. 127—129°, löst sich in Alkalicarbonatlsg. zunächst klar auf, liefert aber beim Erwärmen einen monobromierten, ungesättigten KW-stoff.

Methen-(1-)methyl-(3-)cyklohexan (XV.). B. aus Methylcyklohexenessigsäure bei langsamem Destillieren; Kp. 123–124°, D¹³. 0,797, D²°. 0,794, n_D ¹³. = 1,4466, n_D ²°. = 1,4461; $[\alpha]_D = -29$ °, in alkoh. Lsg. (p=14,421, t=15°), $[\alpha]_D = -30,22$ °. Aus dem daraus durch Oxydation entstehenden Glykol, sehr zähfl. M., Kp₉₀. 150 bis 153°, bildet sich bei Einw. verd. Säure Hexahydro-m-tolylaldehyd, dessen Semi-

carbazon, F. 158-160°, aus sd. W. umkristallisiert werden kann.

Das in einer Ausbeute von nur $15-20^{\circ}/_{\circ}$ entstehende Nitrosochlorid des Methen-(1-)methyl-(3-)cyklohexans, (C₈H₁₄·NOCl)₂, setzt sich mit Piperidin zum Nitrolpiperidid, C₈H₁₄NO·NC₅H₁₀, F. 136—137°, um; beim Erwärmen mit alkoh. KOH liefert es das

 Oxim des A1-Tetrahydro-m-tolylaldehyds (XVI.). Das Semicarbazon dieses Aldehyds

schm. bei 206-207°.

4. Derivate des 1,4-(γ-)Methylcyklohexanons, mitbearbeitet von Edgar Evans. Je 1 Mol. 1,4-Methylcyklohexanon und Bromessigester geben nach Verdünnen mit dem vierfachen Vol. Bzl. mit einem Atom Zink den 1,4-Methylcyklohexanolessigester; die zugehörige Säure wird beim Umkristallisieren aus verd. A. oder viel sd. W. in zwei Formen, F. 139,5-140,5° (Hauptmenge), und 88-90°, erhalten. Die aus dem ungesättigten Ester entstehende 1,4-Methylcyklohexenessigsäure, F. 42-43°, Kp₁₄. 137-138°, zerfällt bei der Dest. in CO₂ und Methen-(1-)methyl-(4-)cyklohexan (XVII.), Kp. 122-123°, D²². 0,7925, n_D²² = 1,4446; letzteres liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ den Glykol, C₈H₁₆O₂, F. 87-88°, aus dem bei Einw. von verd. SS. nur wenig Hexahydro-p-tolylaldehyd (XVIII.) neben einem leicht flüchtigen, wahrscheinlich ungesättigten A. u. hauptsächlich hochsd. Kondensationsprodd. entstehen. Das aus W. umkristallisierte Semicarbazon des Aldehyds schm. bei 154-156°.

Das sich nicht besonders reichlich bildende Nitrosochlorid des 1,4-Methenmethylcyklohexans liefert ein Nitrolpiperidid vom F. 134—135°, und bei HCl-Abspaltung das Oxim des A¹-Tetrahydro-p-tolylaldehyds (XIX.); der aus dem Oxim gewonnene

Aldehyd riecht ähnlich wie Benzaldehyd und gibt leicht ein Semicarbazon, F. 192 bis 194°. (Liebigs Ann. 347. 316-46. 29/6. [10/3.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

O. Wallach, Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyklische Aldehyde. Vergl. vorstehendes Ref. Ergänzend ist hinzuzufügen, daß Vf. gemeinsam mit H. Köhler auch das Methencykloheptan (I.), Kp. 138—140°, D²°. 0,824, np²° = 1,4611, dargestellt hat. Der daraus erhältliche Glykol (II.), F. 50—51°, Kp₁₈. 135—140°, liefert beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ neben hochsd. Kondensationsprodd. Suberanaldehyd, C₈H₁₄O, F. des Semicarbazons 153—154°.

Das Nitrosochlorid des Methencykloheptans entsteht in mäßiger Ausbeute und gibt bei der HCl-Abspaltung ein fl. Oxim, das beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ den Aldehyd (III.), F. des Semicarbazons 203—204°, liefert. Durch Oxydation mit

Ag₃O geht dieser Aldehyd in bei 50—51° schm. Suberencarbonsäure über. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 74—80. [17/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) Helle.

Ludwig Gattermann, Synthesen aromatischer Aldehyde. 1. Abhandlung. Vf. hat drei neue Synthesen aromatischer Aldehyde ausgearbeitet: I. die Kohlenoxydmethode, II. die Blausäuremethode, III. Synthesen aus Organomagnesiumverbb., und zwar a) mit Ameisensäureester, b) mit Äthoxymethylenanilin.

Die Kohlenoxydmethode, welche auf aromatische KW-stoffe anwendbar ist, besteht darin, dass man auf letztere bei Ggw. von AlCl₈ und Cu₂Cl₂ ein Gemisch von CO und HCl einwirken läst. Letztere beiden reagieren hierbei wie das Chlorid der Ameisensäure:

 $CH_8 \cdot C_6H_5 \, + \, Cl \cdot CHO = CH_8 \cdot C_6H_4 \cdot CHO \, + \, HCl.$

Die Blausäuremethode dient dazu, in Phenole und Phenoläther die Aldehydgruppe einzuführen. Man läßt auf genannte Körper HCN und HCl einwirken, in gewissen Fällen unter Anwendung von AlCl₈ oder ZnCl₂ als Kondensationsmittel; es bilden sich zunächst Aldime, welche durch verd. SS. leicht in Aldehyde übergeführt werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_6 + CI \cdot CH : NH = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NH + HCI; \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NH + H_2O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + NH_6. \end{array}$$

Lässt man auf Organomagnesiumverbb. Ameisensäureäther einwirken, so vollzieht sich die folgende Reaktion:

An Stelle des Ameisensäureesters kann man auch Äthoxymethylenanilin verwenden; es entstehen dann die Anile der Aldehyde; durch Erhitzen mit verd. SS. erhält man daraus die Aldehyde selbst:

$$\begin{array}{l} R \cdot MgBr + C_{2}H_{5} \cdot O \cdot CH : N \cdot C_{6}H_{5} = R \cdot CH : N \cdot C_{6}H_{5} + C_{2}H_{5} \cdot O \cdot MgBr; \\ R \cdot CH : N \cdot C_{6}H_{5} + H_{2}O = R \cdot CHO + C_{6}H_{5} \cdot NH_{2}. \end{array}$$

Die Rk. mit Organomagnesiumverbb. ist bisher auf Halogenderivate von aro-

matischen KW-stoffen und von Thiophenoläthern angewandt worden.

I. Die Kohlenoxydmethode. Nach diesem Verf. sind bisher folgende Aldehyde dargestellt worden: Benzaldehyd, p-Tolylaldehyd, o-Xylylaldehyd, (CH3)212. CaH₃(CHO)⁴, m-Xylylaldehyd, (CH₃)₅1,8CaH₃(CHO)⁴, Mesitylaldehyd, Pseudocumylaldehyd, (CH3)31.24C8H2(CHO)6, Cuminol, [(CH3)2CH]4C8H4(CHO)1, Diphenylaldehyd, (CaH5) CaH4 (CHO)1, und Hydrindenaldehyd (Formel I.). Es bildet sich stets nur ein einziger Aldehyd, und zwar tritt die Aldehydgruppe in p-Stellung zu einer Seitenkette. Bei Bzl. versagt die Rk. unter Anwendung von AlCla. Es ist daher möglich, Bzl. in gewissen Fällen als Verdünnungsmittel bei dem Verf. zu gebrauchen. Wendet man bei Bzl. AlBra als Kondensationsmittel an, so bildet sich in glatter Rk. Benzaldehyd. Zur Ausführung der Rk. versetzt man den zu verarbeitenden KW-stoff (event. unter Verdünnung mit Bzl.) mit pulverisiertem (frisch dargestelltem) AlCla und mit CuaCla. Dann leitet man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur bis 50° (je nach dem verarbeiteten Material) CO und HCl ein, wobei man den CO-Strom etwa doppelt so stark stellt, wie denjenigen der HCl. Das Ende der Rk., welches bei Anwendung von 50 g KW-stoff in 4-8 Stdn. erreicht ist, erkennt man am Dickflüssigwerden der Masse. Man zersetzt dann mit Eis und destilliert mit Dampf.

Bei Bearbeitung der aromatischen Aldehyde fand Vf., dass die Benzidinderivate derselben $R \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot R$ die Erscheinung der "fließenden Kristalle" zeigen. So schmilzt Dibenzylidenbenzidin, $(C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 -)_2$, scharf

bei 234° zu einer trüben Fl., welche bei 260° plötzlich klar wird.

p-Tolylaldehyd, (CH₃)¹C₆H₄(CHO)⁴, wurde in einer Ausbeute von 22 g aus 30 g Toluol erhalten. Sein Benzidinderivat, C₂₈H₂₄N₂, schm. bei 230° trübe und wird erst oberhalb des Kp. der H₂SO₄ plötzlich klar. Sein Azin, C₁₈H₁₆N₂, bildet gelbe Blätter, F. 158°, sein Phenylhydrazon, C₁₄H₁₄N₂, farblose Blätter, F. 112—113°. Aus p-Tolylaldehyd und PCl₆ wurde bei Wasserbadtemperatur p-Methylbenzalchlorid, CH₃·C₆H₄·CHCl₂, dargestellt, farblose Nadeln, F. 47°. — Nitriert man p-Tolylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. KNO₃ + überschüssiger H₂SO₄, so entsteht 2-Nitro-p-tolylaldehyd, (CH₃)¹C₈H₃(NO₂)²(CHO)⁴, hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 48—49°, ll. in k. Ä. Bei Einw. von 50 g rauchender HNO₃ + 100 g H₂SO₄ auf 10 g p-Tolylaldehyd entsteht neben dem 2-Nitroaldehyd der 2,6-Dinitro-p-tolylaldehyd, (CH₃)¹C₈H₃(NO₃)²²(CHO)⁴, Nadeln, F. 109°, wl. in k. A. Reduziert man 4 g 2-Nitro-p-

tolylaldehyd, gel. in 20 g Eg. u. 50 g H₂SO₄ auf elektrolytischem Wege (5—6 Volt, 1,2 Amp., 8 Stdn.), so entsteht die Verb. C₁₆H₁₄O₄N₂ (s. Formel II.), gelbe Kristalle

I.
$$CH_2 < \stackrel{CH_3}{\underset{CH_2}{\longleftarrow}} - CHO$$
 II. $CH_3 \cdot C_6H_5(NO_2) \cdot CH - N \cdot C_8H_5(CH_3) \cdot CHO$

(aus Bzl.), F. 168°. Wird diese Verb. mit FeCl, oxydiert, so entsteht 2-Nitroso-ptolylaldehyd, (CH₃)¹C₆H₃(NO)²(CHO)⁴, silberweifse Nadeln (aus A.), F. 128°. Durch Nitrieren von 20 g p-Methylbenzalchlorid mit 25 g KNO3 u. 120 g H2SO4 entsteht 2,6-Dinitro-p-methylbenzalchlorid, (CH₈)¹C₈H₉(NO₉)^{2,8}(CHCl₂)⁴, farblose Nadeln, F. 90°, welches in den 2.6-Dinitroaldehyd überführbar ist. - Aus p-Tolylaldehyd, Essigester u. Na wurde p-Methylzimtsäureäthylester, C19H14O2 (Öl, Kp. 2780), dargestellt. Das hieraus crhältliche Dibromid, p-Methyldibromhydrozimtsäureäthylester, C1. H1. O. Br. (Prismen aus A., F. 76,5°), liefert bei kurzer Einw. von h. alkoh. Kalilauge p-Methylmonobromzimtsäure, C10H2O2Br (Nadeln aus A., F. 1920), bei 8-stünd. Kochen damit aber p-Tolylpropiolsäure, C10 HsO2, Prismen aus W. oder Bzl., F. 148°. Hieraus läst sich durch Erhitzen mit Anilin CO2 abspalten, und man erhält p-Tolylacetylen, C. H. C: CH. Kristalle, F. 23°, Kp. 168°. — p-Methyldibromhydrozimtsäure, C₁₀H₁₀O₆Br₉, welche aus ihrem Ester durch Verseifen nicht erhältlich ist, entsteht aus p-Methylzimtsäure und Br in CS, und kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 192°. — Wenn man den p-Methylzimtsäureäthylester (5 g) mit einer Mischung von rauch. HNO3 (2 g) und konz. H₂SO₄ (5 g) nitriert, so entsteht der 2-Nitro-p-methylzimtsäureäthylester, (CH₃)¹C₆H₃(NO₂)²(CH: CH·CO₂·C₂H₅)⁴, gelbe Blätter aus A., F. 97°; die durch Verseifung erhältliche 2-Nitro-p-methylzimtsäure, C10H2O4N, bildet gelbe Blättchen, F. 173,5°. — Das aus p-Tolylaldehyd und Aceton darstellbare p-Tolylidenaceton, CH₈·C₈H₄·CH: CH·CO·CH₈, bildet gelbliche, hexagonale Kristalle, F. 34°, Kp₁₆. 142-145°, sll. in organischen Mitteln. Das zugehörige Oxim, C11H13ON, kristallisiert aus A. in farblosen Blättern, F. 126°; das Semicarbazon, C12H15ON2, bildet farblose Nadeln, die sich am Licht gelb färben und bei 2020 schm.; das Azin, Co. Hoad No., bildet gelbe Nadeln, F. 190°, das Phenylhydrazon, Cor His No., gelbe Nadeln, F. 154°. Erhitzt man letzteres über den F., so erfolgt Umlagerung zu Methylphenyltolylpyrazolin, C17H18N2, farblose Nadeln, F. 1120. Durch Nitrieren von p-Tolylidenaceton mit KNO₃ in H₂SO₄ entsteht 2-Nitro-p-tolylidenaceton, (CH₃)¹C₆H₃ (NO₂)²(CH: CH·CO·CH₂)⁴, farblose Nadeln (aus A.), F. 88-89°. Durch Kondensation von p-Tolylidenaceton mit Aceton wurde Ditolylidenaceton, (CH3 · CaH4 · CH : CH), CO, dargestellt, gelbliche Nadeln aus A., F. 175°; es gibt mit HCl in Ä. ein rotes, gegen W. unbeständiges Bishydrochlorid. - p-p-Dimethylbenzoin, CH3. Os H4. CH(OH)·CO·C₆H₄·CH₂, entsteht aus p-Tolylaldehyd beim Erwärmen mit alkoh. KCN; es bildet gelbliche, trikline Säulen, F. 87-88°. Es wurde zu Dimethylbenzil oxydiert u. hieraus durch Erhitzen mit Kalilauge p p-Dimethylbenzilsäure, C18H16O3, gewonnen; farblose Nadeln (aus W.), F. 131°. Das Anhydrid dieser S., C32H30O5, kristallisiert aus A. in Prismen, F. 164°. — Hydrotolylamid, CH_a·C_aH_a·CH(N:CH· C6H4·CH3)2, entsteht beim Einleiten von 13 g NH3 in die Lsg. von 20 g p-Tolylaldehyd in 70 g absol. A, weiße Nadeln, F. 92°. Durch 3-4-stünd. Erhitzen auf 130-140° wird es in Trimethylamarin, C24H24N2, übergeführt. Dieses bildet farblose Nadeln, F. 127°, unl. in W., wl. in A., leichter in Aceton, A., Bzl.; beim Erwärmen mit alkoh. Kali leuchtet es im Dunkeln. Chlorhydrat, C24H25N2Cl, Nadeln, F. 295°, wl. in W. Ag-Salz, Ag·C₂₄H₂₈N₂, unl. amorpher Nd. — Nitrosoderivat, C24H23ON3, gelbliche Kristalle, F. 147°. Wird Hydrotolylamid in einer Retorte bis zur Beendigung der eintretenden Rk. erhitzt, so entsteht Dimethylstilben, ein polymeres Tolunitril, (CH3 · C6H4 · CN)3, vom F. 2600, und Trimethyllophin, C24H29N3; letzteres bildet Nadeln, F. 2340, unl. in W., wl. in A., leichter l. in A., Bzl., Aceton; mit alkoh, Kali erwärmt, leuchtet es im Dunkeln; sein Acetat kristallisiert

aus Essigsäure in Oktaedern, F. 97°.

o-Xylylaldehyd, $(CH_8)_2^{12}C_6H_3(CHO)^4$. B. aus 50 g o-Xylol, 8 g Cu_2Cl_2 , 75 g AlCl₃ durch 7—8-stünd. Einw. von CO + HCl bei 35°. — Oxim, $C_9H_{11}ON$, farblose Nadeln, F. 69°. — Azin, $C_{18}H_{20}N_2$, gelbe Blätter, F. 132°. — Phenylhydrazon, $C_{15}H_{16}N_2$, farblose Kristalle, F. 96°. — Benzidinderivat, $C_{80}H_{28}N_2$, gelbe Blätter, schm. bei 158° zu einer trüben Fl., die oberhalb 250° plötzlich klar wird. — Trithioxylylaldehyd, $C_{27}H_{30}S_3$. B. beim Einleiten von H_2S in eine mit HCl versetzte alkoh. Lsg. des Xylylaldehyds. Farblose Kristalle aus Chlf., F. 147°. — Dimethylmandelsäure, $(CH_3)_2^{12}C_6H_8[CH(OH)\cdot CO_2H]^4$, farblose Blätter aus Bzl., F. 105°. — Dimethylzimtsäure, $(CH_3)_2^{12}C_6H_8(CH\cdot CH\cdot CO_2H)^4$. B. durch Kondensation von Xylylidenanilin mit Malonsäure und Erhitzen des Reaktionsprod. mit HCl. Nadeln aus Bzl., F. 142°. Der Äthylester, $C_{18}H_{18}O_3$, aus Xylylaldehyd, Essigester und Na dargestellt, ist eine Fl. vom Kp₂₂. 180—185°. — Xyllidenaceton, $(CH_3)_2^{1,2}C_8H_8(CH\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3)^4$, Kristalle aus Ä., F. 40°, Kp₂₀. 172°. Das zugehörige Semicarbazon, $C_{12}H_{12}ON_8$, bildet Nadeln, F. 207°.

m-Xylylaldehyd, (CH₃)₂^{1,3}C₆H₃(CHO)⁴. B. aus 30 g m-Xylol, 45 g AlCl₃, 4 g Cu₂Cl₂ durch 4—5·stdg. Einleiten von CO → HCl bei 40—50°. Öl. Kp. 216—218°. — Oxim, C₆H₁₁ON, Prismen, F. 88°. — Azin, C₁₈H₂₀N₂, gelbe Nadeln aus A. F. 118°. — Phenylhydrazon, C₁₈H₁₈N₂, farblose Blätter, F. 88°. — 6·Nitro-m-xylylaldehyd, (CH₃)₂^{1,3}C₆H₂(NO₂)°(CHO)⁴, gelbliche Nadeln, F. 81°. — Dimethylmandelsäure, (CH₃)₄^{1,3}C₆H₆[CH(OH)·CO₂H]⁴, farblose Nadeln aus Bzl., F. 119°. — Dimethylzintsäure, (CH₃)₂^{1,3}C₆H₃(CH: CH·CO₂H)⁴, farblose Nadeln aus Bzl., F. 181°. — Dimethylhydrozimtsäure, (CH₃)₂^{1,3}C₆H₃(CH: CH₂·CO₂H)⁴. B. aus Dimethylzimtsäure und Na-Amalgam. Blätter aus Bzl., F. 108°. — Xylylidenaceton, (CH₃)₂^{1,3}C₆H₃(CH: CH·CO·CH₃)⁴, gelbliche Kristalle, F. 32°, Kp₁₀: 145—148°. — Semicarbazon, C₁₃H₁₇ON₈,

weiße Nadeln, F. 227°

p-Xylol liefert bei der Behandlung mit CO + HCl nicht p-Xylylaldehyd, sondern infolge Verschiebung einer Methylgruppe m-Xylylaldehyd, (CH₉)₂. ^{1,8}C₉H₉(CHO)⁴.

Mesitylaldehyd, (CH₃)₈. ^{1,3} ^{1,3}

Cu, Cl, bei 8-stdg. Behandlung mit CO + HCl bei 50°. Kp. 237°.

Pseudocumylaldehyd, (CH₃)₃,1,2,4C₈H₂(CHO)⁵. B. aus 20 g Pseudocumol, gel. in 10 g Bzl., 75 g AlCl₃ u. 8 g Cu₂Cl₂ durch Einw. von CO + HCl unter Eiskühlung. Blätter aus A. F. 42°, Kp. 243°. Färbt sich am Licht gelb und wird im Dunkeln wieder farblos. — Oxim, C₁₀H₁₃ON, Nadeln, F. 102°. — Azin, C₂₀H₂₄N₂, gelbe Kristalle, F. 180°. — Phenylhydrazon, C₁₈H₁₈N₂, farblose Blätter, F. 127°. — Trimethylmandelsäure, (CH₃)₈^{1,2,4}C₆H₂[CH(OH)·CO₂H]⁵, Nadeln aus Bzl., F. 138°. — 6-Nitropseudocumylaldehyd, (CH₈)₈, 1.24C₈H(NO₂)6(CHO)5. B. durch Nitrieren mit der theoretischen Menge KNO₃ in H₂SO₄ bei -5 bis -10°; farblose Blätter, F. 142°, liefert mit Aceton + Kali in A. Hexamethylindigo, C22H22O2N2 (violette Nadeln aus Anilin). Neben dem 6-Nitroaldehyd bildet sich 3-Nitropseudocumylaldehyd, $(CH_a)_s^{1.24}C_aH(NO_a)^3(CHO)^6$, farblose Nadeln, F. 128°. — 3,6-Dinitropseudocumylaldehyd, C10H10O5N2. B. durch Nitrieren des 6-Nitroaldehyds. Farblose Nadeln, F. 175°. — 6-Aminopseudocumylaldehyd, (CH₈)₈ 1.2,4°C₈H₄(NH₂)⁸(CHO)⁵. B. durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. mit FeCla + NHa. Gelblichgrüne Blätter aus A. F. 102-103°. — 6-Oxypseudocumylaldehyd, (CH₈)₃,1,2,4C₈H(OH)6(CHO)5. B. aus dem Aminoaldehyd durch Diazotieren und Verkochen, Blätter aus A. F. 78 bis 79°. — 6-Nitrodurylsäure, (CH₃)₃1,2,4C₆H(NO₂)6,CO₂H)6. B. aus dem entsprechenden Aldehyd durch KMnO4. Farblose Nadeln aus A. F. 192-193°. - 6-Nitropseudocumylzimtsäure, (CH₃)₈^{1,2,4}C₆H(NO₃)⁶(CH: CH·CO₂H)⁵. Gelbliche Blätter, F. 186-187°.

Cuminol, $[(CH_3)_2CH]^4C_8H_4(CHO)^1$. B. aus 30 g Cumol 30 g Bzl., 45 g AlCl₈ u.

4 g Cu₂Cl₂ mit CO + HCl bei 30°; Reaktionsdauer 4 Stunden. Der synthetische Aldehyd riecht nicht nach Kümmelöl. Kp. 237°. — Azin, C₂₀H₂₄N₂. Gelbe Nadeln. F. 118°.

p-Diphenylaldehyd, (C₆H₅)⁴C₆H₄(CHO)¹. B. aus 10 g Diphenyl, 40 g Bzl., 15 g AlCl₈, 2 g Cu₂Cl₂ mit CO + HCl bei 15-40°; Reaktionsdauer 6-8 Stdn. Farblose Blätter, F. 60-61°. Liefert mit HJ + P p-Methyldiphenyl, C₁₉H₁₂, farblose Blätter, F. 47-48°. — Oxim des p-Diphenylaldehyds, C₁₃H₁₁ON, farblose Nadeln aus A. F. 149-150°. — Phenylhydrazon, C₁₉H₁₆N₂, gelbliche Nadeln, F. 188 bis 189°. — Anilid, C₁₉H₁₆N, farblose Blätter, F. 150-151°.

Zur Darst. von Hydrinden empfiehlt Vf. folgendes Verf. Man trägt in eine sd. Lsg. von 30 g Inden in 120 g 95% igen A. 90 g Na ein, wobei durch weiteres Hinzufügen von A. die M. fl. erhalten wird. Die Rk. muß möglichst lebhaft verlaufen. Nachdem alles Na eingetragen, wird die Rk. durch weiteren Zusatz von A. zu Ende geführt. Im ganzen werden 400—500 g A. verbraucht, wenn die letzten Anteile durch W. auf ca. 80% verd. werden. Das Hydrinden wird durch Dampf abdestilliert. Aus 10 g Hydrinden, 40 g Bzl., 16 g AlCl3 und 4 g Cu2Cl2 wurde mit CO + HCl bei gewöhnlicher Temperatur (Reaktionsdauer 5 Stunden) Hydrindenaldehyd (s. Formel I.) dargestellt. Öl. Kp. 255—257%, schwerer als W., riecht nach Benzaldehyd. — Oxim, C10H110N, farblose Blätter, F. 65%. — Anilid, C16H15N, farblose Nadeln, F. 85%. — Azin, C20H20N2, gelbe Nadeln aus Essigsäure. F. 162%. — p-Hydrindencarbonsäure, C10H1002. B. aus dem Aldehyd durch Oxydation an der Luft. Prismen aus W. F. 177%, ll. in A. (LIEBIGS Ann. 347. 347—86. 9/6. [10/3.].)

A. Conduche, Über eine neue Reaktion der Aldehyde: Einwirkung von Oxyharnstoff auf Benzaldehyd und die Eigenschaften des Benzalcarbamidoxims. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 818.) Nachzutragen und zu berichtigen ist folgendes. Zur Darst. des Benzalcarbamidoxims, C₈H₅·CH·O·N·CO·NH₂, löst man 15 g Hydroxylaminchlorhydrat in 300 ccm W., kühlt die Lsg. auf —10° ab, setzt allmählich unter Eiskühlung eine Lsg. von 120 g Kaliumcyanat in 300 ccm W. und sodann auf einmal 110 g käuflichen Benzaldehyds hinzu und überläßt die M. einige Tage der freiwilligen Kristallisation. Nadeln aus Bzl., F. 124° unter beginnender Zers., zl. in h. Bzl., swl. in k. Bzl. (zu etwa 0,2°/o), ll. in h. A., l. in Aceton, Eg., Pyridin und h. W., fast unl. in Ä. u. k. W.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten bei 78° 58 g, bei 13° 5 g. Die Rk. gibt bei Verwendung von reinem Aldehyd nur mäßige Ausbeuten, recht gute dagegen, wenn zugleich mit dem Aldehyd etwas HNO₃ zugesetzt wird.

Konz. wss. HCl von 23° Be. spaltet das Benzalcarbamidoxim in der Kälte, verd. wss. HCl in der Wärme in NH₄Cl u. Benzonitril gemäfs der Gleichung:

$$C_8H_8O_2N_2 + HCl = CO_2 + NH_4Cl + C_6H_5CN.$$

Wss. und alkoh. Alkalilaugen, Barytwasser und Natriumäthylat zerlegen den Körper in Cyanat und α-Benzaldoxim. — Äquimolekulare Mengen von α-Benzaldoxim und Kaliumcyanat reagieren in Ggw. von HCl nicht aufeinander, dagegen tritt in Ggw. von HNO₃ B. von Benzalcarbamidoxim ein. β-Benzaldoximchlorhydrat bildet bei der Einw. von Kaliumcyanat fast augenblicklich das gleiche Benzalcarbamidoxim. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 418—30. 5—20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Conduché, Einwirkung von Wasser auf das Benzalcarbamidoxim. Wss. Lsgg. des Benzalcarbamidoxims zers. sich beim Erhitzen auf 100, 120 oder 150° in Benzonitril, α-Benzaldoxim, Benzamid, Harnstoff und CO₂. Das Mengenverhältnis dieser Verbb. wechselt mit der Temperatur; Benzonitril und Benzamid entstehen

in beträchtlicher Menge erst bei Temperaturen oberhalb 100°. Die B. dieser Verbb. erklärt sich am besten durch eine voraufgehende Spaltung des Benzalcarbamidoxims:

 $C_8H_6 \cdot CH \cdot O \cdot N \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = CONH + C_8H_6 \cdot CHOH \cdot NHOH,$

und eine darauffolgende Zers. der beiden Spaltungsprodd.:

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 431-35. 5-20/5. Chem. Lab. d. École norm. sup.)

Th. Panzer, Über Latschinoffs Cholekampfersäure. Bei der Oxydation der Cholsäure mit NHO, erhielt Vf. eine im W. swl. leicht kristallisierende S. von der Zus. C14H22O2, die in ihren Eigenschaften mit denen der Cholekampfersäure von Latschinoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1518 u. 13. 1052) übereinstimmt, u. deren Abbauprodd. Vf. weiterhin untersucht hat. Darst. der Cholekampfersäure. 250 g nach Mylius dargestellte Cholsäure wurden in mehreren Portionen in 1250 ccm HNO₈ (D. 1,4) eingetragen, wobei unter lebhafter Rk. die Cholsäure in Lsg. ging. Die Fl. wurde nun bis Aufhören der Gasentw. (5 Stdn.) auf dem Wasserbade erwärmt, die ausgeschiedene weiße M. abfiltriert, mit 1/4 l. eiskalter HNO2 gewaschen und in (ca. 30 l) sd. W., bis auf einige große Öltropfen, gel. Das wss. Filtrat schied beim Erkalten einen dichten, aus farblosen langen, seidenglänzenden, oft in Büscheln gruppierten Nädelchen bestehenden Rasen ab, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus h. W. (je 25-30 l) gereinigt wurde. Ausbeute 6,4% der angewendeten Cholsäure. — Unl. in k., wl. in h. W., ll. in nicht zu konz., etwa 80% A., spurenweise in Ä., gut in Eg., wl. in k. Essigsäureanhydrid, unl. in Bzl. u. PAe. sehr ll. in verd. KOH, NaOH, NH4. Bräunt sich bei 270°, schm. bei 286° unter Aufschäumen. 1 Teil Cholekampfersäure löst sich in rund 10000 Teilen W. von 20°. — Bei 110° erfolgt schon eine teilweise Zers. Die Substanz besitzt ausgesprochenen sauren Charakter und enthält außer in Carboxylgruppen keinen anderen Sauerstoff. Die mit Lauge genau neutralisierte Leg. der S. wird gefällt durch AgNO3, PbNO3, CuSO4, die Ndd. sind amorph. Die Lsg. wird nicht gefällt durch BaCl2, CaCl2. Die wss. Lsg. der S., mit Bleiessig versetzt, gibt weißen, amorphen, in h. W. unl. Nd. Essigsaures Cu fällt die wss. Lsg. nicht. - Kochen der wss. Lsg. mit essigsaurem Ag lieferte weißen, flockigen, z. T. aus mkr. kleinen Nädelchen bestehenden Nd. mit 47,08% Ag und besteht aus einem Gemenge saurer Salze. Molekulargewicht (mittels Gefrierpunktserniedrigung in Eg.) 256. Zus. C 58,32 u. 58,47%, H 7,61 u. 7,59%. Eine doppelte Bindung besteht nicht. Gegen Beagenzien, namentlich Oxydationsmittel ist die S. recht resistent. Löst sich in konz. H2SO4 zu einer farblosen Fl. auf und scheidet sich aus der Lsg. nach Zusatz von W. unverändert aus. - Zur Darst. eines KW-stoffes durch Abspaltung von CO, aus der Cholekampfersäure, wurden 5 g derselben mit 25 g Natronkalk innig gemischt und in einer evakuierten, zugeschmolzenen Röhre erhitzt, wobei eine ölige Fl. gewonnen wurde. Das durch fraktionierte Dest. gereinigte Prod. (0,7 g) destilliert konstant bei 227º (unkorr.), fluoresziert schwach gelbgrünlich, Geruch teils an Petroleum, teils an Xylol erinnernd. Zus. C 88,72°/0, H 10,93°/0 Mol.-Gew. 146,5 entsprechend C11H18. Addiert kein Brom. Die Entstehung des KW-stoffes aus der Cholekampfersäure vollzieht sich nach der Gleichung $C_{14}H_{22}O_6 + 6 \text{NaOH} = C_{11}H_{18} + 3 \text{Na}_2CO_3 + 6 \text{NaOH}$ 3H₂O + 3H₂. Die Tatsachen sprechen dafür, daß in der Cholekampfersäure ein sechsfach hydrierter Benzolring vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 192-204. 21/7. [25/5.] Wien. Univ.-Lab. für mediz. Chemie.)

Oliviero, Reduktion der Zimtsäure zu Cinnamen durch die Mucedineen. Die von Aspergillus niger und Penicillium glaucum ausgeschiedenen Enzyme sind befähigt, Zimtsäure rasch zu Cinnamen (Styrol) zu reduzieren. Diese Wrkg. der genannten Enzyme bringt eine Erklärung für die Veränderungen, welche häufig bei stark zimtsäurehaltigen pharmazeutischen Präparaten, insbesondere bei Tolubalsamsirup, beobachtet werden und sich durch das Auftreten eines Leuchtgasgeruches zu erkennen geben. Die Reduktion von Zimtsäure kann umgekehrt auch zum Nachweis der genannten Mucedineen dienen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 62—64. 16 7. [4/7.*].)

- 0. Wallach, Über isomere Formen des Cyklodimethylhexylamins. (Nachr. k Ges. Wiss. Götting. 1906. 73-74, — C. 1906. II. 339.)
- P. Pfeiffer, Die Chemie der Terpene. Bericht über die Fortschritte von Juni 1904 bis Mai 1906. (Chem. Ztschr. 5. 291—93. 5/7. 317—22. 20/7. Zürich.) HAHN.
- 0. Wallach, Über die Synthese von Menthenen. Es gelang dem Vf., das noch unbekannte i-⊿⁴⁽⁸⁾-Menthen synthetisch darzustellen. Durch Kondensation von 1,4-Methylcyklohexanon mit Bromsisobuttersäureester u. Zn wurde der Oxyester (I), Kp₁₆. 148—150°, dargestellt und durch Abspaltung von W. in den 1,4-Methylcyklohexenisobuttersäureester (II.), Kp₁₃. 123—126°, übergeführt. Durch Verseifung des

letzteren entsteht eine gut kristallisierende $S\"aure\ C_{11}H_{18}O_{2}$, F. 95–96°, die bei langsamer Dest. unter Abspaltung von CO_{2} und Verschiebung der Doppelbindung statt des erwarteten $i \cdot \varDelta^3$ -Menthens das noch unbekannte $i \cdot \varDelta^{4(8)}$ -Menthen (Dihydroterpinolen) (III.), Kp. der Hauptmenge 172–174°, D. 0,831, $n_D=1,4647$, liefert. Aus diesem entsteht durch Einw. von Amylnitrit und HCl oder durch Sättigen mit HCl-Gas u. Einleiten von salpetriger S. ein tiefblau gefärbtes Öl, das nach längerer Zeit zu weißen Kristallen mit bläulichem Farbton, F. (aus absol. A.) 101–103°, erstarrt. Öl und Kristalle sind mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig und stellen höchstwahrscheinlich die mono- und die dimolekulare Form derselben Verb. dar. Letztere läßt sich nicht in ein Oxim überführen, liefert aber bei der Reduktion ein Menthylamin.

Das i- $\Delta^{4(8)}$ -Menthen gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ reichlich 1,4-Methylcyklohexanon neben Aceton; bei mehrstündigem Kochen mit verd. H₂SO₄ lagert es sich in i- Δ^3 -Menthen um (cf. Perkin jun., S. 341); F. des Nitrosochlorids des letzteren 128°, Menthenonoxim, F. 66—67°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2504 bis 2505. 21/7. [10/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

0. Wallach, Über den Isomerisationsverlauf bei Oximen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 65-73. — C. 1906. II. 340.)

Arthur Lapworth, Reaktionen mittels Anlagerung von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen. V. Teil. Cyandihydrocarvon. Das aus Carvon durch Verb. mit 1 Mol. HCN entstehende Nitril (HANN u. LAPWORTH, Proceedings Chem. Soc. 20. 54; C. 1904. I. 1028) ist als Cyandihydrocarvon (I.) erkannt worden. Es

liefert bei der Hydrolyse zwei entsprechende stereoisomere Carbonsäuren. Beim Nitril und bei den beiden Säuren liefs sich das Vorhandensein einer umkehrbaren

$$\begin{array}{c} \text{II.} \\ \text{CH}_{\text{3}} \cdot \text{CH} < \stackrel{\text{CO}}{\overset{\text{CH}_{\text{3}}}{\overset{\text{CH}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{1}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{1}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{C}}{\overset{CH}_{\text{2}}}}{\overset{C}}}{\overset{CH}_{\text{2}}}{\overset{C}}$$

dynamischen Isomerie nachweisen. Zur Darst. des Cyandihydrocarvons (1-Methyl-4isopropenul-6-cyancyklohexanon-2), C, H, ON (I.), vermischt man 15 g KCN in 35 ccm W. mit 25 g Carvon in 80 ccm A., versetzt allmählich mit 10 g Eg. und läst 12 Stdn. stehen. Farblose Kristalle aus Bzl. oder verd. A.; F. 93,5—94,5°; [α]_D¹² = +13.5°: (0.4200 g in 25 cem A.). Die stereoisomere Verb. konnte nicht erhalten werden, weil sie unter den vorliegenden Bedingungen anscheinend leicht in die isolierte Form umgewandelt wird, doch zeigt sich ihre Existenz darin, daß das Drehungsvermögen der isolierten Verb. durch Zusatz einer Spur Natriumäthylat stark erhöht wird. Die Verb. löst sich unverändert in konz. H2SO4 u. HCl. Beim Kochen mit alkoh. KOH bei Ggw. von Ferrohydroxyd zerfällt sie in KCN und Carvon. - Cyandihydrocarvonphenylhydrazon, CN. C10 H15: N2H. C4H5, entsteht aus den Komponenten bei 100°. Flache Nadeln aus verd. A.; F. unscharf 113-124° je nach dem Erhitzen; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. - Cyandihydrocarvonsemicarbazon, CN.C10H15: NaH.CONH2. Nadeln aus Methylalkohol. Beginnt bei 195° zu schm., färbt sich bei 217° dunkel und ist bei 224° völlig geschmolzen, wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., sll. in Eg. - Cyandihydrocarvoxim, CN · C10H15: NOH. Flache Nadeln oder rechteckige Platten aus CCl4 oder absol. A.; F. $169-170^{\circ}$; $|\alpha|_{D}^{17} = +14.2^{\circ}$ (0.3974 g in 25 ccm absol A.). Benzoylverb., CN. C10 H15: NOCO · C8 H5. Platten aus Eg. oder Nadeln aus Bzl.; F. 177-1780 unter Zers.; ll. in Eg., wl. in A.

Durch Anlagerung von Brom an das Cyandihydrocarvon in CCl₄ oder CS₂ entstehen zwei stereoisomere Dibromide, die durch fraktionierte Kristallisation aus A. und Essigester getrenut werden. — α -Cyandihydrocarvondibromid, C₁₁H₁₅ONBr₂. Farblose Nadeln aus A.; F. 146—147°; $[\alpha]_D^{18} = +29,0^{\circ}$ (0,3970 g in 25 ccm A. — β -Cyandihydrocarvondibromid, C₁₁H₁₅ONBr₂. Aus den Mutterlaugen der vorstehenden Verb. Farblose Prismen aus A. beim Verdunsten; F. 91—92°; $[\alpha]_D^{18} = +6,0^{\circ}$ (0,3965 g in 25 ccm A.). Erwärmt man Cyandihydrocarvon in A. mit der äquivalenten Menge PCl₅, verdampft den Ä. nach dem Waschen mit W. u. NaOH und erhitzt den Rückstand mit überschüssigem Chinolin auf 200° so entsteht Chlorcyandipenten, C₁₁H₁₄NCl (II.). Farbloses Öl. Kp. 268—270°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. AgNO₃-Lsg. Cyandihydrocarvon zurück. Bei der Oxydation von Cyandihydrocarvon konnten nur Oxalsäure u. Tricarballylsäure isoliert werden.

Schüttelt man 10 g Cyandihydrocarvon mit 15 ccm bei 0° gesättigter was. HBr-Lsg. und läst 48 Stunden stehen, so erhält man Dihydrocarvoncarbonsäure-amid, C₁₁H₁₇O₂N (III.). Prismen aus Essigester oder Platten aus A.; F. 228—230° unter Zers. swl. in Chlf. und Bzl., zll. in Eg. Bei der Einw. von alkoh. KOH geht es in ein Gemisch zweier stereoisomerer Carbonsäuren über, doch bildet sich zuerst die S. vom F. 141° (α-Säure). Das Amid scheint also das der α-Säure zu sein.

$$\begin{array}{c} \text{III.} & \text{IV.} \\ \text{CH}_{\text{3}} \cdot \text{CH} < \stackrel{\text{CO}}{\overset{\text{CH}_{\text{3}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}{\overset{\text{CH}_{\text{2}}}}}}}}}}$$

Die beiden stereoisomeren SS. werden am besten erhalten, wenn man Cyandihydrocarvon mit bei 5° gesättigter wss. HCl-Lsg. mehrere Tage stehen läßt. Die beiden SS. lassen sich nur mühsam durch fraktionierte Kristallisation trennen. — α -Di-hydrocarvoncarbonsäure, $C_{10}H_{15}O \cdot COOH$ (IV.). Kristallisiert am besten aus Ameisen-

säureester. Flache Nadeln oder Tafeln. F. 97-98°; [α]₀16,5 = +49,9° (0,2435 g in 14,95 ccm Essigester). Bildet wl. Merkuro- u. Ferrisalze. Pb-Salz, wl. Nadeln. - Semicarbazon, COOH. C10H15: N2H. CO. NH2. Nadeln aus A. Bräunt sich bei ca. 210°; F. 218-221° unter Zers. Oxim, COOH. C10 H15: NOH. Oktaeder aus verd. Eg. oder Nadeln aus verd. A. Beginnt bei 180° zu schm., F. 193-194° unter Zers. -B. Dihudrocarvoncarbonsäure, C., H., O. COOH. Prismen oder orthorhombische Platten aus Essigester. F. 142-143°; l. in h. W., ll. in Bzl., Chlf. u. A.; $[\alpha]_{D^{35}} = +28.8^{\circ}$ (0,2421 g in 14,95 ccm Essigester). Merkuro- u. Ferrisalz; wl. Ndd. Pb-Salz; wl. Nadeln. - Semicarbazon, COOH·C10H15: N2H·CO·NH2. Nadeln aus A.; F. 235 bis 236° unter Zers. - Cyanhydrin, COOH C10H15(OH)CN. Farblose Nadeln aus Ä. + PAe.; F. 188-190°; wl. in W., Bzl., Il. in A. und Ä. Die α-Dihydrocarvoncarbonsäure geht mit H₂SO, bei 80° in die β-Säure, letztere andererseits mit NaOH bei 100° in die α-Säure über. (Proceedings Chem. Soc. 22. 164. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89, 945-66. Juni. New-Cross. GOLDSMITHS College. Chem. Depart-POSNER. ment.)

G. Bruni (nach Verss. von L. Ferrari), Über die Additionsverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Polynitroderivaten. Um die Konstitution der Additionsverbb. der aromatischen Körper verschiedener Natur mit Pikrinsäure u. anderen Polynitroderivaten zu erforschen, hat der Vf. die Rk.-Prodd. zwischen KW-stoffen u. Pikrylchlorid untersuchen lassen, u. zwar durch Aufstellung der Schmelzpunktskurven der Körpergemische. Es hat sich gezeigt, daß alle untersuchten KW-stoffe Additionsprodd. liefern, einige in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Zahl der in einer Molekel vorhandenen selbständigen Benzolkerne scheint den Maximalwert der aufzunehmenden Pikrylchloridmolekeln anzugeben; der Einfluß der Seitenketten beschränkt sich wahrscheinlich auf Beständigkeit u. Leichtigkeit der B. Ausführliches folgt später. Neu dargestellt wurden:

KW-stoff	Additionsverbb.			
$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	$C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2O_6N_8Cl$			
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	$\mathbf{C_{18}H_{19} \cdot C_6H_9O_6N_3Cl}$	_		
$(C_6H_6)_3CH$	$C_{19}H_{16} \cdot C_{6}H_{2}O_{6}N_{3}Cl$	$C_{19}H_{16} \cdot 3C_6H_2O_6N_8Cl$		
$(C_6H_5)CH_2 \cdot CH_2(C_6H_5)$	<u> </u>	C14H14 · 2 C6H9 O6N8C1		
$(C_6H_5)CH:CH(C_6H_8)$	$C_{14}H_{12} \cdot C_6H_2O_6N_3CI$	$C_{14}H_{12} \cdot 2C_6H_2O_6N_3C1$		
$(C_6H_6)C:C(C_6H_6)$	$C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	$C_{14}H_{10} \cdot 2C_6H_2O_6N_8Cl$		
$(C_6H_{\delta})N: N(C_6H_{\delta})$ (Azobenzol)	_	$C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_2O_6N_8Cl$		

(Chem.-Ztg. 30. 568-69. 9/6. Bologna. Chem. Inst. d. Univ.) FRANZ.

Albert G. Shrimpton, Über die Produkte der Kondensation von α-Naphtol und Benzophenonchlorid. Durch Erhitzen von 29,7 g Benzophenonchlorid u. 38,1 g α-Naphtol auf 200° bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhielt Vf. neben harzigen Prodd. eine geringe Menge von Diphenyldi-α-naphtolmethan, (C₆H₆)₂C(C₁₀H₆·OH)₂. Es scheidet sich aus Chlf in mikroskopischen Kristallen vom F. 208,2—209,2° aus, l. in Bzl., CS₂, Ä., Aceton, Chlf., weniger l. in A., PAe. Die alkal. Lsg. fluoresziert blau. Beim Behandeln mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid wurden daraus weiße Nadeln und Platten vom F. 202° erhalten, deren Zus. nicht festgestellt werden konnte. — Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid und α-Naphtol in PAe.-Lsg. wurde ein gelber Farbstoff erhalten, welcher aus Aceton in Nadeln vom F. 180,5 bis 181° kristallisiert, in Bzl., A., Aceton ll., in CS₂ und CCl₄ zl. ist. Seine Zus. konnte noch nicht ermittelt werden. (Chem. News 94. 13—14. 13/7.) PRAGER.

A. Berg, Über die Formel des Elaterins. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17.

85; C. 97. I. 483.) Elementaranalyse und Best. des Mol. Gew. in Phenollsg. lieferten Werte, welche weit besser auf die Formel $C_{98}H_{98}O_7$, als auf die von Zwenger vorgeschlagene $C_{20}H_{28}O_5$ stimmten. Das Elaterin bildet ein Diacetylderivat, wird durch alkoh. Kalilauge in Essigsäure und amorphes, in Alkalien l. Elateridin zerlegt u. geht unter der weiteren Einw. von KOH in Elaterinsäure über. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 435-37. 5-20/5.)

Louis Lewin, A. Miethe und E. Stenger, Wellenlängenbestimmung der photographischen Absorptionsbanden von Blutfarbstoffen. Nach der bereits veröffentlichten Methode (S. 396) wurden die Absorptionsspektren von Blut, Hämoglobin und einer Anzahl seiner Derivate photographiert; die Genauigkeit betrug 2 μμ. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. Es zeigte sich, daß die Absorptionsbanden im weniger brechbaren Teil des Spektrums weniger charakteristisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 115—17. [9/7.*].)

P. Carre, Über die Bildung von Indazylderivaten aus der o-Hydrazobenzoesäure. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 663; C. 1905. I. 1099.) Die l. c. genannte Verbindung (C14H8O3N3), lässt sich leicht in guter Ausbeute erhalten, wenn man 1 Mol. o-Hydrazobenzoesäure in POCI, suspendiert, allmählich 2-3 Mol. PCI, zusetzt, den POCla - Überschuss entfernt und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Beim Verseifen der Verb. (C14H8O2N2)2 entsteht Oxy-3-indazylbenzoesäure, so dass erstere das Lakton dieser S. sein dürfte. Diese Oxy-3-indazylbenzoesäure liefert bei der Oxydation mittels verd. HNO3 o-Azobenzoesäure, COOH • C6H4 • N: N. CaH4. COOH, und regeneriert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verb. (C14H8O2N2)2. Die Leichtigkeit, mit der die Oxyindazylbenzoesäure das Lakton regeneriert, ist so groß, dass es nicht gelingt, die OH-Gruppe des Äthylesters der S. mit Phenylisocyanat oder Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin in Rk. zu bringen; in beiden Fällen wird lediglich das Lakton (C14H8O2N2)2 zurückgebildet. Die Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lsg. auf den Oxyindazylbenzoesäureester verläuft in komplizierter Weise unter B. einer noch nicht näher untersuchten Verb. von der Formel C₁₄H₂O₂N₂·O·CO·C₃H₅·H₂O. Die Umwandlung der o-Hydrazobenzoesäure in das Lakton der Oxyindazylbenzoesäure dürfte in der Weise erfolgen, daß zunächst das PCl, der o-Hydrazobenzoesäure W. entzieht unter B. von Oxy-3-indazylbenzoesäure:

worauf alsdann Laktonbildung eintritt.

Oxy-3-indazylbenzoesäure, weiße Blättchen aus A., F. 228° unter Übergang in das Lakton. — Oxy-3-indazylbenzoesäureäthylester, weiße Nadeln aus A., F. 132°, zers. sich bei wesentlich höherer Temperatur in das Lakton u. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 54—56. [2/7.*].)

DÜSTERBEHN.

R. Fosse, Über eine Reaktionsweise einiger Säureanhydride. Neue Reihe von Säuren mit Pyrankern. Die Säureanhydride, wie Essig-, Propion-, Isobutter, Isovalerian- und Bernsteinsäureanhydrid, bilden mit Dinaphtopyranol und Xanthydrol unter Austritt von 1 Mol. W. Dinaphtopyrylessigsäure, Xanthylessigsäure etc.:

$$0 < (C_{10}H_{\theta})_2 > CHOH + CH_3COOH = H_2O + O < (C_{10}H_{\theta})_2 > CH \cdot CH_2COOH.$$

Wahrscheinlich befindet sich das mit dem OH des Dinaphtopyranols, bezw

Xanthydrols als H2O austretende H-Atom der Propion-, Isobutter- u. Isovaleriansäure in der α Stellung zur COOH-Gruppe. — Dinaphtopyrylessigsäure, O<(C₁₀H₆)₂>CH· CH2 · COOH, farblose Kristalle, F. 1940. C22H15O2Ag · C22H15O3K, farblose Kristalle aus absolutem Alkohol. C23H15O3Na, glänzende, Kristallalkohol enthaltende Kristalle, die bei 100° matt werden. (C33H15O3)2Ba, kristallwasserbaltige Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden. (C23H15O2)2Ca, Nadeln. - Dinaphtopyrylpropionsäure, 0<(C₁₀H₆)₂>CH·C₂H₄·COOH, farblose Kristalle, F. 197°. — Dinaphtopyrylisobuttersäure, 0<(C10H8)3>CH·C3H6·C0OH, farblose Kristalle, F. 2210. — Dinaphtopyrylisovaleriansäure, 0<(C10H8)2>CH·C2H8·COOH, farblose Kristalle, F. 208-2100 unter Zers. — Dinaphtopyrylbernsteinsäure, O<(C10H6)2>CH·CH(COOH)·CH2·COOH, farblose Kristalle, F. 225-230° unter Gasentwicklung. - Xanthylessigsäure, OC(C₈H₄)₂>CH·CH₂·COOH, farblose Nadeln, F. 155,5—156°, sublimierbar, l. in A., wl. in sd. W.; Ausbeute mässig. - Xanthylisovaleriansäure, O<(CaH4), CH. C.H. COOH, farblose Kristalle, F. 147-150°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. DÜSTERBEHN. 59 - 61. [2/7.*].

Rudolf Haid, Nitro- und Aminoderivate des α-Naphtochinolins und die Oxydation zu 7,8-Chinolindicarbonsäure. Bei der Nitrierung von α-Naphtochinolin nach CLAUS u. IMHOFF (J. f. pr. Chem. 57. 83; C. 98. I. 736) entstehen vier isomere Mononitroverbb. von den FF. 230, 175, 166 und 155°. Die von CLAUS und IMHOFF beschriebenen Nitroverbb. vom F. 151 und 138° sind Gemische aus diesen einheitlichen Körpern. Die Verbb. von den FF. 230 u. 175° sind die Hauptprodd. (ca. 90°/0 der Nitrierung) und enthalten die Substituenten im äußersten Benzolring, denn sie lassen sich beide zu Aminonaphtochinolinen reduzieren, aus welchen bei der Oxydation die bisher unbekannte 7,8-Chinolindicarbonsäure entsteht; hätten sie die von CLAUS und IMHOFF angenommene Konstitution, so hätte bei gleicher Behandlung α-Phenylpyridindicarbonsäure entstehen müssen.

Experimenteller Teil. Die Darst. von a. Naphtochinolin (s. nebenstehend) liefert bei Anwendung von Nitrobenzol als Oxydationsmittel bessere Ausbeuten als

bei Anwendung von Arsensäure; zu seiner Isolierung und Reinigung fraktioniert man die aus dem getrockneten Ätherauszug hinterbleibenden Basen direkt; über 300° gehen die Dämpfe von Naphtochinolin über; das Öl, gelöst in der 6-8-fachen Menge A., versetzt man mit der auf das Disulfat (gelbe Prismen, wl. in A.) berechneten Menge konz.

H₃SO₄ und zers. die ausgefallenen Kristalle mit NH₃. — Zur Nitrierung wurden 20 g Base in 50 g konz. H₂SO₄ gel. und mit 8 g rauch. HNO₈, gel. in 24 g konz. H₃SO₄, in kleinen Dosen im Kältegemisch versetzt. Zwecks Isolierung der entstandenen Nitro-α-naphtochinoline wurde das Rohprod. mit W. bis zum völligen Verschwinden der sauren Rk. ausgewaschen, staubtrocken gemacht und mit Bzl. längere Zeit ausgekocht. Der Rückstand enthielt die Nitroverb. vom F. 230°; die Benzollaugen ergaben beim Einengen u. Ansäuern zwei salzsaure Salze, von denen das der gleichen Nitroverb. (F. 230°) beim Aufwirbeln der Lsg. oben blieb und abgegossen werden konnte, das der Verb. vom F. 175° auf den Boden fiel. Wird aus den eingeengten Benzollaugen das Bzl. vollständig abdestilliert und mit Tierkohle in kochender verd. HCl gelöst, so fallen wieder 2 salzsaure Salze aus, von denen das eine beim Erhitzen über 100° die HCl vollständig verliert und in die freie Nitroverb. vom F. 166° übergeht, welche dann mit Bzl. ausgezogen werden kann, während das HCl-Salz der vierten Nitroverb. (F. 155°) dabei unverändert und ungelöst bleibt.

Nitro-α-naphtochinolin vom F. 230°, C₁₃H₈O₂N₂; gelbe, glänzende Nadeln oder lange, glänzende, durchsichtige, zu Fächern und Nadeln gruppierte Platten (aus

Benzol): die labilen Platten gehen beim Stehen in die stabileren Nadeln über; l. in 900 Tln. k. Bal. und in ca. 20000 k. A., wl, in A., unl, in W., swl. in HCl, l. in 240 Tin, ad, verd, HCl und in 80 Tin, verd, HNO, - HCl-Salz; weiße, seidenglänzende Nadeln, F. 245-250°; zers. sich dann unter Dunkelfärbung u. Gasentw.; dissociiert mit W. leicht u. vollständig. - C13 H2O3 N3 · HNO3; schwachgelbe, lichtbrechende Nadeln oder derbe Prismen; F. 2200 unter Gasentw.; wird von W. nicht dissociiert, zers, sich beim Erhitzen über 100° etwas. - H.SO.-Salz: gelbe Nadeln (aus verd. H.SO.), bräunen sich unter 200°, F. 243°, dissociiert mit W. in der Kälte vollständig. - Nitro-e naphtochinolin vom F. 175°; haardünne, schwach cremegelbe, seidenglänzende Fäden (aus h. Alkohol) oder mkr. Fäden (aus Bzl.), zwl. in A., sll, in h. Bzl., l. in etwa 30 Tln. sd. verd. HCl und in 16 Tln. sd. verd. HNO3. - HCl-Salz; gelbe, derbe Prismen oder weise, feine Nadeln; wird durch W. dissociiert. - C13H13O2N2. HNO3; schwach gelbe, in allen Farben spielende Nadeln (aus verd. HNOa): F. 1930 unter Zers.; zers. sich spurenweise beim Erhitzen auf 100°; dissociiert mit W. nur schwierig. - Nitro-a-naphtochinolin vom F. 166°; weiße Nadeln oder Blättchen (aus A.), ll. in Bzl. und A.; zll. in k. konz. HCl, wl. in verd, HCl. - HCl-Salz: Nadeln (aus HCl), verliert über 100° HCl, dissociiert mit A. u. augenblicklich mit W. — HNO₄-Salz; gelbliche Nadeln (aus verd. HNO₃); zers, sich bei 125° und ist bei 150° geschmolzen. - Nitro-α-naphtochinolin vom F. 155; gelbe, lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol), wl. in A.; l. in 35 Tln. k. Bzl., ll. in verd. HCl. - HCl-Salz; gelbe, lichtbrechende Nadeln (aus verd. HCl), F. 210-211° unter Zers.; dissociiert leicht mit W. und A. - C. H.O. N. HNO.; gelbe, lichtbrechende Nadeln (aus verd. HNO,), F. 178°, sll. beim Kochen, dissocijert leicht.

Amino-α-naphtochinolin vom F. 151°, C, 8H, N, aus dem Nitro-α-naphtochinolin vom F. 230°, SnCl, und HCl; farblose, durchsichtige, zerbrechliche, silberglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (aus verd. A.), all. in A. u. absol. A. mit gelber Farbe, reagiert nicht auf Lakmus. - HCl-Salz; weise Prismen, all. in W. mit blutroter Farbe, ll. in HCl; zers. sich bei 215-260°. - Amino-α-naphtochinolin vom F. 175°; aus dem Nitro-α-naphtochinolin vom F. 175°, SnCl, und HCl; gelbe, fiederblattartige, bisweilen farnkrautähnliche Kristalle (aus verd. A.). - HCl-Salz; weiße, seidenglänzende Nadeln, verfärben sich bei 230°, sind bei 270° zum geringen Teil zers.; ll. in W. mit blutroter Farbe, wl. in verd. HCl. - 7,8-Chinolindicarbonsäure, C1, H, O4N·H, O; aus den sehr fein verteilten Amino-α-naphtochinolinen und 4º/oig. Chamaleonlag.; weisse, sternförmig angeordnete Prismen oder Nadeln (aus W.), zers. sich bei 206-207° unter Gasentw.; sublimiert unter Entw. weißer, chinolinartig riechender Nebel; wl. in A., mit Wasserdampf nicht unzers. flüchtig. - HCl-Salz; Prismen, F. 2120 unter Zers., Il. in k. W., die Lsg. dissociiert bald. - Saures Na-Salz, C₁₁H₆O₄NNa · 3H₂O; rhombische, durchsichtige Tafeln, all. in h. W., zers, sich bei 260° schwach. — Saures Cu-Salz, (C1, H2O, N), Cu; blaugrüne Prismen, unl. in W. and A. - Cu-Salz, C₁₁H₆O₄NCu + ½H₂O; hellblaue, zu Sternen gruppierte Prismen; wird beim Trocknen bei 100° lichtgrün, verliert bei 115-120° 1/2 Mol. Kristallwasser; unl. in W. - Das NH Salz der S. gibt mit Co-Lsgg. keinen Nd., mit Ni-Salzen hellgrüne, mikroklinische Prismen u. rhombische Blättchen, mit Bleiacetat einen gallertartigen Nd., der beim Erhitzen kristallinisch wird, mit AgNOs einen wasserunl., amorphen, käsigen Nd., mit Ferrolsg. einen blutroten, kristallinischen Nd. (charakteristisch für Chinolinbenzearbonsäuren mit einer CO₂H-Gruppe in α-Stellung. (Monatshefte f. Chemie 27. 315-42. 19/5. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Fr. Kutscher, Die Spaltung des Oblitins durch Bakterien. Mitteilung I. Wurde die stark sauer reagierende wss. Lsg. von Oblitinchlorid bis zur eben sauren Rk. X. 2. mit Na₂CO₈ versetzt und die Fl. bei 20° 24 Stdn. stehen gelassen, so wurde die Rk. der Fl. stark alkal., und Geruch nach Heringslake trat auf, was bakterielle Zers. anzeigte. Um die Spaltprodd. zu isolieren, wurde die Fl. durch einen mit Kieselgur bedeckten Filter gesaugt, mit HCl angesäuert, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit h. absol. A. extrahiert, der A. verdunstet, der Rest in wenig W. gel. u. die Lsg. mit 30°/0 wss. Goldehloridlsg gefällt. Bei der fraktionierten Kristallisation fiel aus dem k. W. zunächst unzersetztes Oblitin (C₁₈H₃₈N₂O₅·2HCl·2AuCl₃; F. 107°) aus, dann beim Einengen der Mutterlauge in schönen, glänzenden, gelbroten Säulen das Novaingoldehlorid (C₇H₁₈NO₂·Cl·AuCl₃; F. 153°) aus. Die Mutterlaugen vom Novaingoldehlorid lieferten endlich eine in kleinen, hellgelben Blättchen kristallisierende, ll. Goldverb. F. 285° unter lebhaftem Aufschäumen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48, 331—33. 21/7. [11/6.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.)

- S. Levites, Über den Einfluß neutraler Salze auf die peptische Spaltung des Eiweißes. Die Verss. ergaben, daß sämtliche zur Unters. gelangenden Salze (Chloride, Jodide, Bromide, Sulfate, Kaliumoxalat, Natriummalonat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat) mit wenigen Ausnahmen (KCl bei Blutfibrin) hemmend auf die peptische Eiweißspaltung wirken, die beobachtete Hemmung steigt mit der Konzentration des Salzes und wird hauptsächlich durch den Säureanteil des Salzes bedingt. Die Wrkg. der Salze ist den Affinitätskonstanten der Säuren, aus denen die Salze gebildet sind, umgekehrt, d. h. Salze schwächerer SS. üben eine größere hemmende Wrkg. aus, als Salze stärkerer SS. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 187 bis 191. 21/7. [19/5.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. exper. Med.)
- Ed. Swirlowsky, Zur Frage nach der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Eiweisstoffe. Vf. ließ auf Gelatine, auf Eiweißkörper des Pferdeblutserums, auf Kasein der Kuhmilch, auf kristallinisches Pferdebluthämoglobin und auf aus dem Pepton WITTE ausgesalzene Albumosen 0,5% HCl bei 36-38% unter Verhinderung von Fäulnis und Ausschluss proteolytischer Fermente längere Zeit (ca. 150 Tage) einwirken und konnte zeigen, dass diese eine ebensolche hydrolytische Spaltung wie bei der Hydrolyse mit Pepsin in Ggw. von 0,5%, HCl erleiden, nur verläuft die Spaltung in Ggw. von Pepsin unvergleichlich rascher. - Bei der Hydrolyse durch 0,5% HCl entstehen Verbb., bezw. Kombinationen der Monoaminosäuren, die durch Phosphorwolframsäure nicht oder sehr schwer gefällt und durch sd. 20% ige HCl oder H2SO4 in freie Monoaminosäuren gespalten werden. hydrolytische Wrkg. der 0,5% HCl ist ihrer Intensität nach auf verschiedene Eiweißkörper verschieden. - Bei der peptischen Verdauung der Eiweißkörper in Ggw. von HCl erscheint diese als selbständiges hydrolytisches Agens, wobei die hydrolytische Wrkg. derselben durch das Ferment beschleunigt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 252-99. 21/7. [2/6.] Dorpat. Pharmakolog. Lab. von D. LAWROW.) RONA.

Katsuji Inouye, Über die Nukleënsäure aus den Spermatozoen des Hamo (Muraenoesox cinereus Forsk). Das Verf. zur Darst. dieser Nukleïnsäure ("Hämonukleïnsäure") war die gleiche wie bei der Darmnukleïnsäure (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 201; C. 1905. II. 1502). Die gereinigte S. stellt eine weiße, amorphe, in W. fast unl. M. dar. Löslich in W. bei Ggw. von Natriumacetat, besonders leicht in Alkalien. Eine 5% jege Lsg. mit Hilfe von Na-Acetat hergestellt, erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Läfst sich aus der alkal. Lsg. nicht durch Essigsäure, wohl durch HCl ausfällen. Mit Metallen bildet sie Salze; die neutralen Alkalisalze sind ll. in W.; die Salze der Schwermetalle sind meist unl. — Lsg. der Alkalisalze und durch Zusatz von Na-Acetat hergestellte Lsg. der freien S. drehen das polarisierte Licht nach rechts. Gibt die Farbenrk. der Eiweißkörper nicht. In sauren

Legg. von Albumosen erzeugt sie einen weißen Nd., der in verd. HCl fast unl. ist. Zus. C 37,50%, H 4,36%, N 16,04%, P 9,73%, zeigt große Ähnlichkeit mit der Zus. der Darmnukleïnsäure. Bei der Hydrolyse mit H₂SO₄ lieferte die Hämonukleïnsäure: Läbulinsäure, Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin, Cytosin und Thymin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 181—84. 21/7. [16/5.] Kyoto. Med. chem. Inst. der Univ.)

Camille Pepin. Über das Kadeöl: seine Darstellung und seine Unterscheidungsmerkmale. Nach einer Schilderung der Schwierigkeiten, welche ihm die Beschaffung von echtem Kadeöl gemacht hat, beschreibt Vf. die in Südfrankreich übliche Art der Gewinnung dieses Öles, welche in einer trocknen Dest. "per descensum" des möglichst fein zerkleinerten Holzes von Juniperus Oxycedrus besteht. Ein gutes Kadeöl soll klar u. leichter als W. sein u. eine noch einigermaßen bewegliche Fl. von rotbrauner Farbe u. stark hervortretendem Rauchgeruch vorstellen. Ein Zusatz von Fichtenteeröl lässt sich bis zu 10%, herab wie folgt nachweisen. 1 ccm des Öles schüttelt man mit 15 ccm PAe., filtriert die Fl., versetzt 10 ccm des Filtrates mit 10 ccm einer neutralen, 5% ig. Kupferacetatlsg., schüttelt, verdünnt 5 ccm der äth. Schicht mit 10 ccm A. u. filtriert. Enthält das fragliche Öl Fichtenholzteer, so zeigt die äth. Fl. eine intensiv grüne Färbung, während sie bei reinem Kadeöl nur schwach gelblichbraun gefärbt ist. HIRSCHSOHN hatte seinerzeit diese Grünfärbung der äth. Kadeöllsg, als charakteristisches Merkmal eines reinen Öles bezeichnet. (J. Pharm. Chim. [6] 24, 49-58. 16/7. [6/6.*]. Paris. Lab. von BOURQUELOT.) Düsterbehn.

H. Carette, Über das Rautenöl. Infolge der Angaben von Thoms, v. Soden u. Henle, Lees u. Power, wonach im Rautenöl des Handels, bezw. im algerischen Rautenöl größere Mengen von Methylheptylketon enthalten sind, hat Vf. Rautenöle verschiedenen Ursprungs auf die Ggw. dieses Ketons geprüft und folgendes gefunden. Französisches Rautenöl von Ruta graveolens bestand zu etwa 90% aus Methylnonylketon, ebenso sog. algerisches Sommerrautenöl von Ruta montana, während sog. algerisches Winterrautenöl von Ruta bracteosa als Hauptbestandteil Methylheptylketon enthielt. Auf Korsika gesammelte Pflanzen von Ruta bracteosa lieferten gleichfalls ein Öl, welches in der Hauptsache aus Methylheptylketon bestand, aber etwas mehr Methylnonylketon enthielt, als das aus algerischem Material destillierte Öl. Daher erstarrt das Öl von Ruta bracteosa erst zwischen —15 und —18°, das Öl von Ruta graveolens und Ruta montana bereits zwischen —6 und +10°. Die Öle der genannten Rutaarten sind sämtlich in 2—3 Teilen 70% ig. A. l., wodurch Verfälschungen mit Terpentinöl oder Petrolöl erkannt werden können. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 58—62. 16/7. Lab. von Jungfleisch.) Düsterbehn.

Physiologische Chemie.

Julius Zellner, Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.) III. Mitteilung. (Vergl. Monatshefte f. Chemie 26. 727; C. 1905. II. 409.) Im alkoh. Extrakt des Fliegenpilzes sind nunmehr folgende Körper gefunden worden: Propion-, Fumar-, Äpfel-(?), Gerbsäure(?), ein gelbroter Farbstoff, Glucose, Mykose, Mannit, Muscarin, Cholin, Trimethylamin und Leucin (die Anwesenheit der beiden letztgenannten Körper wurde vom Vf. nicht kontrolliert), im wss. Extrakt Eiweißkörper (Albumine?), amorphe Kohlehydrate (ein schleimartiges = Viscosin, ein gummiartiges = Mycetid und ein dextrinartiges), amorphe N-haltige Körper unbekannter Natur; peptonartige Substanzen u. Xanthin. Außerdem enthält der Fliegenpilz noch: in 10% jg. Kochsalzlsg. l. Eiweißkörper, in Alkali l. Eiweißkörper, ein fettspaltendes u. ein invertierendes Ferment, ein mannitbildendes Ferment(?) und

Pilzzellulose (Fungin). — Die Mykose wird wahrscheinlich während der Lebenszeit des Pilzes zu Glucose abgebaut u. steht mit dem sich bildenden Mannit in keiner unmittelbaren genetischen Beziehung. Der Mannit entsteht vielleicht durch einen fermentativen Prozefs, der im lebenden Pilz bereits beginnt oder bisweilen teilweise abläuft u. sich während des Trocknens bis zu einem gewissen Grenzzustande fortsetzt. — Näheres über Viscosin u. Mycetid, sowie über die experimentellen Einzelheiten s. das Original. (Monatshefte f. Chemie 27. 281—94. 19/5. [8/3.*].) BLOCH.

W. Palladin und S. Kostytschew, Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen. Vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 97; C. 1906. I. 1441.) Die Hauptergebnisse der Unterss, sind die folgenden. Bei der angeroben Atmung lebender Lupinensamen und -keimlinge wird eine beträchtliche Menge A. gebildet: die angerobe Atmung ist also hier im wesentlichen mit der Alkoholgärung identisch. Bei der anaeroben Atmung erfrorener Lupinensamen und -keimlinge wie bei der erfrorener Stengelgipfel von Vicia Faba werden keine nennenswerten Mengen A. gebildet: die anaerobe Atmung hat also in diesen Fällen mit der Alkoholgärung nichts zu tun. - Bei der anaeroben Atmung lebender und erfrorener Erbsensamen, Ricinussamen, Weizenkeime findet beträchtliche Alkoholbildung statt; die anaerobe Atmung ist hier also zum größten Teil Alkoholgärung. Bei lebenden Erbsensamen wird die Anhäufung des A. nur bei O-Abschlufs beobachtet, während erfrorene Erbsensamen große Mengen A. bei vollem O-Zutritt anhäufen: die Oxydationsvorgänge in Pflanzenzellen werden infolge der Abtötung bedeutend abgeschwächt. - Die Verss. bestätigen die Meinung Mazes, Godlewskis u. Stoklasas bezüglich der Anwesenheit der Zymase bei Samenpflanzen. - Bei der normalen und angeroben Atmung lebender und erfrorener Pflanzen werden unter Umständen Aceton und andere mit fuchsinschwefliger S. reagierende Substanzen gebildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48, 214-39, 21/7, [26/5.] St. Petersburg, Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.)

Luigi Montemartini, Die Bindung von atmosphärischem Stickstoff während der Zersetzung der von den Bäumen gefallenen Blätter. Vf. konnte die Beobachtung von Henry (vgl. Lafar, Handbuch der technischen Mykologie, 1904, Bd. 3) bestätigen, dass während des Zersetzungsprozesses atmosphärischer N von den von den Bäumen abgefallenen Blättern fixiert wird, und das eine derartige Bindung nicht stattfindet, wenn man das zu untersuchende Material sterilisiert. Danach hängt diese Erscheinung von der Ggw. von Mikroorganismen ab. Um was für Mikroorganismen es sich hierbei handelt (vgl. z. B. Süchting, Hannoversche Landu. Forstw. Ztg. 1905), konnte Vf. nicht ermitteln. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1060-65. [April.] Pavia.)

J. Šatava, Die Hopfen des Jahres 1905. Infolge der äußerst günstigen Vegetationsverhältnisse war die Hopfenernte des Jahre 1905 im Gegensatz zu 1904 sehr reich. Vf. untersuchte, welchen Einfluß diese verschiedenen Vegetationsverhältnisse in den beiden Jahren auf die Entw. der einzelnen morphologischen u. chemischen Bestandteile der Hopfendolde ausübten, u. fand, bei einem Vergleich einer großen Zahl Proben, daß, obwohl der Blütenansatz in beiden Jahren der gleiche war, die Dolden sich 1905 kräftig ruhig weiter entwickeln konnten, während sie 1904 gänzlich oder teilweise verkümmerten. Die Menge der Gesamtbitterstoffe war 1904 eine geringere als 1905. (Z. f. ges. Brauw. 29, 409—13. 13/7. Ref. aus der Böhm. Bierbrauer 33. Nr. 10. Mitteilungen aus der Versuchsanst. f. Brauereiindustrie in Böhmen. Ref. F. MARKERT.)

A. Morgen, C. Beger u. G. Fingerling, Weitere Untersuchungen über die Wirkung der einzelnen Nährstoffe auf die Milchproduktion. Die Vff. haben ihre früheren Verss. (cf. Landw. Vers.-Stat. 62. 251; C. 1905. II. 639) in wesentlich abgeänderter Anordnung fortgesetzt u. sind hierbei zu einer Bestätigung ihrer früheren Befunde gelangt. Als Gesamtresultat der 6-jährigen Verss. ist hiernach sichergestellt, daß für die Ernährung der milchgebenden Tiere das Nahrungsfett insofern eine Sonderstellung einnimmt, als ihm allein eine spezifische Wrkg. auf die B. von Milchfett, die sich auch durch den Einfluß auf die Beschaffenheit des Milchfettes zu erkennen gibt, zukommt. Das Nahrungsfett ist daher innerhalb gewisser Grenzen ein geeigneteres Material für die B. des Milchfettes als Proteïn und Kohlehydrate. Hervorzuheben ist ferner die bei den dies- und vorjährigen Verss. beobachtete eigentümliche ertragssteigernde Wrkg. des Proteïns, die sich jedoch bei den einzelnen Milchbestandteilen nicht in gleichem Maße äußert. Diese Wrkg. soll weiter verfolgt werden. (Landw. Vers.-Stat. 64. 93—242. 25/5. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

C. Beger, Einflus verschiedenartiger, sowie emulgierter und nicht emulgierter Nahrungssette auf die Milchproduktion. Vorläufige Mitteilung. Verss. zur Entscheidung der Frage, ob die von Morgen, Vf. und Fingerling (s. vorst. Ref.) beobachtete Wirkung des Nahrungssettes auf die B. von Milchfett bei den einzelnen Fettarten verschieden ist, haben bisher ergeben, dass Buttersett am meisten, Erdnus- und Palmkernöl weniger und Heusett am wenigsten die Milchdrüse anregen. Dem emulgierten Fett scheint eine bessere Wrkg. eigen zu sein, als dem nicht emulgierten. (Landw. Vers.-Stat. 64. 249—52. 25/5. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

Gustav Fingerling, Einflus fettreicher und fettarmer Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion bei verschiedenem Grundfutter. Die vorliegenden Verss. (bezüglich Anordnung und Verlauf s. Original) haben ergeben: Durch Austausch eines fettärmeren Kraftfuttermittels (Gerstenfuttermehl) durch ein fettreicheres (Reismehl) war es unter den gewählten Verhältnissen möglich, den Fettgehalt der Milch sowohl absolut wie prozentisch zu steigern. Dieser Einfluss der fettreicheren Ration ist ein spezifischer und erstreckt sich nur auf das Milchfett. Die Unterschiede in den Erträgen an Milchfett traten um so mehr hervor, je größer die in der Nahrung gereichten Fettmengen von einander abwichen. Durch Beigabe von fettreichem Kraftfutter konnte selbst weniger geeignetes Futter (beigemengtes Heu etc.) in seiner Wrkg, auf die Milchabsonderung so gesteigert werden, dass es normalem Wiesenheu (durch fettarmeres Kraftfutter auf mittleren Fettgehalt gebracht) sehr nahe kam, bezw. es bezüglich des Milchfettes übertraf. Das fettreiche Kraftfuttermittel führte zu denselben Resultaten wie die Zufuhr von Fett als reiner Nährstoff in den von MORGEN und seinen Mitarbeitern früher durchgeführten Verss. Durch die Verss, wird ein weiterer Beweis dafür geliefert, dass dem Gehalt des Futters an Würzstoffen bei der Ernährung der milchgebenden Tiere eine große Bedeutung zukommt. (Landw. Vers.-Stat. 64. 299-412, 7/7. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

M. Gonnermann, Über das Spaltungsvermögen von Leberhistozym und einiger Enzyme auf einige Glucoside und Alkaloide. Vf. prüfte das Verhalten der Glucoside Sinigrin, Arbutin, Amygdalin und Sapotoxin gegen einige Enzyme und ferner die Alkaloide Atropin, Cocain, Morphin und Oyxdimorphin. — Sinigrin wird von den Fermenten der Leber des Rindes, des Hasen, Hundes, Pferdes und von Fischen nicht gespalten. Weder trat Geruch nach Senföl auf, noch ließ sich Glucose nachweisen. Trypsin, Pepsin, Pankreatin spalten dieses Glucosid gleichfalls nicht.

Emulsin wirkt auf Sinigrin nicht ein, ebensowenig ist Bacterium coli commune fähig, dieses Glucosid zu spalten. Zusatz von Darmentleerungen vom Menschen, von Darmbakterien des Kaninchens bewirkten gleichfalls keine Spaltung. Myrosin dagegen entwickelte aus Sinigrin Allylsenföl.

Arbutin wird durch Leberferment zerlegt. Schwach war die Wrkg. der Fischleber. Pepsin, Trypsin und Pankreatin waren ohne Einflufs. Emulsin spaltet Arbutin. Maltin, Invertin, Invertase sind wirkungslos. Sehr kräftig spaltend wirkt dagegen Tyrosinase. Bacterium coli commune und menschliche Darmentleerungen ließen Arbutin unverändert, dagegen trat nach Zusatz des Darminhaltes und der Darmbakterien (Bacillus subtilisimilis und tetaniformis) von Kaninchen bald Spaltung ein.

Amuadalin wird gespalten durch Rindsleber, Hasenleber, Trypsin, Emulsin, Tyrosinase, Darminhalt und Darmbakterien des Kaninchens. Ohne Einw. sind Hundeleber, Pferde- u. Fischleber, Pepsin, Pankreatin, Maltin, Invertin, Invertase, Bact. coli commune, menschliche Darmentleerung. - Sapotoxin wird von Rindsund Hasenleber energisch zerlegt, dagegen nur schwach von Hunde-, Pferde- und Fischleber. Von den untersuchten Enzymen wirkten nur Emulsin u. die Tyrosinase. Verss, mit Darmbakterien waren ohne Erfolg. — Atropin wird durch Leber umgesetzt. Pepsin war ohne Einfluss, dagegen wirkten Pankreatin und Trypsin. Ohne Einw.: Emulsin, Maltin, Invertin, Invertase, umsetzend: Tyrosinase, Bact. coli commune und menschliche Darmentleerungen waren wirkungslos. Das Verhalten des Darminhaltes und der Darmbakterien von Kaninchen blieb unentschieden. -Cocain: Abspaltung von Benzoesäure durch Leber, Pankreatin, Trypsin, Emulsin, Tyrosinase, menschliche Darmentleerung, Darminhalt und Darmbakterien von Kaninchen. Ohne Einfluss waren Bact. coli commune, Pepsin, Maltin, Invertin und Invertase. - Morphin: Es wurde durch Hasenleber, Hundeleber verändert, nicht jedoch durch Rinds-, Pferde- u. Fischleber. Von den übrigen untersuchten Prodd. wirkten nur Tyrosinase und Darminhalt und Darmbakterien von Kaninchen. -Oxudimorphin: Wird durch keines der angewandten Prodd. umgesetzt. (PFLÜGERS Arch. 113. 168-97. 12/7.) ABDERHALDEN.

- **E.** Alilaire, Über die Zusammensetzung eines Essigferments. Die entfetteten Essigsäurebacillen enthielten $6.9\,^{\circ}/_{0}$ N und $5.9\,^{\circ}/_{0}$ Asche. Zus. der Asche: SiO₂ $0.6\,^{\circ}/_{0}$, Cu $1.66\,^{\circ}/_{0}$, Fe₂O₃ $10.7\,^{\circ}/_{0}$, H₃PO₄ $47.45\,^{\circ}/_{0}$, CaO $10.7\,^{\circ}/_{0}$, MgO $8\,^{\circ}/_{0}$, KOH $18.02\,^{\circ}/_{0}$, NaOH $2.87\,^{\circ}/_{0}$. Fettgehalt $1.56\,^{\circ}/_{0}$. P Gehalt des Fettes $2.3\,^{\circ}/_{0}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 176—78. [16/7.*].)
- J. Morgenroth, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Schlangengifte und ihrer Antitoxine. Im Anschluss an seine früher (Berl. klin. Wehschr. 42. Nr. 50; C. 1906. I. 1277) veröffentlichten Verss. teilt Vf. weitere noch nicht ganz abgeschlossene Unterss. der Salzsäuremodifikationen des Cobrahämolysins mit. Die Leeithidbildung, die in neutraler Lsg. sehr träge erfolgt, tritt in salzsaurer Lsg. rascher ein; die Adsorption der Verb. durch Cholestearin ist geringer, als die des genuinen Cobrahämolysins. Im Gegensatz zu dem Cobrahämolysin in saurer Lsg. dialysiert die Salzsäuremodifikation leicht durch tierische Membran, was auf eine differente Lösungsmodifikation hinweist.

In den folgenden Ausführungen werden methodische Ergänzungen der schon berichteten Verss. über das Cobrahämolysin mitgeteilt, die zugleich die ersten Anwendungen des Trennungsverfahren auf Fragen der theoretischen Immunitätslehre bilden, und im Anschluss hieran früher nur erwähnte Umlagerungen des Neurotoxins näher behandelt. Durch Verss. werden hierbei die Beziehungen des

Lecithins zu der neutralen Verb. Cobrahämolysin-Antitoxin und das Verhalten neutraler Hämolysin-Antitoxingemische zu Erythrocyten dargetan.

Das Neurotoxin des Cobragiftes schließt sich in dem Verhalten thermischen Einflüssen gegenüber durchaus dem Hämolysin des Cobragiftes im Prinzip an. Schon ein sehr geringer HCl-Gehalt der Lsg. genügt, um das Neurotoxin thermostabil zu erhalten. Das Hämorrhagin des Crotalusgiftes zeigte ein von dem der anderen Gifte abweichendes Verhalten. Schließlich berichtet Vf. über die Wiedergewinnung des Neurotoxins aus seiner Antitoxinverb. (Arb. a. d. Patholog. Inst. Berlin. Juli. 1906. Sep. v. Vf.)

Carl Oppenheimer, Zur Kenntnis der Darmgärung. Um die Frage zu entscheiden, ob sich bei der Darmgärung N neu bildet, ließ Vf. den Inhalt des Blinddarmes von Pflanzenfressern (Kaninchen, Pferden) im Vakuum gären. Die Analysen des Gärungsgases (bezüglich der Methode cf. Original) ergaben, daß der Darm der Pflanzenfresser bei gewöhnlicher Kost ein Gas liefert, das frei von N ist. Hingegen bestätigen die Verss. die Tatsache, daß im Darm der Pflanzenfresser denitrifizierende Bakterien vorkommen, die aus den etwa vorhandenen Nitriten der Nahrung N in nicht unbeträchtlichen Mengen abzuspalten imstande sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 240—51. 21/7. [2/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Landw. Hochschule.)

Maurice Nicloux, Über die Ausscheidung des Chloroforms durch den Harn. Vf. hat nach der kürzlich (S. 362) angegebenen Methode den Harn von Hunden, welche der Chloroformnarkose unterworfen wurden, auf seinen Chloroformgehalt untersucht und gefunden, dass während der Narkose nur außerordentlich geringe Mengen von Chlf., nämlich pro 100 ccm Harn 6—8 mg, in diesen übergehen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 64—65. 16/7.)

J. Wohlgemuth, Zur Chemie der Phosphorleber. Unterss. an Phosphorlebern von Kaninchen zeigen, dass diese an N prozentisch ärmer werden, während der Phosphor und damit der Nukleingehalt sich fast auf gleicher Höhe hält wie bei den normalen Kontrolllebern. Der Schwefelgehalt zeigt zwar absolut eine Abnahme, die aber keineswegs dem N-Gehalte entspricht. Diese Tatsachen sprechen dafür, das in der Phosphorleber das Kerneiweis bei weitem nicht in dem Masse zerfällt wie das Eiweis des Zellleibes. (Biochem. Ztschr. 1. 161—65. 21/6. [16/5.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

K. Willanen, Zur Frage über die Entstehung des Rhodans im Organismus. Nach Einfuhr von größeren Mengen (5—10 g) Glykokoll in den Magen von Kaninchen, wie auch anderer Substanzen, die Blausäure bei ihrer Oxydation oder Spaltung geben (Kreatin, Kreatinin, Adenin), konnte im Urin mit Ferrichlorid und HCl Rhodan nachgewiesen werden. Die erwähnten Körper sind also als Quelle des Rhodans im Organismus anzusehen. (Biochem. Ztschr. 1. 129—34. 21/6. [12/5.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

Ratner, Experimentelle Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Tabakrauches auf den Organismus. Die in W. löslichen Verbrennungsprodd. nikotinhaltigen Tabaks rufen bei der subkutanen Injektion beim Kaltblüter (Frösche, Schildkröten) eine Bradykardie hervor. Sie kann mit Arythmie einhergehen. Beim Kaninchen tritt anfangs Blutdrucksteigerung ein, der eine Senkung verbunden mit Bradykardie nachfolgt. Läst man Kaninchen nikotinhaltigen Tabak durch die Trachea einatmen, so zeigen sich Unregelmäsigkeit der Atmung, Verlangsamung

des Herzschlags und prämortale Blutdrucksenkung. Bei gesunden Menschen, die Nichtraucher sind, tritt gleichfalls Bradykardie auf. Bei Rauchern bleibt diese Erscheinung aus, resp. sie tritt nur andeutungsweise bei sehr hoher Dosis ein. Bei Kontrollverss. mit "nikotinfreiem" Tabak blieben Kreislaufsstörungen aus oder waren höchstens angedeutet. — Die in W. l. Rauchprodd. sowohl "nikotinarmer" als auch nikotinreicher Tabake schädigen die verdauende Kraft des Magensaftes beim Hunde wie beim Menschen, aber erstere scheinbar weniger als letztere. (PFLÜGERS Arch. 113. 198—212. 12/7. Berlin. Experim.-biol. Abt. d. kgl. path. Inst.)

Ferdinand Blumenthal, Biochemische Untersuchungen über Vergiftung und Entgiftung bei der Lysolvergiftung. Lysol enthält nicht immer die gleiche Menge von Kresolen; meist wohl 50%, daneben aber auch niedrigere Werte: 33 und 25%. - Die Verbrennungsfähigkeit des Organismus für Kresol ist außerordentlich hoch: kaum 20-25%, des aufgenommenen Kresols erscheint im Harn des Menschen wieder. Bei Hunden wurden 80, bezw. 50% des zugeführten Kresols verbrannt. Von der Verbrennungsfähigkeit der Carbolsäure kann nicht ohne weiteres auf die der Carbolderivate geschlossen werden, und es scheint, als ob für die Kresole eine größere Verbrennungsfähigkeit existiert. — Was die Frage betrifft, ein wie großer Teil der Phenole als Schwefelsäureverbb. und ein wie großer als Glucuronsäure ausgeschieden wird, zeigten die Bestst, an Fällen mit Lysolvergiftung, dass in Bezug auf die Menge des ausgeschiedenen Kresols und die Summe der im Harn erscheinenden gepaarten Schwefelsäuren und Glucuronsäuren gar keine Kongruenz besteht. Bei Einfuhr des Lysols in Mengen, die den Organismus nicht erheblich schädigen, stieg (beim Hund) die Kresol-, Ätherschwefelsaure- und Glucuronsauremenge proportional der eingeführten Lysolmenge (Näheres cf. Original). - Weitere Verss. zeigen, dafs die Ablagerung und Entgiftung des Kresols nicht im Blute statthat, sondern das Kresol schnell aus der Blutbahn verschwindet, in die Gewebe gelangt und hier (namentlich von der Leber) aufgenommen wird. Die Entgiftung durch B. der gepaarten Verbb. kann in geringem Grade in allen Zellen vor sich gehen, vollzieht sich aber hauptsächlich in der Leber. - Der Mechanismus der Vergiftung verläuft nach Vf. so, dass das Gift durch die Lipoidsubstanz in die Zellen dringt. die vergiftete Zelle bildet nun aus ihrem Eiweiß- und Kohlenhydratvorrat die H.SO4 und die Glucuronsäure, und zwar im Überschufs, die dann, an die Kresole gekuppelt, entgiftend wirken. - Wahrscheinlich bildet die Galle einen der Wege, durch den die Kresol-Glucuronsäure von der Leber aus den Organismus verläßt. -Die Giftwrkg, des Lysols beruht auf dessen Gehalt an Kresolen. (Biochem, Ztschr. 1. 135-52. 21/6. [12/5.] Berlin. I. Mediz. Klinik.) RONA.

Angelo de Dominicis, Verbleiben und Eliminierung von Blausäure. (Vgl. Vf., Boll. Chim. Farm. 44. 337; C. 1905. II. 266.) Aus Tierverss. folgert Vf., daß die Blausäure, selbst wenn sie in nicht tödlichen größeren toxischen Dosen dargereicht wird, im Organismus verhältnismäßig beständig ist. Man muß daher annehmen, daß sie wenigstens zum Teil Verbb. eingeht, indem wahrscheinlich auch im lebenden Organismus Cyanhämoglobin entsteht. Man kann daher Blausäure, auch wenn ihre toxischen Wrkgg. verschwunden sind, nachweisen und die Behauptung (vgl. Ganassini, Boll. Chim. Farm. 43. 715; C. 1904. II. 718. 1663), daß sie bei ihren toxischen Wrkgg. vollständige Umwandlung erfahre, ist unhaltbar. Die Eliminierung der Blausäure geschieht durch die Lungen auch bei Darreichung nichttödlicher Dosen, und zwar verhältnismäßig langsam, was im Einklang steht mit der Beständigkeit der vom Gift im Organismus eingegangenen Verbb. Zum Nachweis der Ausscheidung der Bläusäure wurde die Atmungsluft durch gelbes HgO geleitet, das

Filtrat dann mit sd. KOH behandelt und mit dem Filtrat hiervon nach VITALI auf Blausäure geprüft. (Boll. Chim. Farm. 45. 367—72. Mai.) ROTH-Cöthen.

Gärungschemie und Bakteriologie.

T. Takahashi, Eine neue Varietät von Mycoderma als Ursache einer Saké-Krankheit. Vf. hat aus einem umgeschlagenen Saké (Reiswein) eine neue Mycodermavarietät isoliert, deren Eigenschaften und Verhalten beschrieben werden. Die Hefe, die Vf. M. saprogenes saké nennt, ist sehr widerstandsfähig gegen A., den es schnell zu CO₂ und H₂O oxydiert, wobei nur Spuren von organischen SS. gebildet werden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 101—4. April.) MACH.

Lucien Levy, Über den Ursprung der Hefen. Eine Erörterung der Arbeiten von VIALA und PACOTTET (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 458; C. 1906. I. 1179), deren Studien über die Anthraknose des Weinstocks und der Platane die Frage nach dem Ursprung der Hefen so weit gefördert haben, daß man sagen kann: Der isolierte Pilz (Manginia) läßt sich durch Züchtung in geeigneten Medien in Hefezellen umwandeln, die alle Kennzeichen der wahren Hefe besitzen. Die von der Manginiahefe erzeugte, d. h. die von ihr vertragene Alkoholmenge betrug zunächst nur 1% der Nährlsg., hat sich aber inzwischen auf 1,5% steigern lassen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1222—29. Mai.)

H. B. Hutchinson, Über Kristallbildung in Kulturen denitrifizierender Bakterien. Die bei der Denitrifikation von Denitrifikationsbakterien in GILTAYscher Lsg. entstehenden Kristalle bestehen aus MgHPO₄ + 3H₂O. Die Citronensäure des Nährbodens wird dabei in CO₂ und W. (Na₂CO₃-Bildung) gespalten. Die Kristallausscheidung scheint von der Alkalinität abhängig zu sein, ebenso von der Größe der Oberfläche der Nährfl. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 326—28. 19/5. Göttingen. Landw. bakt. Inst. d. Univ.)

Paul Regensburger, Vergleichende Untersuchungen an drei obergärigen Arten von Bierhefe. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um morphologische u, kulturelle Studien über Hefe Rio, Oberhefe 25 u. 170; erstere entstammt einer obergärigen Brauerei in Rio de Janeiro, die zweite einer Kelheimer Weizenbrauerei und die dritte einer französischen Brauerei. Hervorzuheben sind von ihren chemisch-physiologischen Eigenschaften, dass die Hefe 25 dem selteneren Typus der niedrigvergärenden Hefen, die beiden anderen den hochvergärenden (Typus Frohberg) angehören. Auch das Verhalten gegen Melitriose, dem bekannten Mittel zur Differenzierung von obergäriger u. untergäriger Bierhefe, liefs einen Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Hefegruppen erkennen, da sie, im Gegensatz zu den untergärigen Hefen, nur einen geringen Teil der Melitriose vergoren hatten. Der in den allermeisten Fällen bei obergärigen Hefen zu konstatierende Mangel an dem Melibiose spaltenden Enzym, Melibiose, kennzeichnet die genannten Hefen ebenfalls als obergärige. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 289-303. 19/5., PROSKAUER. 438-81, 15/6.)

Franz Fuhrmann, Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres. I. Pseudomonas cerevisiae. Vf. beschreibt diesen im Flaschenbier vorkommenden Mikroorganismus genauer; er gehört zu den Langstäbchen, vergärt in Traubenzuckerbouillon den Zucker nicht, bildet aus Pepton kein Indol, und verträgt nicht die Ggw. von 6% A. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 309—25. 19/5. Graz. Bot. Inst. techn. Hochschule.)

N. Hielte Claussen, Beobachtungen betreffend das Vorkommen der Bierpedio-kokken. (Vgl. Z. f. ges. Brauw. 27. 717; Wchschr. f. Brauerei 23. 69; C. 1904. I. 1028; H. 1065; 1906. I. 1039; H. 541.) Sowohl der Pediocoecus damnosus, wie perniciosus läßt sich durch das gleiche vom Vf. genauer beschriebene Verf. aus der Natur direkt isolieren. Die zwischen den beiden Organismen bestehenden Unterschiede können auf keine von Brauereiverhältnissen abhängige, wechselnde Virulenz einer einheitlichen Spezies zurückgeführt werden, sondern sind bis auf Weiteres als Artcharaktere aufzufassen. Es war möglich, die bierschädlichen Eigenschaften eines aus der Natur stammenden Pediococcus bei direkter Züchtung in gärender Würze sofort im vollen Umfange zum Vorschein zu bringen. Das V. der Bierpediokokken in der Natur scheint ein verhältnismäßig sparsames zu sein. (Z. f. ges. Brauw. 29. 397—400. 6/7. [Mai.] Chicago. Wahl-Henius' Inst. of Fermentol.)

M. Raciborski, Einige Chemomorphosen des Aspergillus niger. Die durch Einw. von chemischen Reizen entstehenden Bildungsabweichungen werden nach dem Vorschlage von J. Sachs u. C. Herbst Chemomorphosen genannt. Vf. studierte den Einflus des Thiosulfats auf die Chemomorphose des Aspergillus niger; dasselbe führte die Ablagerung von Schwefel in allen Zellen des Pilzes herbei. Der Schwefel wird später meist in Gips umgewandelt. Auch bei anderen Pilzen (Basidiobolus ranarum, Thamnidium elegans, Mucor pyriformis, Rhizopus nigricans, Botrytis cinerea, Penicillium crustaceum) wurde das Verhalten gegen Thiosulfat untersucht, wobei sich Differenzen ergaben, sowohl was die Menge des extracellular gebildeten Schwefels und H₂S, wie auch des intracellularen Schwefels und der Hemmung der Sporenbildung anlangt. Tetrathionat wird vom Aspergillus nicht gebildet, sondern nur wenig Sulfit, wogegen die größte Menge des Schwefels als Sulfat in der Nährlösung vorhanden ist.

Die weiteren Unterss. erstrecken sich auf die Wrkg. des Chlf., des Jods und seiner Verbb. (JK, JNH₄, Jodantipyrin, C₂H₅J, CHJ₃, Jodol). Jodide in schwacher Konzentration u. Jodion wirken nicht giftig, Jodate sind wenig wachstumshemmend, ohne Sporenbildung zu verhüten, und unl. organische Jodverbb. verhalten sich gegen Asp. niger neutral. Chemomorphosen waren am leichtesten in Nährlsgg. zu erhalten, welche Jodate oder Perjodate (event. neben Stärke) enthielten. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, 764—78. Dezember 1905.)

- F. Rothenbach, Fortzüchtung von Reinzucht-Essigbakterien und ihre Übertragung in den Betrieb. Vf. gibt Vorschriften, um die auf Gelatine oder Agar gewachsenen Essigbakterien, welche mehr oder weniger sowohl ihre Fähigkeiten verloren haben, viel S. zu bilden, als auch auf Fll. unter Entw. von Häuten gut zu wachsen, wieder zur ursprünglichen Säurebildung zu veranlassen. Man muß sie zu diesem Zwecke zunächst auf mit W. verd. Wein, Bier oder einer anderen geeigneten Kulturfl. von mittlerem Alkoholgehalt aussäen und dann, nachdem die Bakterien sich wieder an diese Wachstumsverhältnisse gewöhnt haben, den Gehalt an A. u. S. der Nährfl. langsam steigern. Die gegebenen Vorschriften gelten nicht nur für die Züchtung der Bakterien, die zur Erzeugung von Essig nach dem Orleansverf., sondern auch in Schnellessigbildnern verwendet werden sollen. (Deutsche Essigindustrie 10. 162-63. 18/5. 169-70. 25/5.)
- N. L. Söhngen, Über die Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle verwenden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 307—12. Delft. Lab. d. Mikrobiol. d. techn. Hochsch. C. 1906. I. 949.) PROSKAUER.
 - T. H. Lloyd, Die bakteriologische Prüfung von Desinfektionsmitteln. Vf. erörtert

die Vorsichtsmaßregeln, die man bei Prüfung des desinfektorischen Wertes von Chemikalien im Auge behalten muß. Hierzu gehört die Zeit, das Alter der Kultur, das Nährmedium, in welches die Bakterien nach Einw. des Desinfektionsmittels eingeimpft werden, die Temperatur bei der Einw. und Züchtung, die Veränderung der Widerstandskraft einzelner Bakterienarten und das Verhältnis der Kultur zur Meuge des Desinfektionsmittels. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 405—9. 15/5. [28/2.*].)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Bohlmann, Beitrag zur Milchversorgung der Stadt Dortmund. Die Abhandlung enthält die Ergebnisse der vom Vf. ausgeführten Milchkontrolle. 17% aller Proben besaßen nicht den polizeilich festgesetzten Minderfettgehalt, und ein großer Teil hatte daher nicht den erforderlichen Nährwert. Durch die Säuretitrierung (vgl. Wolff, Hygien. Rdsch. 13. Nr. 24) suchte Vf. die Frische der Milch festzustellen. Bestimmt wurde ferner der Keimgehalt der Dortmunder Milch. (Pharm. Centr.-H. 47. 493—504. 21/6. Dortmund. Städt. Luisenhosp.) Proskauer.

M. Schtscherbakow, Über das Altern des Weines. Der Vf. bespricht zunächst den Stand unserer Kenntnisse über die Gärung u. des Altern des Weines. Um an das Studium dieser letzteren Erscheinung herantreten zu können, ist es notwendig, mit der Gärung und den Prodd, derselben näher bekannt zu werden und den Bildungsgang dieser Prodd. kennen zu lernen. Zu dem Behufe hat der Vf. zunächst die B. und den Zerfall der flüchtigen u. nicht flüchtigen Ester, der flüchtigen SS., die Veränderung des gesamten Säuregehaltes etc. während der Gärung studiert. Über die Art und Weise, in der die Verss, angestellt wurden, desgleichen in Bezug auf die angewandten analytischen Methoden sei auf das Original verwiesen. - Im allgemeinen konnte gezeigt werden, entgegen der Meinung von Duclaux (Traité de microbiologie, T. III), dass zwischen der B. von A. und von flüchtigen Säuren während der Gärung eine bestimmte Beziehung besteht, und dass wir also nicht zwei völlig unabhängige Prozesse vor uns haben. - Trägt man als Abszisse die Zeiten, als Ordinaten die während der Gärung des Weinmostes entstehenden Alkoholmengen auf, so erhält man eine anfangs (20 Tage) steil ansteigende Kurve, die nach Erreichung des Maximums der Abszissenachse parallel verläuft. Diese Kurve zeigt aber Knicke; es gibt also während der Gärung Perioden, in denen eine Verminderung der produzierten Alkoholmenge stattfindet. - Die Kurve für die unter den gleichen Bedingungen entstehenden Massen von flüchtigen Säuren verläuft im ersten Teil der Alkoholkurve analog. Nach Erreichung des Maximums sinkt die Kurve, die Menge der SS. nimmt ab. Die Säurekurve zeigt neben den Knicken der Alkoholkurve noch viele andere; es findet neben dem allgemeinen Verlauf des Prozesses der Säurebildung also noch ein gewisses Schwanken statt. - Auf Grund seiner Daten kommt der Vf. zur Meinung, dass nicht nur der Alkohol, sondern auch die flüchtigen SS. Produkte sind, welche durch die Wirkung des gleichen Fermentes, der Zymase, auf dem Zucker entstehen. - Die Hauptmenge der flüchtigen SS. entsteht während der Gärung, nicht nach derselben; sie wird dann im Gegenteil geringer. Die letztere Erscheinung ist dadurch zu erklären, dafs erstens gewisse Enzyme zersetzend auf SS. wirken können (z. B. auf Milchsäure nach Buchner u. Meisenheimer), zweitens andere SS. bei den Ernährungsprozessen der Hefe vernichtet werden. - Die Menge der durch Selbstgärung der Hefe entstehenden flüchtigen SS. ist unter gewöhnlichen Bedingungen äußerst gering. - Veränderlichkeit der Menge der flüchtigen Säuren beim Aufbewahren des Weines. Die Menge der flüchtigen SS. ist beständigen Prozessen der Neubildung und des Zerfalles ausgesetzt; nur durch fortlaufende tägliche Kontrolle läßst sich das Maximum der B. dieser Verbb. ermitteln. Nach der Gärung erreicht sie allmählich ein Minimum, um im Verlaufe von 2—3 Jahren sich wieder um das Doppelte oder Dreifache zu vermehren. Der Grund dieses erneuten Ansteigens ist, wie nachgewiesen wird, bei vollkommen gesunden Weinen und unter Voraussetzung normaler Aufbewahrungsbedingungen in der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs zu suchen.

— Diese Tatsachen sind bei der Beurteilung von Weinen und bei Weinanalysen in Betracht zu ziehen, denn die analytisch ermittelte Menge der flüchtigen Säuren dient häufig als Faktor bei der Wertbeurteilung von Weinen.

Die Bildung der Ester und die Veränderlichkeit ihrer Menge. Nach den physikalischen Eigenschaften unterscheidet man im Wein flüchtige und nicht flüchtige Ester. Sie werden zumeist während der energischsten Alkoholgärung gebildet, nach Beendigung derselben in geringerer Menge. Die Kurven der B. beider Klassen von Estern zeigen während der Gärungsperiode große Ähnlichkeit. Die flüchtigen Ester entstehen in geringerer Menge als die nicht flüchtigen. In beiden Fällen bemerkt man an den Bildungskurven, an Stelle eines zu vermutenden gleichmäßigen Ansteigens, nach Erreichung eines Maximums eigentümliche Sprünge und Knicke, welche auf eine fortwährende Entstehung und eine fortlaufende Vernichtung der Ester weisen. Als wirkendes Agens in diesen Prozessen sind die von der Hefe erzeugten Enzyme anzusehen. Die Esterbildung während der Gärungsperiode ist also nicht als gegenseitige Einw. von Alkohol u. Säure im gewöhnlichen Sinn zu betrachten; sie ist vielmehr als Resultat der Lebenstätigkeit der Hefeorganismen anzusehen. Auch sind die derartig erzeugten Ester nur als Zwischenprodd. in Betracht zu ziehen; sie dienen weiter zur B. anderer, nicht näher erforschter Substanzen.

Im weiteren Verlauf seiner Forschungen beschäftigt sich der Vf. mit dem Einflus der Heferasse auf die B. von Estern. Auch die Temperatur ist von Wichtigkeit. Sie begünstigt bis zu einer bestimmten Grenze, welche je nach der Verschiedenheit der Weinsorte schwankt, die vermehrte B. von Estern. Steigt die Temperatur über diese Grenze hinaus, so bewirkt sie den Zerfall dieser Verbb.

In Bezug auf die Veränderlichkeit der Estermenge beim Aufbewahren unter gewöhnlichen Bedingungen ist die folgende Regelmäsigkeit zu konstatieren: die Menge der nicht flüchtigen Ester nimmt, entgegen der Meinung von BERTHELOT (Chimie végetale et agricole 4. 385), mit dem Alter des Weines ab; die Entw. des Wohlgeschmackes beim Altern des Weines ist also in anderen Faktoren zu suchen. Die Menge der flüchtigen Ester hingegen erfährt eine Vermehrung. — Die Gesamtmenge der Ester vermindert sich mit den Jahren: Je mehr sich das Bukett des Alters im Weine zeigt, je mehr sich der Geschmack erhöht, um so größer ist die Verminderung der Estermenge.

Die Veränderlichkeit des Säuregehaltes ist während der Gärungsperiode ziemlich groß; die intensivste Erhöhung des Säuregehaltes fällt in die Zeit der B. der größten Alkoholmonge. Dieses Verhalten findet durch die Arbeiten von Buchner und Meisenheimer (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 620; C. 1905. I. 829) hinreichende Erklärung. — In allen Weinen findet bei der Aufbewahrung unter normalen Bedingungen im Anfang eine bedeutende Verringerung der absoluten, durch Titration bestimmten Säuremenge statt. Später ändert sich der Säuregehalt wenig; der Geschmack jedoch wird ein angenehmerer, weniger saurer; diese Tatsache weist auf eine Veränderung des Charakters der S. — Der Gehalt an Milchsäure schwankt sehr u. steht in Abhängigkeit von der Heferasse. Im allgemeinen wächst er mit dem Alter des Weines.

Der Wein kann nicht als blofse Lsg. verschiedener Substanzen angesehen werden, in welcher sich allmählich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Er ist viel-

mehr einem Lebewesen, der organisierten Substanz zu vergleichen, die unter dem Einflus von Enzymen beständigen Veränderungen unterworfen ist. (Winogradstwo i Winodielie 22/7. [12/1.] Besarabische Weinbauschule. Sep. v. Vf. 37 SS) Lutz.

Karl Micko. Hudrolyse des Fleischextraktes. In Fortsetzung seiner Unterss. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 393-415; C. 1905. I. 1379) konnte Vf. in der sirupartigen M., welche den rohen Aminosäuren beigemengt waren (Fraktion II.), Glykokoll nachweisen: dasselbe ist offenbar als ein Spaltungsprod, des Sirups aufzufassen. Daneben wurden noch ebenfalls sirupartige, N-haltige Prodd, erhalten, welche Säurecharakter besaßen. - Bei der weiteren Verseifung der Ester wurde in der Fraktion III. hauptsächlich Leucin gefunden, daneben dürfte Isoleucin und vielleicht auch Aminovaleriansäure vorhanden gewesen sein: außerdem waren noch beträchtliche Mengen eines N-haltigen Sirups vorhanden. - Die Fraktion IV, bestand neben etwas Isoleucin u. Asparaginsäure zum größten Teil aus Leucin; in dem gleichfalls wieder vorhandenen N-haltigen, sauren Sirup wurde noch etwas Bernsteinsäure nachgewiesen. - Die Aminosäure der Fraktion V. bestand fast aus Asparaginsäure; die Ester der äth. Lsg. enthielten Schwefelkörper. - Aus der Fraktion VI. wurde Glutaminsäure in beträchtlicher Menge gewonnen. - In den bei der Veresterung des ursprünglichen Fleischextrakts erhaltenen Salzrückständen konnten hauptsächlich NH4Cl, KCl, Kreatin u. Kreatinin nachgewiesen werden.

Die Menge der Ausbeute an Aminosäureestern beträgt 20% der organ. Substanz des Fleischextrakts, welche zu ca. 60% anzunehmen ist. Den wichtigsten Bestandteil bildet das Kreatin, bezw. Kreatinin, welche, wie Verss. zeigten, nicht an der Veresterung der Aminosäuren teilnehmen. Von Aminosäuren wurden gefunden: in erster Linie Glutaminsäure, sodann Alanin, Leucin mit Isoleucin, Asparaginsäure u. Glykokoll. Auffällig ist die große Menge der aus den Estern nach Verseifung erhaltenen sirupartigen Stoffe, welche sich vielleicht bei der nicht allzuraschen Verarbeitung des Estergemenges durch irgend welche Kondensationen gebildet haben mögen. Die geringe Menge des gefundenen Glykokolls beweist, daß die Mengen der in der beschriebenen Weise gefundenen Aminosäuren nicht der Wirklichkeit entsprechen; deshalb beabsichtigt Vf. auf Grund der gewonnenen Erfahrungen eine nochmalige Unters. des Fleischextrakts vorzunehmen. — Zum Schluß der Arbeit teilt Vf. seine Erfahrungen über die vereinfachte Elementaranalyse nach DENNSTEDT sowie über die angewendete Kjeldahlbest. mit. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 11. 705—29. 15/6. Graz Staatl. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.) DITTBICH.

G. de Salas, Kaffeeglasierung. Vf. beschreibt die verschiedenen Verff., welche dazu dienen, geröstete Kaffeebohnen durch Überzüge zu konservieren und minderwertigem Kaffee ein besseres Aussehen zu geben, und gibt die Methoden zur Auffindung derartiger Verfälschungen an. Zucker, Dextrine, Glycerin, Eiweifs, Gelatine etc. sind unschädlich für die Gesundheit und lassen sich auch leicht in einem wss. Auszug nachweisen; wesentlich bedenklicher ist die Verwendung von Harzen in wss. Boraxlsgg., welche beim Abdampfen eines wss. Auszuges durch HCl abgeschieden und leicht nachgewiesen werden können. (Rev. intern. falsific. 19. 44—45. März-April. Madrid. Städt. Lab.)

Analytische Chemie.

S. H. Collins, Scheiblers Apparat für Kohlensäurebestimmung in Carbonaten; eine verbesserte Konstruktion und Gebrauchsanweisung für genaue Analysen. Die

wichtigsten Fehlerquellen bei der volumetrischen Best. der CO, in SCHEIBLERS App. (durch die Einw. verd. SS. auf Carbonate) sind der Einfluß äußerer Warme u. die Löslichkeit des CO2 in der Mutterlauge. Die Wärmewirkung wird dadurch ausgeschaltet, dass der ganze App. in einem hohen, cylindrischen Glasgefäls unter W. gebracht wird (Fig. s. Original), dessen Temperatur dann zugleich die des App. ist. Die Löslichkeit muß durch eine Korrektur des Resultates in Anrechnung gebracht werden, indem man zu dem in der Bürette abgelesenen Gasvolumen (g) den Wert

a - s - a addiert. (a = Vol. der verd. S.; s = Absorptionskoeffizient, f = Inf + a - ahalt des Zers.-Gefäßes.) Eine Änderung des Absorptionskoeffizienten tritt nur dann in praktisch merklicher Größe ein, wenn bei der Zers, der Carbonate sehr konz. Salzlsgg, gebildet werden; gewöhnlich wird der Wert für W. brauchbar sein. Eine Absorption durch das Sperrwasser der Bürette, wie sonst vielfach angenommen wird, kommt nicht in Betracht.

Zur bequemeren Umrechnung der Analysenzahlen in das Gewichtsmass hat der Vf. mehrere Tabellen zusammengestellt und einen Rechenschieber konstruiert (vgl. Original), der nach Einstellung auf die Versuchsdaten sofort die Gewichtsteile CO. oder CaCO, abzulesen gestattet. Bei der Ausführung der Analysen ist es zweckmäßig, das Zersetzungsgefäls in konstanter Größe zu verwenden und die zur Zers. nötige verd. S. in einem räumlich geeichten Gefäls einzubringen. Unbedingt notwendig ist es, vor dem Ablesen das Zers.-Gefäß kräftig umzuschütteln. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 518-22. 15/6. [15/2.*] Newcastle.)



Fig. 28.

A. Kleine. Apparat zur Arsenbestimmung. Nebenstehender Destillationsapparat zur Bestimmung von As in Erzen, Eisen und Stahl nach LEDEBUR besteht nur aus Destillationskolben u. Kühler (vgl. Fig. 28), während der Scheidetrichter überflüssig ist; an dessen Stelle ist ein senkrechter Eingusstrichter eingeschmolzen, welcher mit einem eingeschliffenen. langstieligen Stopfen verschlossen wird. Durch Füllen des Eingusstrichters, zunächst mit der zum Nachfüllen nötigen HCl, zuletzt mit W., ist die untere Öffnung desselben absolut dicht. Der Rand des Kühlerhalses ist zu einem kleinen Trichter erweitert, um auch hier Flüssigkeitsverschlnss herstellen zu können. - Bei diesem App. kann die HCl auch während des Kochens einfließen, der Destillationsrest kann leicht entfernt werden, u. das Spülen des Kolbens ist leicht ausführbar. -Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Dässeldorf. (Stahl u. Eisen 26. 664-65. 1/6.; Chem.-Ztg. 30. 585. 13/6.) BLOCH.

Fr. v. Konek, Über elektrische Elementaranalyse. (Vgl. Chem.-Ztg. 28. 1126; C. 1905. I. 290 und Holde, S. 161.) Vf. arbeitet seit 31/2 Jahren mit einem Ofen mit längerem u. kürzerem Heizkörper und nur einem Widerstand für die vordere Heizspirale. Letztere funktioniert noch heute so wie bei der ersten Analyse. Nur bei schwer verbrennlichen Kohlen u. solchen Substanzen, welche N-haltige, schwierig verbrennbare Kohle abscheiden, benutzt er (höchstens 20 Minuten lang) die kürzere Heizspirale, schaltet dann aus u. führt die Verbrennung durch langsames Zurückziehen der vorderen Spirale bis über das Schiffchen zu Ende. Gut bewährt sich

das am Kopf des elektrischen Ofens angebrachte Kopfersche Bleisuperoxyd-Luftbad. Im Falle von leichtflüchtigen Substanzen wird vor dem Einführen der Schiffchen nur der vordere Röhrenofen eingeschaltet (ein trockner Luftstrom entfernt auch aus dem rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres etwaige Feuchtigkeit). Die CuO-Schicht wird rotglühend, während vom Asbestpfropfen, der die CuO-Schicht nach hinten abschließt, der übrige Rohrteil kalt bleibt; man schließt nun den Absorptionsapp, an, führt die in Eis-Kochsalzmischung abgekühlten, substanzführenden Röhrchen nach Abbrechen ihrer Kapillare möglichst rasch ein u. stellt die Schiffchen je nach der Flüchtigkeit des zu verbrennenden Körpers 10-20 cm entfernt vom Asbestpfropfen und läßt sofort O eintreten: dann schaltet man den hinteren Röhrenofen für 1-2 Min. in den Stromkreis, durch den so entstehenden lind-lauen Gasstrom wird die leichtflüchtige Substanz aus dem Wägeröhrehen heraus über das glübende CuO und das 180-2000 warme PbO, destilliert; je nach Bedarf schaltet man den rückwärtigen Ofen wieder für kurze Zeit ein u. rückt mit demselben der Substanz näher, rollt ihn schliefslich auch ganz über das Schiffchen u. führt die Verbrennung so zu Ende. - Die Verbrennung mit dem elektrischen Ofen ist nach dem Vf. auch bei schwer-, schwerst- und leichtflüchtigen Substanzen der mit dem Gasofen überlegen.

100% ig. Alkohol stellt Vf. durch Kochen von gewöhnlichem, absolutem oder 96% ig. mit überschüssigem 2—10% ig. Magnesiumamalgam dar; er destilliert dann nach 1—2 Stdn. vom Hg und Mg(OH), ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2263—65. 7/7. [11/6.] Budapest. I. Chem. Univ.-Lab. u. technolog. Lab. der Chem. Central-Versuchsstation.)

Arthur A. Noyes, Ein System der qualitativen Analyse, das fast alle metallischen Elemente einschließt. II, Teil. Analyse der Wolframgruppe. (Forts. von S. 69.) Die Trennung der Oxyde, die nach dem Erhitzen auf 1200 in HNO3 unl. sind (hauptsächlich SiO2, TiO2, Ta2O5, Nb2O5, Sb2O6, SnO2, WO3) hat ungeahnte Schwierigkeiten bereitet. Was diese Oxyde einschließen, wird dadurch eliminiert, dass man in HF löst und mit HaS fällt. Der Nd. wird mit HNO3 erhitzt, die Lsg. in dieser Gruppe nicht weiter berücksichtigt. Das Filtrat vom H.S-Nd. wird mit H₂SO₄ eingedampft (dabei destilliert SiF₄ fort), mit NH₄OH u. (NH₄)₂S versetzt u. nach längerem Digerieren filtriert. Der Nd. (Ta₂O₅, TiO₂, Nb₂O₅ sowie WO₃ und MoO₅) wird mit HCl + H₂O₅ erwärmt und filtriert. Unl. bleibt Ta₂O₅, es wird in HF gelöst, nach dem Zufügen von K2CO3 eingedampft, mit W. versetzt und aufgekocht; ein Nd. (2K2TaF7 Ta2O5) zeigt Ta an. Wird die Lsg. mit H2O2 gelb, so ist Ti zugegen. Die Lsg. wird mit H₂SO₄ eingedampft. Ein Teil wird mit HCl, Zn u. HgCl₂ behandelt. Tritt kein Nd. auf, so ist kein Nb vorhanden, erscheint ein Nd., so ist Nb, W oder Mo zugegen. Im ersten Fall wird der andere Teil der Lsg. mit Ammoniak versetzt, der Nd. mit Soda und Schwefel geschmolzen und W. zugesetzt. Der Rückstand wird in HF gelöst, mit H₂SO₄ eingedampft, verdünnt, über eine Zn-Stange gegossen und mit HgCl2 versetzt. Ein Nd. zeigt Nb an.

Die wss. Lsg. des mit Na₂CO₃ + S geschmolzenen Nd. wird mit dem Filtrat u. Digest vom Schwefelammoniumnd. vereinigt. Die Lsg. enthält die Sulfammoniumsalze des Sn, SbAs, sowie des W u. Mo. Nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ u. Umschütteln wird filtriert; im Filtrat ist ein Teil des W als H₂WO₄ enthalten und wird durch Eindampfen, Erhitzen, Schmelzen mit Soda, Zufügen von HNO₃ und Kochen als H₂WO₄ nachgewiesen.

Der Sulfidnd. wird im H₂S-Strom erhitzt, wobei As als As₂S₃ sublimiert. Der Rückstand wird mit starker HCl gekocht, wobei SnCl₂ u. SbCl₃ in Lsg. gehen, und Sn durch Sublimatlsg. nachgewiesen wird. Der Rückstand (WS₃, MoS₂) wird mit

HNO3 u. H2SO4 erhitzt, wobei W unl. bleibt, H2MOO4 in Lsg. geht, u. durch Zn u.

KSCN der Nachweis von Mo gebracht wird (Rotfärbung).

Eine wirklich quantitative Trennung der Elemente ist sehr schwer, fast unmöglich. Vielleicht kann man die Fällung mit H₂S in HF-Lsg. zur Trennung von Sn und W von manchen anderen Metallen verwerten. Sb, As und Mo werden in Ggw. von HF nicht quantitativ gefällt. W geht nach dem Behandeln mit (NH₄)₂S nie vollständig in Lsg. Große Mengen von Ti machen die üblichen Trennungsmethoden vollständig illusorisch. Beim Behandeln mit S. und H₂O₂ geht auch ein gut Teil Ta in Lsg., stört aber die nachfolgenden Proben nicht. Mit Farbrkk. kann man Nb nicht neben Ti nachweisen; aber das niedrige Titanoxyd reduziert HgCl₂ äußerst langsam, das Nioboxyd sofort. Dabei muß aber Mo u. W vollständig entfernt sein. Da die feuchten WS₃, MoS₃ u. As₂S₅ in starker HCl nicht unerheblich l. sind, muß das Glühen im H₂S-Strom eingeschaltet werden. Die Trennung von Mo u. W ist noch unbefriedigend.

Färbt sich die HF-Lsg., ohne dass ein Nd. sichtbar wird, braun, so fügt man 1 ccm konz. H₂SO₄ zu, um das kolloidale MoS₃ zu koagulieren. Beim Fällen, Filtrieren etc. sind selbstverständlich nur Pt-Gerätschaften zulässig. 0,1 mg TiO₂

lassen sich noch durch die Gelbfärbung erkennen (TiO2, xH2O2).

Eine Reihe von Probeanalysen u. Hilfsverss. wird angegeben u. systematisch durchgesprochen. 4 mg jedes Elements können gefunden werden, selbst wenn große Mengen störender, ähnlicher Elemente vorhanden sind, bei manchen Elementen auch noch kleinere Mengen. Große Mengen von Phosphat können den Nachweis des W stark beeinträchtigen. Ta und Nb können bei besonders ungünstigen Verhältnissen vorgetäuscht werden.

Auf die ausführlich mitgeteilten Vorversuche und Prüfungsanalyse seien die Analytiker hingewiesen. (Chem. News 93. 179-81. 20/4. 189-92. 27/4. 205-7. 4/5. 216-18. 11/5. 226-27. 18/5. 239-40. 25/5. 250-52. 1/6. 262-63. 8/6.)
W. A. ROTH-Greifswald.

C. Reinhardt, Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen mit besonderer Berücksichtigung des massanalytischen Versahrens. Wie Vf. bereits (Stahl u. Eisen 1890. 430) früher gefunden, eignet sich am besten zum Auflösen von Eisen HCl, D. 1,19. Jedoch ist der früher angegebenen Methode zur Best. von S im Fe das folgende massanalytische Vers. vorzuziehen, da es bei schneller Ausführung genaue Resultate liesert. Dasselbe beruht auf der Zers. des Stahles oder Roheisens mit HCl, D. 1,19, u. Auffangen der entwickelten Gase in ammoniakalischer Kadmiumacetatlsg., Behandeln des absiltrierten Kadmiumsulfids im Überschuss mit gemessener Jodlsg. von bekanntem Gehalt unter Zusatz von HCl und Zurücktitrieren des Jodüberschusses in der mit Stärke versetzten Lsg. mit Thiosulfat, nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} {\rm CdS} + 2{\rm HCl} = {\rm CdCl_2} + {\rm H_2S}; \ {\rm H_2S} + 2{\rm J} = 2{\rm HJ} + {\rm S}; \\ {\rm CdS} + 2{\rm J} + 2{\rm HCl} = {\rm CdCl_2} + 2{\rm HJ} + {\rm S}; \\ {\rm 6J} + {\rm 6Na_2S_2O_3} + {\rm 6HCl} = {\rm 6NaCl} + 3{\rm Na_2S_4O_8} + {\rm 6HJ}. \end{array}$$

Der vom Vf. benutzte App. besteht aus einem besonders konstruierten KIPP-schen Wasserstoffapp., der mit reinem Zink und verd. HCl (500 ccm HCl, D. 1,19, und 800 ccm W.) gefüllt wird. Derselbe ist durch eine Waschflasche, zu $^{1}/_{4}$ — $^{1}/_{3}$ mit alkal. Bleilsg. gefüllt und durch ein leeres U-Rohr mit dem Entw.-Kolben verbunden, einem etwas weithalsigen Erlenmeyer, durch dessen doppelt durchbohrten Gummistopfen ein 100 ccm fassender Scheidetrichter mit seitlichem Ansatzrohr und ein schief abgeschliffenes Kondensationskugelrohr führt. Dasselbe leitet in das mit 100 ccm Kadmiumlsg. gefüllte Absorptionskölbchen, das noch mit einem etwas ammoniakal. Cd-Lsg. enthaltendem Kontrollcylinder in Verb. steht. — Darst. der angewandten Lsgg.: a) Cd-Lsg. 20 g Cd(C₂H₈O₂) werden in 1 1 10 % NH₈ gel.

und filtriert. b) Jodlsg. 5:1000. 10 g J und 20 g KJ werden in 100 ccm W. gel., filtriert und zu 2 l mit W. aufgefüllt. Zur Aufbewahrung der Jodlsg. empfiehlt sich eine Flasche aus braunem Glas mit eingeschliffenem Stopfen, in welchem das Heber- und Blaserohr mit eingeschmolzen sind. c) Eine Thiosulfatlsg. 25:1000, ebenfalls in einer braunen Flasche aufzubewahren. d) Stärkelsg., 5 g fein geriebene Reisstärke werden mit 50 ccm W. behandelt, mit 25 ccm NaOH (250:1000) umgeschwenkt, mit 500 ccm W. übergossen, zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen u. nach Zusatz von 400 ccm W. filtriert. e) Saure Pb-Lsg., 50 g kristallin. Pb(C₂H₃O₃)₃ werden mit 500 ccm W. u. 10 ccm 50% Essigsäure erhitzt u. filtriert. f) Alkal. Bleilsg. 100 ccm der Lsg. e) werden mit 150 ccm NaOH erwärmt. — Man bestimmt sodann das Verhältnis der Thiosulfat- zur Jodlsg., wobei man, um unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten, ein Filter hinzufügt, das allerdings kaum einen Einflus auf das Resultat hat.

Zur Best. selbst werden 5 g Roheisen oder 10 g Stahl in dem Zersetzungskölbehen mit 10 ccm W. versetzt, umgeschwenkt, H kurze Zeit zum Verdrängen der Luft durchgeleitet u. dann vorsichtig mit HCl, unter schließlichem Erwärmen, zers. Nach vollendeter Zers. verstärkt man den eine Zeitlang unterbrochenen H-Strom, u. nach völligem Verjagen des H₂S aus dem Entw.-Kolben wird der Inhalt des Absorptionskölbehens filtriert, gut mit NH₃ ausgewaschen, das Filter in das Kölbehen noch einmal zurückgegeben u. mit 20—50 ccm Jodlsg. durchgeschüttelt. Die mit 20 ccm HCl versetzte und mit 200 ccm W. verd. Lsg. wird sodann mit Thiosulfat und Stärkelsg. titriert. — Die Titerstellung der Jodlsg. auf Schwefel kann entweder mit einem nach einer Normalmethode [z. B. der Kupferammoniumchloridmethode von Meinecke (Z. f. angew. Ch. 1888. 377) oder der Äthermethode von Krug (Stahl u. Eisen 25. 887; C. 1905. II. 789)] genau auf Schwefel untersuchten Eisen oder aber jodometrisch (mit K₂Cr₂O₇, KMnO₄, Kaliumdijodat oder Jodsäure) ausgeführt werden. (Stahl u. Eisen 26. 799—806. 1/7.) Roth-Cöthen.

L. Mathieu, Vergleich der Methoden zur Bestimmung der schwestigen Säure. Von den verschiedenen Methoden zur Best. der SO₂ im Wein gibt die von RIPPER (J. f. pr. Chem. N. F. 46. 428; C. 93. I. 280) für die Gesamt-SO₂ gute Resultate, ebenso die von HAAS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 154; C. 82. 427); in der Modifikation von BILLON (Bericht des V. Kongresses für angew. Chemie) ist letztere auch zur Best. der freien SO₂ gut anwendbar. (Rev. intern. falsific. 19. 56—57. März-April. Beaune [Côte d'Or]. Önolog. Station der Bourgogne.)

Erich Grafe, Methodisches zur Ammoniakbestimmung in tierischen Geweben. Die vom Vf. als die vorteilhafteste zur Best. des NH, angegebene Methode, besteht im folgenden. Zwei bis drei Proben der fein zerkleinerten frischen Organe von 50 g werden mit 100 ccm konz. NaCl-Lsg., 50 ccm A. u. 100 ccm destilliertes W. in den Destillationskolben gefüllt und dann 50 ccm gesättigte Sodalsg. hinzugefügt. Die vorgelegten Peligotschen Röhren werden mit 10 ccm 1/10-n. H2SO4 und ebensoviel dest. W. beschickt u. im Vakuum bei 25-28° überdestilliert. In den ersten 3 Stdn. soll über diese Temperatur nicht hinausgegangen werden, später wird die Temperatur auf 36-37° erhöht; nach 6-7 Stdn., vom Beginn des Siedens gerechnet, ist die NH2-Austreibung beendet. Als Indikator bei der Titration wurde Lakmoid-Malachitgrün benutzt. Gehalt der verschiedenen Kaninchenlebern an NHa mittels der Methode bestimmt, schwankte zwischen 7,63 und 9,90 mg pro 100 g Organmenge (im Mittel 8,52 mg), der der Muskulatur zwischen 13,99 u. 17,46 mg für 100 g Substanz (im Mittel 15,75 mg). Der mittlere Fehler der Bestst. beträgt bei der Methode 0,9%. (Ztschr. f. physiol, Ch. 48. 300-14, 21/7. [3/6.] Berlin. Chem. Abt. des physiolog. Inst.)

X. 2.

- J. A. Goode und F. M. Perkin, Bemerkungen über die Gutzeitsche Probe auf Arsen. Bei der Gutzeitschen Probe wird wie bei Marsh-Berzellus durch die Einw. nascierenden Wasserstoffs Ash, erzeugt, der durch Gelbfärbung von Quecksilberchloridpapier erkannt wird. Obwohl nun diese Rk. sehr empfindlich ist, ist sie für quantitative Bestst. unbrauchbar, da die Unbeständigkeit der Färbungen, auch wenn diese durch NH, schwarz geworden sind, die Aufstellung einer Skala, von Vergleichstönungen unmöglich macht. Trotz vieler Verss. konnten diese Schwierigkeiten nicht überwunden werden. Als einzigen Ausweg empfehlen die Vff., neben dem analytischen Vers. mehrere mit bekannten Arsenmenge in Gang zu setzen, um so jedesmal die Skala neu aufzustellen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 507—10. 15/6. [7/5.*] London.)
- N. Tarugi und A. Bigazzi, Nachweis minimaler Mengen von Arsen in organischen Substanzen. Vff. haben die Methode von Gautter (Gaz. chim. ital. 33. I. 448; C. 1903. II. 524. 772) nach dessen Auseinandersetzung mit Todeschini (Boll. Chim. Farm. 41) geprüft u. gefunden, daß bei derselben niemals das ganze Arsen in die wss. Lsg. übergeht. Ein Teil desselben kann mit der verkohlten M. unl. zurückbleiben. Auch bei genauer Befolgung der Angaben Gautters konnten Vff. dessen Ergebnisse nicht bestätigen. Die Verluste an Arsen betrugen bis zu 31% in Übereinstimmung mit dem früheren Befund von Tarugi (Gaz. chim. ital. 32. II. 380; C. 1903. I. 668) und Todeschini. (Gaz. chim. ital. 36. I. 359—64. 14/6. 1906. [1/8. 1905.] Pisa. Chem.-pharm. Inst.)
- P. F. Dujardin, Einiges aus der metallographischen Technik. Vf. beschreibt die Technik der metallographischen Analyse unter besonderer Berücksichtigung der von Le Chatelier und von Vf. selbst benutzten Methoden. Die Proben werden in kleine Stücke geschnitten, glattgefeilt und poliert, bezw. abgeschliffen, sodann geätzt, zweckmäßig aber bereits vor der Ätzung u. Mk. geprüft. Zum Ätzen wird nunmehr allgemein eine Lsg. von 5% alkoh. Pikrinsäure verwandt, doch muß in Bezug auf die Methode der Ätzung und die verschiedenen vorgeschlagenen Ätzmittel auf das Original verwiesen werden. Vf. beschreibt ferner die für die Metallographie geeigneten Mikroskope u. Galvanometer; mittels der letzteren vermag man die bestimmten Temperaturen (kritische Punkte) entsprechenden Zustände des Gefüges festzustellen. (Stahl u. Eisen 26. 522—28. 1/5. und 732—35. 15/6. Düsseldorf.)
- T. Slater Price u. G. H. B. Judge, Die elektrolytische Fällung von Zink mit rotierenden Elektroden. Die quantitative Best. von Zn gelingt in schwefelsauren Lsgg. von ZnSO₄ ohne weitere Zusätze, wenn man rotierende Kathoden verwendet. Man elektrolysiert in einem Scheidetrichter (um die Elektroden leicht waschen zu können), zunächst mit 4 Volt u. 0,25 Ampère, steigert die Stromstärke von 5 zu 5 Minuten u. elektrolysiert schließlich 20 Minuten lang mit 5 Volt u. 2 Ampère. Die Temperatur der Lsg. wird durch Kühlen der Zelle mit Eis oder strömendem W. stets unter 14° erhalten. Ein Gehalt an H₂SO₄ bis zu ½6 n. stört nicht. Von Zusätzen wirkt nur die Ggw. von 2 g Na₂CO₈ u. 1 g NaC₂H₈O₂ günstig, wie zahlreiche Beleganalysen zeigen.

Die Methode von Kollock und Smith (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1255; C. 1905. II. 1284) mit rotierender Anode u. Hg-Kathode ist gleichfalls brauchbar, doch empfehlen die Vff., das Hg nicht im Elektrolysiergefäß zu wägen, sondern in einen gewogenen Tiegel abzulassen. Auch bei diesem Verf. muß ein zu großer Üherschuß von H₂SO₄ vermieden werden. (Chem. News 94. 18—20. 13/7.)

N. Orlow, Zur Technik der Analyse von Platinmetallen. 1. Rk. des Wasser-

stoffsuperoxyds auf Osmium. Metallisches Os scheint, entgegen den übrigen Platinmetallen, H_4O_4 nicht katalytisch zu zers., sondern darin merklich in Lzg. zu gehen. Noch schneller löst sich $Os(OH)_4$ unter B. von OsO_4 . Mit Osmiumsäure geschwärzte histologische Präparate, wie Fettgewebe, entfärben sich bei Behandlung mit H_2O_2 nach einigen Stunden vollständig. Aus Gemischen mit den übrigen Platinmetallen kann man das Os isolieren, indem man die mit Zn oder Mg ausgefällten Metalle mit H_2O_2 behandelt, wobei allein das Os in Lzg. geht und daraus leicht als OsO_4 in reiner Form erhalten werden kann.

2. Wirkung des Jodsilbers auf Palladiumchlorid. Frisch gefälltes AgJ, welches mit Halogenmetallen nicht in doppelte Umsetzung tritt, schwärzt sich bei Einw. einer PdCl₂- oder PdBr₂-Lsg, schnell unter B. eines Gemisches von PdJ₂ u. AgCl. Da lösliche Alkali- und Erdalkalijodide auch mit Salzen anderer Platinmetalle unl. Ndd. bilden, so läßt sich eine KJ-Lsg. nur mit gewissen Vorsichtsmaßregeln zur Trennung des Pd von den Platinmetallen verwenden. Behandelt man jedoch eine Lsg. von Metallchloriden mit frisch gefälltem AgJ, so verwandelt sich nur PdCl₂ in schwarzes Jodid, während andere Platinmetalle als Chloride in Lösung bleiben. Aus dem schwarzen Nd. läßt sich das Pd mittels KJ- oder Rhodankaliumlsg. ausziehen oder durch Erhitzen u. nachfolgende Behandlung mit Königswasser in Lsg. bringen. (Chem.-Ztg. 30. 714—15. 21/7. St. Petersburg. Lab. d. kaiserl. gynäkolog. Inst.)

Kardachew, Die Halphensche Reaktion. Vf. untersuchte, ob die Halphensche Rk. dem Baumwollensamenöl eigen sei, wie groß die Empfindlichkeit ist, u. ob sie immer einträte, und fand, daß sie nur dem Cotonöl eigen ist, daß sie auch bei Zusatz von nur 0,25-0,50% Cotonöl eintritt, daß bei 0,25% 3-4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt werden muß, daß frisches Öl die Rk. besser gibt, da es nicht sauer ist, daß entfärbte Öle ebenfalls die Rk. zeigen, daß bei längerem Erwärmen über 150% oder kurzem Erhitzen auf 200-225% Cotonöl die Rk. nicht mehr gibt und im ersteren Falle auch seine physikalischen Eigenschaften verliert. Zur Entdeckung von Fälschungen müssen auch noch die Refraktion, die Hüblsche Jodzahl und die RMZ. bestimmt werden. (Rev. intern. falsific. 19. 53-54. März-April. Moskau. 11. Bericht des städt. Sanitäts-Lab. erstattet von Dr. S. Boublow.)

Fritz von Konek, Einige Beobachtungen über elementaranalytische Aschebestimmung. Wird bei einer Analyse Verbrennung und Aschebestimmung in einer Operation ausgeführt, so wird der Aschegehalt höher gefunden als bei einer gewöhnlichen Veraschung; erst bei nochmaligem Erhitzen des Schiffchens an der Luft sinkt der elementar-analytisch gefundene Wert auf den Wert der gewöhnlichen Best. Die Differenz ist auf unvollständige Dissociation der Erdalkali- u. Alkalicarbonate und auf verschiedene Flüchtigkeit einiger Alkalisalze zurückzuführen, bei eisenreichen Kohlen muß das Verhalten des Eisenkieses je nach der Verbrennung in Luft oder Sauerstoff beachtet werden. Sauerstoffokklusion durch anwesendes Platin kommt erst in zweiter Linie in Betracht. (Chem.-Ztg. 30. 567—68. 9/6. Budapest. Lab. d. chem. Central-Versuchsstat.)

Vladimir Staněk, Über die quantitative Bestimmung von Cholin und Betain in pflanzlichen Stoffen und einige Bemerkungen über Lecithine. Zur Best. von Betain und Cholin in mehreren Pflanzenprodd. benutzt Vf. folgende Methode (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 83; C. 1906. I. 968 und Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 113; C. 1906. I. 1054): Die lufttrockene Substanz wird gemahlen, mit 96°/₀ A. extrahiert, der A. abdestilliert und die wss. Lsg. mit Barytwasser gekocht, das Filtrat vom Barium mit Tannin gefällt, der Überschuss des Reagens mit Ba(OH)₂ entfernt, das

Filtrat mit H.SO4 schwach angesäuert u. zum dünnen Sirup eingedampft, der Sirup auf etwa 20° Be, verdünnt, schwach mit H.SO, angesäuert und so lange Kaliumtrijodidlsg. zugefügt, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Nach 6-stdg. Stehen wurde die Fl. abgegossen, der Nd. mit W. abgespült oder auf dem WITTschen Filter abgesaugt. Das Filtrat wurde mit NaCl gesättigt, H,SO4 bis ca. 10%, zugesetzt; mit Kaliumtrijodid gefällt. Beide Fraktionen des Perjodids werden vereinigt und mittels CuCle und Cu in Chlorhydrate übergeführt. Nach dem Abkühlen wird das Cu, J, abgesaugt, aus dem Filtrat das Cu mit H,S gefällt, die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ist der Rückstand sirupartig, so enthält er viel Cholin-HCl; breiartiger, kristallinisch werdender Rückstand, der wl. in A. ist, weist auf größere Mengen von Betain. Im ersten Falle werden die Chlorhydrate in der 30-40-fachen Menge W. gel., mit Soda neutralisiert, etwa 2%, NaHCO, zugesetzt und das Cholin mit Kaliumtrijodid gefällt. Das Filtrat wird mit NaCl gesättigt, stark mit HoSO, versetzt und durch Kaliumtrijodid das Betainperjodid gefällt. Im zweiten Fall ist es vorteilhafter, den Hauptanteil desselben mit A. zu scheiden. -Von den begleitenden eventuell vorhandenen Basen, Trigonellin u. Muscarin geht ersteres bei der Fällung in die Betainfraktion, letzteres in die Cholinfraktion über. Es ist also stets notwendig, die Chlorhydrate auf ihre Identität zu prüfen. — Mit der erwähnten Methode wurden Korn, Hafer, Gerste, Weizen, Pferdebohnen, Linsen, Erbsen, Rübensamenknäule etc. geprüft; die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Auffällig ist die Abwesenheit von Betain in der Erbse, wo es durch das Trigonellin ersetzt ist, und im Hafer. Ggw. größerer Mengen Betain in manchen Samen (der Linse, Zuckerrübe, Pferdebohne, in den Blättern der Rübe), seine Verbreitung, wie der Umstand, dass er beim Keimen in die Keime übergeht, weisen darauf hin, dass Betain bei den Lebensprozessen der betreffenden Pflanze eine bedeutende Rolle spielt. - Weitere Beobachtungen (cf. Original), die zu der Annahme führen, dass in den betreffenden Prodd. Betainlecithin vorhanden ist, oder dass im äth. u. alkoh. Extrakt P-haltige Stoffe vorkommen, die kein Lecithin sind, werden weiter verfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 334-46. 21/7. [12/6.] Prag. Lab. der RONA. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.)

Arthur Carobbio, Nachweis von Spuren von Resorcin. Man bringt in ein Versuchsröhrchen 1 ccm eines Reagenzes, bestehend aus ZnCl., durch NH., zu einer klaren Fl. gel., und läst dazu die Wand entlang 1-2 ccm des auf Resorcin zu prüfenden Ä. fließen. Bei Ggw. von 0,01-0,001 g Resorcin bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Fll. ein zunächst gelber Ring, der sich rasch grün, und schließlich nach einigen Minuten blau färbt. Bei 0,001-0,000 05 g Resorcin tritt die Gelbfärbung nach 5-10 Min., die Blaufärbung erst nach etwa 1/2 Stde. ein, bei Ggw. von nur Spuren von Resorcin beginnt die Rk. erst nach 5-6 Stdn. und nimmt 12-15 Stdn. in Anspruch. Fügt man zu dem entstandenen Ring vorsichtig alkoh. HCl, so schichtet sich diese zwischen dem Ring u. dem Ä. unter schwacher Rotfärbung, die sich beim Schütteln des Rohrs dem ganzen Ä. mitteilt. Man kann mit dieser Rk. noch 0,010/00 Resorcin in wenigen Minuten erkennen. Bei Ersatz des Ä. durch A. verzögern sich die einzelnen Färbungen; auch empfiehlt sich nicht ein Ersatz des ZnCl2 durch AlCl3. - Hydrochinon gibt unter denselben Bedingungen einen gelben Ring, der bald sich braunrot färbt; Brenzkatechin ergibt einen granatroten Ring. Wie Verss. zeigten, läßt sich Resorcin auch in Gemischen mit Hydrochinon, bezw. Brenzkatechin mit NH3 + ZnCl2 erkennen. Adrenalin. das die Phenolhydroxylgruppen ebenfalls in o-Stellung enthält, verhält sich gegen NHa + ZaCl, wie Brenzkatechin, d. h. liefert eine granatrote Färbung. (Boll. Chim. Farm. 45. 365-67. Mai. [März.] Lodi.) ROTH-Cöthen.

- K. Konto, Über eine neue Reaktion auf Indol. Beim Nachweis von Indol in gefaulter Eiweifslsg, wird die abkolierte Lsg. destilliert, bis ca. ½ des Volumens übergegangen ist; das Destillat wird mit NaOH alkal. gemacht, destilliert, dann mit H₂SO₄ schwach angesäuert, wieder destilliert. Zu 1 ccm des NH₃-freien Destillates fügt man 3 Tropfen einer 4% je je. Formaldehydlsg, zu und läßt das gleiche Volumen konz. H₂SO₄ hinzufließen. Bei einer Spur von Indol färbt sich die ganze Fl. sofort prachtvoll violettrot. Kleine Skatolmengen stören die Rk. nicht. Bei Unters. von Fäces müssen diese mit W. zu einem Brei verrieben u. dann der Dest. unterworfen werden. 1 g Indol in 600000 ccm W. gibt die Rk. noch schwach, in 700000 ccm W. sehr schwach, in 800000 ccm nicht mehr. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 185—86. 21/7. [16/5.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.)
- L. Maccagno und Mizzi, Eine neue Methode der Fettbestimmung in der Milch. Der von den Vff. für die Milchfettbest. konstruierte App. besteht aus zwei Behältern. welche mit einer in 8 Teile geteilten Röhre in Verbindung stehen; der Teilstrich 6 geht ringsherum, und auf der Rückseite steht der Buchstabe R. Der untere Behälter von etwa 9 ccm Inhalt hat die Form eines Kürbis und trägt in seinem oberen Teile auf der gleichen Seite wie R die eine Marke L; der obere Behälter ist nur eine trichterförmige Erweiterung des geteilten Rohres und schützt die aufschäumende Fl. vor Überfließen. Jeder Teilstrich entspricht 1 g Fett in 100 ccm, man kann also, da der einzelne Teilstrich noch in 1/2 geteilt ist, bis auf 1/100/0 genau ablesen. Die Ausführung ist folgende: Längs der Gefässwand lässt man die Milch bis L fließen, fügt bis R von dem Reagens hinzu (68 ccm Äthylalkohol von 90°, 18 ccm Amylalkohol und 14 ccm NH₃), verstopft den App. und schüttelt einige Male gut um. Nach Entkorken erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Fl. zu Kochen beginnt (90°), entfernt vom Feuer und bringt durch Drehen zwischen den Wänden die Fettkügelchen zum Aufsteigen. Man läßt nun einige Zeit ruhig stehen und liest ab. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der SOXHLETschen Methode erhaltenen gut überein. Der App. braucht für die Unters. nur geringe Mengen von Milch, was z. B. bei Frauenmilch wichtig ist, und ist im Gegensatz zu dem SOXHLETschen billig (2 Lire 50). (Rev. intern. falsific. 19. 55-56. März-April. Turin. Hyg. Lab. der höheren Tierarzneischule.)
- A. Trillat u. Sauton, Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kaseins im Käse. Das kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 794; C. 1906. I. 1512) zur Best. der Eiweisstoffe der Milch ausgearbeitete Verf. läst sich auch zur Best. des nicht umgewandelten Kaseins des Käses benutzen. 2 g Käse verteilt man in einem 100 ccm Becherglase in 10 ccm h. W., verdünnt die M. allmählich mit 50 ccm W. - harte Käse zerreibt man in einem Mörser mit schwach ammoniakalischem W., - erhitzt die Fl. 5 Minuten zum Kochen, gibt 0,5 ccm käuflichen Formols hinzu, kocht weitere 3 Minuten, fällt nach 5 Minuten, während welcher Zeit sich das Fett an der Oberfläche abgeschieden hat, das Kasein durch 5 Tropfen Essigsäure aus, sammelt nach erfolgter Klärung den weißen, pulverförmigen Nd. auf einem gewogenen Filter, erschöpft die M. in einem Extraktionsapp. mit Aceton, trocknet bei 75-80° und wägt. Durch Verdunsten der Acetonlsg, erhält man den Fettgehalt des Käses. Gefunden wurden auf diese Weise in Camenbert: 18,20, in Gruyère: 31,34, in Gervais: 6,415, in Brie: 22,930, in halbreifem Roquefort: 11,65, in ganz reifem Roquefort: 7,10, in Holländer Käse: 31,5% unverändertes Kaseïn. Das Reifen eines Roquefort-Käses ergab sich aus einer Abnahme des ursprünglichen Kaseingehaltes von 19,48% in 8, 15, 30 und 60 Tagen um 1,36, 7,83, 11,48 und 12,38%. — Das auf diese Weise abgeschiedene Kasein enthält keine fremden Stoffe und besitzt die Zus. der Eiweisstoffe der Milch. Durch die Behandlung mit Form-

aldehyd werden die Peptone und Albumosen nicht unl. gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 61-63. [2/7.*].)

DÜSTERBEHN.

- S. S. Arlow, Prüfung des Podaschen Verfahrens der Butteranalyse. Unter den Verff., welche die Best. des Fettes und des W. in der Butter in verhältnismäßig kurzer Zeit gestatten, ist besonders das von H. Poda (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 492; C. 1901. I. 62) angegebene bequem ausführbar und gibt leidlich genaue Resultate. (Rev. intern. falsific. 19. 54—55. März/April. Moskau. 12. Rericht des Sanitätslab.)
- Ch. Billon, Neue Methode zur Glycerinbestimmung im Wein. 1. Best. in ungezuckerten Weinen. 50 ccm Wein werden im Wasserbade auf 15 ccm in einer Porzellanschale konz., 10% ige Kalkmilch in geringem Überschuss zugegeben und zur Sirupdicke eingedampft. Den erkalteten Rückstand spült man nach Zerreiben mit einem Glasstab erst mit 2 × 5, sodann mit 10 ccm absol. A. und schliesslich mit Essigäther vollständig in ein 100 ccm-Kölbchen und füllt mit letzterem zur Marke auf; durch Essigäther wird in der alkoh. Lsg. alles Nicht-Glycerin niedergeschlagen. Nach lebhaftem Schütteln filtriert man, verdampft einen aliquoten Teil des Filtrates bei 80° auf einem Wasserbade und trocknet 1 Stde. bei 60-70°; der erhaltene Rückstand ist reines Glycerin. - 2. Best. im Süsswein. Bei höherem Gehalt an Zucker als 10 g ist das Glycerin bei obigem Verf. mit Zucker verunreinigt. Man setzt deshalb den auf 15 ccm eingedampften 50 ccm Wein die dem Zuckergehalt gleiche Menge gelöschten Kalk zu, dampft zur Sirupdicke, kocht den Rückstand auf dem Wasserbade 7-8-mal mit je 10 ccm A. aus, spült alles in ein 100 ccm-Kölbehen und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. Von dem Filtrat verdampft man einen aliquoten Teil, zieht ihn mit A. u. Essigäther aus u. verfährt weiter, wie oben angegeben. (Rev. intern. falsific. 19. 57-58. März/April. Beaune [Côte-d'Or]. Önolog. Stat. der Bourgogne.)
- L. Willen, Bestimmung von Glucose im Urin in Gegenwart von Quecksilber. Die Angabe von H. BECHHOLD, dass die Nylandersche Zuckerrk. durch Ggw. von Hg gehemmt wird (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 371; C. 1906. I. 161, wie auch Médécine scientifique 1906. April) ist unrichtig. (Schweiz. Wehschr f. Pharm. 44. 394. 16,6. Basel.)
- C. Reichard, Über zwei neue Reaktionen des Cocaïns. (Vgl. Pharm. Zeitung 51. 168; C. 1906. I. 974.) Löst man eine Messerspitze voll α-Naphtol kalt in einigen Tropfen 40% (Kalilauge u. bringt sogleich in die Mitte der Flüssigkeitsschicht einige Kriställehen von Cocaïnchlorhydrat, so entsteht eine lokal begrenzte dunkelblaue Färbung, die gegen 25% (jeg. HCl und NH3 selbst in der Wärme beständig ist. Für forensische Zwecke ist es empfehlenswert, die blaue Fl. durch Filtrierpapierstreifen aufzusaugen und letztere an der Luft zu trocknen. Wird ein quadratisches Stück Rotholzpapier, gewonnen durch Tränken von Filtrierpapier mit einem alkoh. Auszug von Rotholz, auf einer Glasplatte mit W. befeuchtet und in der Mitte mit einigen Kriställehen von Cocaïnchlorhydrat bestreut, so färbt sich das braungelbe Papier an der Berührungsstelle der Kristalle karminrot, eine Rk., die übrigens auch von Alkalien, Carbonaten und anderen Alkaloiden gegeben wird. (Pharm. Zeitung 51. 591—92. 4/7.)
- C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Glucosidreaktionen (Arbutin). Kupfersalze, Nickelsalze u. HgCl₂ geben keine charakteristischen Arbutinrkk. Ein Gemisch von Arbutin mit Quecksilberoxydulnitrat färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen

konz, H.SO, anfangs bräunlichschwarz, weiterhin völlig schwarz. - Beim Erhitzen mit einem Tropfen einer salzsauren SnCl.-Lsg. färbt sich das Arbutin erst gelberun. dann nahezu schwarz. - Durch BiCl.-Lsg. wird das Arbutin bereits bei gewöhnlicher Temperatur intensiv gelb gefärbt. - Konz. H.SO, wird in der Kälte durch das Glucosid höchstens schwach gelblich, in der Hitze dagegen dunkelgrünschwarz gefärbt. - Setzt man zu der intensiv gelben Lsg. von Vanillin in konz. H.SO. etwas Arbutin hinzu, so färbt sich letzteres vorübergehend braunrot. - Wird 36% ig. wss. Formaldehydlsg, mit etwas Arbutin und einem Tropfen NH, oder konz. Methylaminchlorhydratisg, erhitzt, so tritt eine beständige Gelbfärbung auf. Lässt man das Reaktionsprod, einige Zeit stehen und erhitzt dann stärker, so beobachtet man das Auftreten eines Blütengeruches. - Durch Erwärmen mit einem Tropfen 40% ig. Kalilauge wird das Arbutin ebenfalls gelb gefärbt, durch Ammoniak dagegen kaum verändert. - Ein Gemisch von Arbutin mit Ammoniummolybdat wird auf Zusatz von HCl allmählich, auf Zusatz von H.SO, sofort stark blau gefärbt, auf Zusatz von W. oder Alkalien dagegen nicht verändert. - Ein Gemisch von Arbutin und KCNS wird durch konz. H,SO, bereits bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt bei gelindem Erwärmen tritt Blütengeruch auf. - Wird ein Gemisch von Arbutin und α-Nitroso-β-naphtol mit W. oder NH, erwärmt, so färbt sich die M. hellgrün; wird der hellgrüne Trockenrückstand mit einem Tropfen konz. H,SO, versetzt, so geht die Farbe zuerst in Violett, dann in ein schwärzliches Grün über. - Ein Gemisch von Arbutin und a-Naphtol wird beim Erhitzen mit einem Tropfen HCl intensiv blau gefärbt. - Bringt man eine konz., stark rötlich gefärbte Kobaltnitratlösung mit etwas Arbutin zusammen und erhitzt die M. gelinde, so wird sie schwarzbraun. — Reine 20-30%,ig. HNOs wird durch Arbutin hochgelb gefärbt, ebenso ein Gemisch von HCl und KClO₃. - Ein Gemisch von Arbutin und Ammoniumvanadat wird durch einen Tropfen k. HCl gelblich bis gelblichgrün gefärbt, unter Abscheidung schwärzlicher MM. - Wird gelbes Blutlaugensalz mit Arbutin gemischt u. das Gemisch mit einem Tropfen 25% ig. HCl versetzt, so erscheint eine schöne, hellblaue Färbung. - Ein Gemisch von Arbutin u. NaJOs wird durch W. tief braun gefärbt. (Pharm. Centr.-H. 47, 555-60, 12/7.)

H. Becker, Zum Berichte über die gemeinsamen Analysen mit gewachsener Tonerde und Hautpulver. Aus den vom Vf. in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Ergebnissen ist zu folgern, daß das schwach chromierte Hautpulver im Durchschnitt besser übereinstimmende Werte ergibt als irgendwelche bisher geprüfte andere Präparate, u. daß die dabei festgestellten Nichtgerbstoffgehalte etwa die gleichen sind, wie die mit einem guten, gewöhnlichen Hautpulver erhaltenen. Sind in letzterem Falle die Zahlen mitunter etwas höher, so hängt dies wohl damit zusammen, daß die Adsorption hierbei keine so gleichmäßige ist, und daß das gewöhnliche Hautpulver mitunter mehr l. Stoffe enthält, wodurch der Gehalt an Nichtgerbstoffen erhöht wird. Es ist also anzunehmen, daß die mit chromiertem Hautpulver erhaltenen Werte die richtigeren sind. — PAESSLFR hat übrigens durch Verss. ferner festgestellt, daß Traubenzucker, Rohrzucker u. Dextrin durch chromiertes Hautpulver nicht aufgenommen werden. (Collegium 1906. 161—64. 19/5. und 166—72. 26/5. Freiberg i/S. D. Vers.-Anst. f. Lederind.)

Ferdinand Kopecki, Zur Gerbstoffbestimmung mit chromiertem Hautpulver. Unter Hinweis auf seine früheren Veröffentlichungen (Collegium 1906, 97, 101, 110, 117, 125; C. 1906, I. 1851) betont Vf., das nach seinen Erfahrungen die amerikanische Schüttelmethode die richtigsten (theoretischen) Resultate liefert. Bedingung ist jedoch, das man bestes, gewöhnliches Hautpulver zur Verfügung hat, das nicht angesäuert worden ist, und das man es vorschriftsmäßig chromiert u. wäscht. Die

Filterglocke ist bereits von ihrem Einführer Procter wieder aufgegeben worden. Auch hat Paessler mit dem Chromhautpulver des Vfs. gute Ergebnisse erhalten. (Collegium 1906. 207—11. 23/6. [8/6.] Leeds. Univ.-Lab. des Leather Ind. Department.)

ROTH-Cöthen.

F. Utz. Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl. I. Die von VAUBEL (Z. f. öffentl. Ch. 11. 429; 12. 107; C. 1906. I. 199. 1465) angegebene Methode ist bereits von Herzfeld (Pharm. Zeitung 51, 265) als zu zeitraubend und unzuverlässig bezeichnet worden. Auch Vf. fand bei der Best, der Bromzahl nach VAUBEL mit einer titrierten KBrO.-Lsg., dass dieselbe keine absolut zuverlässigen Werte für die Beurteilung von Terpentinöl ergibt. Von einigem Vorteil kann die Methode vielleicht manchmal bei der Unters, von Terpentinölersatzmitteln sein, wenn es sich um den Nachweis handelt, ob die betreffenden Surrogate überhaupt Pinen enthalten. Beim Harzöl scheint die Aufnahmefähigkeit für Brom mit dem Grade der Reinigung desselben abzunehmen. In der Praxis wird sich danach die Best. der Bromzahl für die Beurteilung von Terpentinöl kaum einführen. - II. Indisches Terpentinöl. Dieses Öl von Pinus longifolia Roxb. ist nach Schimmel & Comp. (Berichte der Firma, April 1906, S. 66) in 7-8 Vol. 90% ig. A. l.; D. 0,8734; Drehung +3° 13'; SZ. 1,9; EZ. 1,3. Im HERZFELDschen App. zeigt das Öl nach Vf. Refraktion 1,4778; mit konz. H.SO. abgeschieden 1 ccm, mit rauchender H.SO. 0,8 ccm; Refraktion dieser letzteren Abscheidung 1,5044 bei 150. (Chem. Rev. Fettu. Harz-Ind. 13. 161-63. Juli, Würzburg.) ROTH-Cöthen.

W. Hesse u. Niedner, Die quantitative Bestimmung von Bakterien in Flüssigkeiten. Ein einheitliches Verf. bei der quantitativen bakteriologischen Unters. von Fll., insbesondere von W. und Milch, das gestattet, die Ergebnisse verschiedener Beobachter miteinander zu vergleichen, ist ein dringendes Bedürfnis. Dasselbe gründet sich in erster Linie darauf, daß nicht nur ein Teil, sondern die Gesamtheit der in einer bestimmten Flüssigkeitsprobe enthaltenen u. in dem zur Unters. angewandten einheitlichen Nährboden anwachsenden Keime zu Kolonien entwickelt und zuverlässig gezählt wird. Dieser Forderung entspricht weder die Züchtung in Nährgelatine, noch das Zählen mittels Lupe. Am besten hat sich bisher ein Albumoseagar bewährt, der auf 11 dest. W. 1 g Agaragar und 1 g Nährstoff Heyden enthält; der Nährboden muß in Reagiergläsern gefaßt werden, die beim Sterilisieren und Aufbewahren keine chemischen Stoffe, besonders kein Alkali abgeben. Es empfiehlt sich im allgemeinen, nur frisch bereiteten Nährboden zu verwenden.

Von keimarmen Fll. kann man 1 ccm unmittelbar in der Petrischale mit diesem Agar vermischen; keimreiche Fll. müssen vorher am besten in der Weise verdünnt werden, dass entweder 1 ccm mit 9 ccm derselben, aber sterilisierten Fl., 1 ccm dieses Gemisches wieder mit 9 ccm derselben sterilisierten Fl. u. s. w. bis auf die 5., 6. Verdünnung gebracht werden; oder man verd. mit Tropfen von bekannter Größe in ähnlicher Weise. Die Züchtungsdauer beträgt 3 Wochen bei 18-25°. - Zuverlässige Zählungen sind nur u. Mk. möglich; Vorbedingungen sind dabei: a) Petriplatten von möglichst gleichem, lichtem Durchmesser, möglichst ebenem Boden und scharf rechtwinklig gebogenem Rande, b) Nährbodenschichten von höchstens 11/2 mm Dicke, c) möglichst gleichmäsige Verteilung der Probe unmittelbar in die leere Petrischale und Vermischen mit dem nachträglich hinzugefügten Nähragar. - Platten mit geringen Kolonienmengen (1-500) werden am besten mittels Ringzählung, mit größeren Kolonienmengen (über 500) mittels Gesichtsfeldzählung gezählt. Das erstere liefert stets zuverlässige Werte, das letztere nur dann, wenn entsprechend zahlreiche, möglichst gleichmäßig und symmetrisch über die Platte verteilte Gesichtsfelder gezählt werden. Je mehr Kolonien eine Platte enthält, um so stärkere Vergrößerungen sind beim Zählen zu verwenden. Für Platten mit 1000—10000 Kolonien werden Vergrößerungen um das 12—20-fache linear, z. B. Zeiss' Obj. a² Okal. II, für Platten über 10000 Kolonien Vergrößerungen um das 40—50-fache, z. B. Zeiss' Obj. a² Okul. III (u. eingelegte quadratische Teilung) empfehlenswert sein. (Z. f. Hyg. 53. 259—80. Dresden.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

Hofer, Über die Vorgünge der Selbstreinigung im Wasser. Diese Arbeit berücksichtigt in erster Linie die Verhältnisse der Isar. Die eigentliche Selbstreinigung, bei der die eingeleiteten Verunreinigungsstoffe in Formen übergeführt werden, welche das W. für seine verschiedenen Nutzungszwecke nicht mehr schädlich verändern, besteht: 1. in chemischen Umwandlungsprozessen und 2. in einer Zers. der organischen Substanz durch lebende Organismen. Unter den Verhältnissen im freien W. der Isar, namentlich bei niederen Temperaturen, findet ein Mineralisierungsprozess entweder gar nicht oder nur in ganz verschwindendem Masse statt; ebensowenig kann man den in der Isar gefundenen Bakterien eine in Betracht kommende reinigende Tätigkeit zuschreiben. Eine Abnahme der Bakterienzahl geht keinesfalls mit der Abnahme der gel. organischen Substanz Hand in Hand. Die auch in der Isar vorgefundenen Abwasserpilze, wie Sphärotilus natans, Leptomitus lacteus, ferner Schimmelpilze, wuchern im wesentlichen auf Kosten des in der Isar vorhandenen Zuckers. Schlieslich kommen noch Tiere als Reiniger hinzu.

Der Vorgang der Selbstreinigung der Isar spielt sich im wesentlichen am und im Boden des Flusses ab; die Selbstreinigung ist nicht nur hier, sondern, wie überhaupt in den Gewässern, auch in den langsam fließenden und stehenden zunächst in der Hauptsache eine Funktion des Bodens. In den stehenden Gewässern spielt freilich die Zers. der organischen Substanz im W. selbst gleichfalls eine bedeutende Rolle, denn hier finden sich außer den bodenbeständigen Organismen auch noch ungeheure Massen von sogenannten Planktonlebewesen ein. Aus diesem Grunde erscheint daher die selbstreinigende Kraft der stehenden Gewässer am größten, sie übertrifft weit diejenige der fließenden Gewässer. Die Produktivität an Fischen gibt dafür einen ziffermäßigen Ausdruck; sie ist das Maß der in den Gewässern vorhandenen Menge an niederen Pflanzen und Tieren und somit auch ihres Stoffwechsels, d. h. der in den Gewässern sich abspielenden biologischen Selbstreinigung.

Vf. empfiehlt, sich diese Tatsachen für die Abwasserreinigung zu Nutze zu machen. Statt in Klärgruben faulen zu lassen, soll man die Abwässer flächenhaft auf größerem Grund ausbreiten, d. h. Fischteiche herstellen, für entsprechende Besiedelung mit Pflanzen und Tieren Sorge tragen. Derartige Verss. hat eine Genossenschaftsbrennerei mit täglich 100 cbm Abwasser, das in einen Teich von 800 qm Grundfläche eingeführt wurde, mit Erfolg ausgeführt. (Münch. med. Wchschr. 52. 2266—69. München.)

H. Schreib, Zur Frage der Fluswasserreinigung. Mit Bezugnahme auf die Arbeit Vogels (Z. f. angew. Ch. 19. 748; C. 1906. I. 1853) und die Beobachtungen Hofers (vgl. vorstehendes Referat), wonach die Verpilzung durch übermäßige Wucherung, namentlich von Sphärotilus natans, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in die Sulfitablaugen Tag und Nacht eingeleitet werden, und sich daher viel eher das stoßweise Ableiten eigne, weist Verfasser auf seine früheren Angaben darüber hin (Z. f. angew. Ch. 3. 675; C. 91. I. 40). Die von Hofer empfohlenen Rinnenverss. sind vom Vf. ebenfalls schon berücksichtigt worden

(Chem.-Ztg. 25, 669; C. 91. I. 1080). Dabei hatte Vf. auch schon aufgefordert, durch Verss. festzustellen, welche Stoffe der Abwässer stark befördernd auf die Wucherung der Pilze wirken. Bezüglich des Sphärotilus natans erwähnt Vf., daß dieser Pilz noch in sehr starken Verdünnungen wächst, also nicht immer als Indikator für sehr starke Verschmutzung des Fluslaufes angesehen werden kann, wie dies noch oft geschieht. Ferner soll der Sphärotilus sich besonders von faulender, N-haltiger Substanz nähren, während er in Wirklichkeit im Flusse durch Stoffe, welche den sog. Kohlehydraten zuzurechnen sind, zu massenhafter Wucherung gelangt. Vf. hält die erwähnten Rinnenverss. für sehr wichtig, aber besser noch sind Versuche direkt an kleinen Wasserläufen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1302—3. 20/7. [25/5.].)

- F. Wüst u. G. Ott, Vergleichende Untersuchungen von rheinisch-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks. Bekanntlich wird Gießereikoks höher bewertet als Hochofenkoks. Nach den bisherigen Unterss. der Vff. mit 36 Sorten Hochofen- u. 26 Gießereikoks aus dem Ruhrbezirk sind aber in Bezug auf Asche-, Schwefel-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt Unterschiede nicht vorhanden. Dasselbe gilt für den Brennwert, die Festigkeit u. die Porosität. Im Mittel wurden folgende Werte: a) für Hochofen, und b) Gießereikoks erhalten. Asche: a) 9,48, b) 9,85; Schwefel: a) 1,10, b) 1,08; Phosphor: a) 0,022, b) 0,022; Kohlenstoff: a) 87,35, b) 86,64%, Brennwert: a) 7058, b) 7001; scheinbare D.: a) 0,9, b) 0,89; wirkliche D.: a) 1,87, b) 1,92; Druckfestigkeit: a) 127, b) 113; Glühverlust: a) 5,07, b) 4,46 u. Poren in je 100 ccm Koks: a) 51,34 und b) 53,34. Überlegen zeigte sich der Gießereikoks einzig und allein, und zwar nur in geringem Grade hinsichtlich der Angreifbarkeit durch CO₂. (Stahl u. Eisen 26. 841—44. 15/7. Aachen. Eisenhüttenm. Inst. Kgl. Techn. Hochschule.)
- P. Truchot, Hydrometallurgie kupferhaltiger Pyrite. Vf. beschreibt ein praktisch erprobtes Nafsverfahren zur Verhüttung kupferhaltiger Pyrite von geringem Cu-Gehalt. Der Prozels zerfällt in drei Teile: 1. Oxydative Auslaugung der Pyrite. 2. Reduzierende Filtration der kupferhaltigen Wässer. 3. Fällung des Kupfers durch Fe. 1. Die in etwa faustgroße Stücke zerkleinerten Pyrite werden auf geeignetem Terrain so geschichtet, daß Luft und W. überall hindurchdringen können, und mit feinkörnigem Abfall bedeckt. Unter dem Einfluß der Luft und Feuchtigkeit findet beim Besprengen Rk. statt, und die Temperatur steigert sich eventuell bis zur Entflammung. Durch Verstopfen der Luftkanäle und Regulierung der Besprengung wird die Temperatur am besten auf ca. 45-60° erhalten. Jedes Jahr wird umgeschichtet und auf diese Weise in 6-7 Jahren (bei Schiefern in 3 bis 4 Jahren) das Cu völlig extrahiert. Der chemische Vorgang zerfällt in folgende Phasen:
 - 1. $FeS_2 + 70 + H_20 = FeSO_4 + H_2SO_4$,

2. $2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4 + 0 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2 \text{O},$ 3. a) $\text{CuS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 30 + \text{H}_2 \text{O} = 2 \text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4,$

b) $Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 + 40 = 2FeSO_4 + 2CuSO_4$.

Der entkupferte Pyrit geht in die Schwefelsäurefabrikation. Die kupferhaltigen Wässer werden einer reduzierenden Filtration durch feinkörnigen Pyrit unterworfen, durch die Ferrisulfat in Ferrosulfat übergeführt wird:

$$7 \operatorname{Fe}_{2}(SO_{4})_{3} + \operatorname{FeS}_{2} + 8H_{2}O = 15 \operatorname{FeSO}_{4} + 8H_{2}SO_{4}$$

Aus den so vorbereiteten Wässern wird das Cu in Systemen von Kanälen durch Eisen gefällt. Das zuerst gefällte Kupfer ist unrein, das später gefällte rein

bis schließlich wieder, wenn das Cu fast erschöpft ist, ein stark arsen-, wismut-, antimon- und graphithaltiges Prod. fällt, das gebessemert wird. Das reinste Prod. enthält 93—94% Cu und sehr wenig Arsen. Bezüglich der näheren Beschreibung der Manipulationen und Einrichtungen muß auf das Original verwiesen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 202—8. 24/6. Huelva. Lab. d. Soc. Franç. d. Pyrites.)

Fritz Cirkel, Die Herstellung von Roheisen im elektrischen Ofen. Die Resultate der in Sault Ste. Marie im Auftrage der Kanadischen Regierung von Haanel ausgeführten Verss. lassen sich in folgendem zusammenfassen: 1. Kanadische Eisenerze, namentlich Magnetite, lassen sich auf elektrischem Wege gewinnbringend verarbeiten. 2. Aus Eisenerzen mit hohem S-Gehalt kann ein Eisen mit nur wenigen Tausendstel % S erzeugt werden. 3. Der Gehalt an Si kann nach Willkür vermehrt oder verringert werden. 4. Holzkohle, welche aus Sägemühlenabfällen billig hergestellt werden kann, und Torfkoks können die Kohle ersetzen, ohne vorher mit dem Erz brikettiert zu werden. 5. Aus nickelhaltigem Pyrrhotit kann Nickelroheisen von guter Qualität und praktisch frei von S hergestellt werden. 6. Pyritabfälle, die als Rückstände bei der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden, können ebenfalls zur Eisenerzeugung verwendet werden. 7. Titanhaltige Eisenerze, bis zu 5% Titan enthaltend, können auf elektrischem Wege vorteilhaft verarbeitet werden. (Stahl u. Eisen 26. 868—71. 15/7. Montreal.)

- A. Ruhfus, Vorgänge beim Stahlschmelzen. Vf. tritt der Ansicht entgegen, dals die Blasenbildung im Martinstahl mit der Beschaffenheit des verwendeten Generatorgases im Zusammenhang stehe. Eine Aufnahme von Generatorgas spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle, auch besteht kaum ein Unterschied hinsichtlich der Zus. der Gase von Thomas- und Martinstahlblöcken. Je weiter das Flusseisen entkohlt war, desto weniger CO und desto mehr H enthielten die Gase aus Thomas- wie aus Martinflusseisen. Die Gase beim Thomasprozess müssen einmal durch die zugeführte Luft, und ferner durch Oxydation von Si, Mn, C und P entstanden sein, während der H auf Zers. des mit dem Gebläsewind eingeführten W. zurückzuführen ist. H findet sich auch bei sehr hohen Temperaturen noch im fl. Stahl. Si, Mn und P liefern fl, Verbb. mit dem O des Gebläsewindes u. dem zugeschlagenen Kalk, während der C zu CO und CO, verbrennt. Alle diese Verbb. sind zum Teil nach Beendigung des Prozesses mit dem fl. Stahl legiert u. suchen auszuseigern, so lange der Stahl fl. bleibt. Ganz ähnlich verläuft der chemische Prozess im Martinofen, allerdings etwas langsamer. Bekanntlich kommt für die Ggw, von Gasen fast ausschliefslich der Si-Gehalt in Betracht. So ist ein Stahl mit 0,25%, Si, nach basischem oder saurem Verf. gewonnen, frei von Gaseinschlüssen. Man kann daher durch nachträglichen Zusatz von Si oder Al die CO₂- oder CO-Gase reduzieren, und zwar geht diese Entfernung der Gase um so schneller vor sich, je wärmer und flüssiger ein Stahl ist. Mit der Reduktion der CO-Gase hört auch die H-Ausscheidung auf. (Stahl u. Eisen 26. 775-77. 1/7.) ROTH-Cöthen.
- P. Fournel, Über die Bestimmung der Umwandlungspunkte einiger Stahle mittels des elektrischen Widerstandes. Die Verss. wurden mit 0,3 mm starken und 30 cm langen Drähten ausgeführt, der Widerstand durch Best. von Stromstärke und Spannung gemessen. Die 5 verschiedenen Stahle enthielten $0.08-1.05^{\circ}/_{\circ}$ C, einige Zehntel Prozente Si und Mn. Trägt man die Temperaturen als Abszissen, die relativen Widerstände $\frac{R_t^{\circ}}{R_{\circ}^{\circ}}$ als Ordinaten auf, so erhält man für alle Proben ähnliche Kurven, welche an den Umwandlungspunkten Knicke aufweisen. Die Tempe-

raturen der 3 gefundenen Punkte variieren mit der Zus. des Stahls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 46-49. [2/7.*].) SACKUB.

- Karl Poech, Die Stahlsorten und die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Härten. Der Herst. nach hat man zu unterscheiden: a) Schweißstähle (Frischund Puddelstahl), u. b) Flußstähle (Tiegel-, Konverter-, Siemens-Martin- u. Elektrostahl). Vf. beschreibt kurz die einzelnen Stahlsorten, ihre Darstellungsweisen und Anwendungen und wendet sich dann der Schilderung der Vorgänge beim Härten der Stähle zu. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 362—67. 14/7. Vortrag in der Ausstellung f. Härtetechnik am 19. Mai 1906.)
- T. H. Oxnam, Das Cyanidverfahren für Silbergolderze in der Palmarejo-Hütte, Chihuahua, Mexiko. An Stelle des nicht mehr rentablen Verf., die Silbererze zu rösten und zu amalgamieren, wird seit kurzem das Cyanidverf. auf ungeröstete Silbererze angewandt. Letztere werden zerstampft, nach Zusatz von gelöschtem Kalk und unter gleichzeitiger Oxydation durch Luft mit NaCN-Lsgg. ausgelaugt und aus den Lsgg. das Silber und Gold mittels Zn ausgefällt. Die technischen Einzelheiten werden ausführlich mitgeteilt. (Chem. Ztschr. 5. 265—66. 20/6. Vortrag vor dem Americ. Inst. of Mining Engineers zu Washington, abgedruckt in dem Bi-Monthly Bulletin des Inst.)
- Ed. Justin-Mueller, Die Bildung der Azofarbstoffe auf der Faser und die Wirkung der Fettkörper während dieser Bildung. (Vortrag, gehalten beim VI. Intern. Kongress für angew. Chemie zu Rom am 1. Mai 1906.) Die vom Vf. angestellten Verss. führten zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Fixierung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe wird hervorgerufen: 1. durch die Adhäsion des Naphtols an der Faser und durch sein Eindringen in dieselbe; 2. durch die B. des Farbstoffs im Innern der Faser selbst und durch seine kolloidale Natur. Die Fettkörper (Ricinusölderivate u. dgl.) gehen mit den Farbstoffen kolloidale Verbb. ein, wodurch der Farbton sich mehr oder weniger ändert; auch werden diese kolloidalen Verbb. besser absorbiert und adhärieren fester an der Faser als der nicht an Fett gebundene Azofarbstoff. (Färberzeitung 17. 202-6. 1/7.; Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 261-62. 1/7. 271-73. 15/7.)
- A. Zimmermann, Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii. (3. Mitteilung.) Vf. berichtet über die letzten der von ihm ausgeführten Anzapfungsverss. (vgl. Der Pflanzer, 1. 305; 2. 30; C. 1906. I. 713. 1915). Aus den Verss. ergibt sich, dass die Bäume von Manihot Glaziovii auch in Amani sehr beträchtliche Kautschukmengen zu liefern im Stande sind. Der Hauptzweck weiterer Unterss. des Vfs. soll sein, eine Methode aussindig zu machen, welche die bedeutenden Kautschukmengen, die die Bäume nach den bisherigen Unterss. liefern können, auch in möglichst einfacher Weise, d. h. mit möglichst geringen Unkosten zu gewinnen gestattet. (Der Pflanzer 2. 49—57. 17/3. Biologisch-Landwirtschaftl. Inst. Amani. Sep. vom Vf.)
- T. M. Price, Die Herstellung von Emulsionen aus rohem Petroleum. Kerosin ist seit langer Zeit als insektentötendes Mittel bekannt, doch verhinderten seine Reizwirkung, sowie die hohen Kosten die Anwendung der reinen Öles bei parasitären Tierkrankheiten. Man stellt daher zweckmäßig eine Emulsion aus 2 Gallonen Kerosin, 1 Gallone W. und ½ Pfund harter Seife her und verwendet diese. In ähnlicher Weise schlägt Vf. vor, aus dem rohen Petroleum der Beaumont Öl-Felder, das ein gutes Ungeziefermittel für Vich ist, eine Emulsion mit Seife herzustellen.

Auch andere rohe Petroleumarten können ähnlich emulsioniert werden. (United States Department of Agriculture. Bureau of Animal Industry. Circular Nr. 89. 23/7. Sep. v. Vf.)

Posner.

H. Raupp, Das Selen und seine Bedeutung für die Gastechnik. Vf. bespricht die Eigenschaften des Se und einige Anwendungen der Selenzellen in der Gastechnik. — Verunreinigungen des Leuchtgases durch H₂S lassen sich hörbar machen, indem bei dessen Auftreten ein mit Bleizuckerlsg. getränkter Papierstreifen schwarz wird und dadurch eine belichtete Selenzelle verdunkelt, so daßein eingeschaltetes elektrisches Läutewerk ertönt. Strafsenlaternen und Leuchtbojen lassen sich mittels elektromagnetischer Drehung des Gashahnes je nach der Tageszeit selbsttätig anzünden oder auslöschen, Zählwerke an Gasmessern für Tagesund Nachtzeiten ebenso ein- und ausschalten. In Verbindung mit einem Galvanometer bildet eine Selenzelle ein sehr schaffes, von der Beschaffenheit des menschlichen Auges unabhängiges Photometer. (J. f. Gasbel. 49. 603—5. 14/7. Mainz. Städt, Gaswerke. Vortrag auf der Jahresvers. des Mittelrhein. Ver. von Gas- u. Wasserfachmännern in Mainz 1905.)

M. Dennstedt, Verhütung der Explosion von Petroleumlampen. Die Höhe des Entflammungspunktes des Petroleums gibt wohl einen Maßstab für seine Feuergefährlichkeit, nicht aber für die Gefahr einer Lampenexplosion; letztere ist vom Petroleum ziemlich unabhängig und fast ausschließlich durch die Konstruktion der Lampe bedingt. Lampenexplosionen können eintreten, wenn 1. der Ölbehälter nur zum Teil mit Petroleum gefüllt ist: 2. der Raum im Behälter über dem Petroleum annähernd soviel Petroleumdampf enthält, dass der vorhandene O ungefähr zur Verbrennung des Dampfes ausreicht; 3. zwischen Flamme u. Behälter offene Verbindung besteht; 4. durch schwachen Wind, wie Öffnen oder Schließen einer Tür, eines Fensters etc., die Flamme einen Augenblick sanft nach unten gedrückt wird. Von diesen Bedingungen lassen sich zur Verhinderung von Explosionen 1. und 4. überhaupt nicht vermeiden. 2. ist durch Festlegung des Testpunktes auf 21° verhindert oder wenigstens erschwert; es bleibt somit nur Vermeidung der Bedingung 3 übrig. Gerade bei den am meisten verbreiteten gewöhnlichen Lampenbrennern besteht eine solche Verbindung. Zur Verhütung einer Explosion ist nun die im Brennerboden befindliche Öffnung zu schließen, die ohnedies nach zahlreichen Verss, des Vfs, für den Gebrauch und die Lichtstärke der Lampe ohne jede Bedeutung, daher überflüssig ist. (Chem.-Ztg. 30, 541-42, 2/6, Hamburg, Chemisches Staatslab.)

F. H. Haenlein, Über die Grundlagen der Ledertrocknung. Vf. bespricht in diesem Vortrage zunächst, was man unter lufttrocknem Leder zu verstehen hat, u. wendet sich dann der Frage der Einrichtung von Trockenanlagen zu. Vf. verweist schließlich auf frühere Unterss. von von Schröder über den Wassergehalt lufttrockener Leder (Deutsche Gerberzeitung 1894. 123—38) sowie von Paessler (Collegium 1902. Nr. 5 u. 6). Nach einer Privatmitteilung des letzteren macht sich der Einfluß der Gerbungsart besonders bemerklich bei Chromledern, bei denen auch stets ein niederer Wassergehalt bei den gefetteten als bei den ungefetteten beobachtet wurde u. zwar um so niedriger, je höher der Fettgehalt war. (Collegium 1906. 212. 23/6. 213—20. 30/6. und 223—28. 7/7. Vortrag in der Vers. des Verb. Sächs. Lederproduzenten in Dresden am 23. Okt. 1905.)

Siro Grimaldi, Chemisches Gutachten über zwei Arten Leder für Sohlen, zwei Arten Oberleder und zwei Arten Schuhe. Vf. teilt ein von ihm in Gemeinschaft mit

anderen Experten erstattetes Gutachten mit, in dem ein gewöhnliches Leder mit einem besonders bewährten verglichen wurde. Bei der Prüfung der organoleptischen und physikalischen Eigenschaften, bei der Probe mit KMnO₄, der Best. der Gewichtszunahme durch Absorption von W., des Gehaltes an Asche, Tannin, Glucose u. Trockensubstanz erwies sich durchweg das gewöhnliche Leder minderwertig; es enthielt Cr, Al und Glucose; der Aschengehalt betrug 1,66, Tannin 6,5, Glucose 9 bis 10 und der Trockenrückstand (bei 100°) des wss. Extraktes 16,36°/₀, während die bezüglichen Zahlen für die bessere Probe 0,78, 12,5, 0 u. 10,22 lauteten. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1039—59. Siena.)

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 16. Nr. 169604 vom 3/6. 1904. [20/4. 1906].

Walter Mathesius, Berlin, Neuerung im Verfahren zur Zerkleinerung von Thomasschlacke durch gespannten Wasserdampf. Das Verf. des Pat. 137345 (Zerkleinerung von Thomasschlacke durch Einw. von gespanntem Wasserdampf) führt nicht immer vollständig zum Ziel, es blieben vielmehr unter gewissen Umständen kleinere und größere Stücke zurück, infolgedessen eine nachträgliche Vermahlung des gedämpften Prod. erforderlich wird. Dies wird nun vermieden, wenn in der Schlacke beim Erkalten die kristallinische Sonderung ihrer Einzelbestandteile verhindert und die Schlacke vorwiegend als amorphes Glas zum Erstarren gebracht wird. Dieses kann beispielsweise durch schnelle Abkühlung, wie Wassergranulation, Luftgranulation oder Abkühlen an kalten Flächen, geschehen. Die so gekühlte Thomasschlacke zerfällt unter der Einw. gespannten Wasserdampfes zu einem völlig gleichmäßigen feinen Pulver, welches zu seiner Fertigstellung lediglich der Trennung von beigemengten Fremdkörpern, beispielsweise durch Sieben, Luftseparation, elektromagnetische Scheidung oder dergl., bedarf.

KI. 18b. Nr. 159355 vom 6/9. 1902. [1/4. 1905].

Benjamin Talbot, Harrogate b. Leeds, u. Paul Gredt, Luxemburg, Verfahren zum Erblasen von Stahl und Fluseisen in der Birne. Dieses Verf. stellt eine Übertragung des sogenannten "Talbot-Prozesses" (brit. Pat. 3810/98) auf das in der Birne vor sich gehende Bessemerverfahren dar und besteht im Wesentlichen darin, dass die Birne nach Beendigung des Blasens nicht vollständig entleert wird, sondern dass ein Teil des Metalls u. der zweckmäsig an Eisenoxyden anzureichernden Schlacke darin belassen u. eine neue Menge fl. Roheisens, unmittelbar vom Roheisenmischer, Hochofen oder Kupolofen kommend, in dieses Bad gegossen wird, worauf dann das Fertigblasen in üblicher Weise erfolgt. Es findet dann sofort die Rk. zwischen den in dem zugesetzten Roheisen enthaltenen Metalloiden und der in der Birne zurückgelassenen Schlacke statt, infolge dessen das Silicium und ein Teil des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs entfernt wird, ohne daß hierbei eine aktive Oxydation durch das Gebläse eintritt. Bei Verarbeitung von siliciumreichem phosphorhaltigem Roheisen wird zweckmäfig die erste, mehr oder weniger saure Schlake abgegossen. Das neue Verf. macht es möglich, ein Roheisen in der Birne auf Stahl zu verarbeiten, dass einerseits zu viel Phosphor enthält, um nach dem üblichen sauren u. andererseits zu wenig Phosphor enthält, um nach dem üblichen basischen Verf. verarbeitet zu werden.

Kl. 18t. Nr. 170231 vom 14/11. 1903. [1/5. 1906]. (Zus.-Pat. zu Nr. 159355 vom 6/9. 1902; vgl. vorstehend.)

Benjamin Talbot, Harrogate b. Leeds, u. Paul Gredt, Luxemburg, Verfahren zum Erblasen von Stahl und Fluseisen in der Birne. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das dem in der Birne verbleibenden Bade zuzusetzende Roheisen einer Vorbehandlung mit phosphorhaltigem Material (Schlacken) zwecks Anreicherung mit Phosphor zu unterwerfen.

Kl. 22a. Nr. 170819 vom 24/5. 1903. [16/5. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe. Die Acetyldiaminophenolcarbonsäure, OH: COOH: NHCOCH₃: NH₂ = 1:2:4:6, welche man durch Nitrierung und Reduktion der acetylierten p-Aminosalicylsäure erhält, läßt sich in eine Diazoverb. überführen, die mit den Naphtolen, Dioxynaphtalinen, Aminonaphtolen und deren Sulfosäuren sehr wertvolle beizenfärbende Azofarbstoffe liefert. Diese unterscheiden sich von den entsprechenden Farbstoffen der o-Aminosalicylsäure CH: COOH: NH₂ = 1:2:6 durch ihre wesentlich blauere Nuancen, ihre vollkommene Egalisierungsfähigkeit u. vorzüglich Lichtechtheit.

Kl. 22a. Nr. 171667 vom 12/1, 1904, [25/5, 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. Die Diazoverbb. der 1:2-Aminonaphtol-3:6-disulfosäure und der 1:2-Aminonaphtol-4:6-disulfosäure lassen sich mit den Dioxynaphtalinen (2:6) u. (2:7) zu wertvollen Monazofarbstoffen für Wolle kuppeln, die in bläulichroten bis violetten Tönen auf Wolle aufziehen und durch Nachbehandlung mittels Chromsalzen auf der Faser in licht-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen übergehen. Gegenüber den negativen Resultaten von Otto N. Witt bei der Diazotierung der 1:2-Aminonaphtolsulfosäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3475; C. 1889. I. 256) war ihre Verwendbarkeit zur Darst. von Azofarbstoffen nicht vorherzusehen.

Kl. 22 s. Nr. 171904 vom 17/1. 1905. [6/6. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Wolle. Kombiniert man diazotierte 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure mit β -Naphtol, so erhält man bekanntlich (vgl. Pat. 143 892; C. 1903. II. 610) einen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade violett anfärbt und durch Chromieren in Schwarz übergeführt wird. Bei Verwendung von β -Oxynaphtoesäure, F. 216° an Stelle von β -Naphtol zum Aufbau eines analogen Farbstoffes mußte daher eine ähnliche Nuance und Vermehrung des Beizencharakters erwartet werden. Merkwürdigerweise wirkt die Carboxylgruppe aber ung ünstig auf die Beizfähigkeit; der Farbstoff wird beim Chromieren geschwächt. Ganz eigenartig ist jedoch der Einfluß der Carboxylgruppe auf die direkt erhaltene Nuance des neuen Farbstoffs: Statt eines Violett erhält man auf Wolle schon in 2° 0 ig. Ausfärbung ein Indigoblau, das wegen seiner grünstichigen Nuance und des lebhaften Überscheines von besonderem technischen Werte ist.

Kl. 22a. Nr. 172168 vom 8/5. 1904. [14/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. Einen Monoazofarbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt und außerdem durch ein gutes Egalisierungsvermögen ausgezeichnet ist, wird nun erhalten wenn man die Diazoverbb. des Nitroacet-p-phenylendiamins, $\mathrm{NH_2:NO_2:NH\cdot CO\cdot CH_3} = 1:2:4$, mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure kuppelt und die Acetylgruppe abspaltet. Diese Eigen-

schaften waren nicht zu erwarten, da bekanntlich einerseits das nicht nitrierte Acetyl-p phenylendiamin beim Kuppeln mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe ein Violett liefert (Pat. 73 321) und andererseits aus der Pat. 80 851 für das der hier verwendeten Nitroverb. in seiner Konstitution nahestehende m-Nitro p-phenetidin bekannt war, daß es beim Kuppeln mit der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure nicht etwa ein Schwarz, sondern ein Violettrot liefert. — Gleich wertvolle Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man das Nitroacet-p-phenylendiamin statt mit der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure mit anderen Dioxynaphtalindisulfosäuren oder mit Aminonaphtoldisulfosäuren kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 172319 vom 26/2, 1904, [31/5, 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. Zur Darst. von Azofarbstoffen aus Imidazolderivaten haben bislang nur die Amino ben zimidazole Verwendung gefunden, die diazotiert und mit Naphtolen oder Aminen vereinigt wurden. Die erhaltenen Prodd. haben eine technische Bedeutung nicht erlangt. Das Imidazol (Glyoxalin) selbst bildet mit Diazoverbb. nur unbeständige u. technisch wertlose Diazoaminoverbb. Dagegen

R-C N C₁₀H₄ C₁₀H₄ C₁₀H₄ werden nun aus den Oxynaphtimidazolen von der nebenstehenden Formel, in der R u. R₁ Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches

Radikal bedeutet, durch Kombination mit Diazoverbb. wertvolle Farbstoffe erhalten, die sich durch ihre klaren gelbroten bis blauroten Nuancen und ihre Echtheit gegen SS., Alkalien und Licht auszeichnen. Diese Oxynaphtimidazole können in üblicher Weise erhalten werden durch Einw. von Aldehyden oder äquimolekularen Mischungen von Aldehyden und Ketonen, von Säureanhydriden oder -chloriden auf die 1,2-Naphtylendiamin-5-oxy-7-sulfosäure. Bei Verwendung der Säureanhydride und -chloride werden die zunächst gebildeten Acidylverbb. mit SS. erhitzt, wobei Ringschließung eintritt.

So wird die μ -Methyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure aus der 1,2-Diamino-5-oxynaphtalin-7-sulfosäure (erhalten aus dem durch Kuppeln in salzsaurer Lsg. gebildeten Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure) und Essigsäureanhydrid erhalten. Verwendet man anstatt Essigsäureanhydrid Benzoylchlorid, so erhält man die μ -Phenyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, die im allgemeinen etwas blauere Farbstoffe liefert. Verwendet man an Stelle des Essigsäureanhydrids m-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man in gleicher Weise die μ -m-Nitrophenyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure. Diese läßt sich durch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, oder durch Eintragen in ein kochendes Gemisch von Eisenpulver, W. u. etwas S. glatt zur Aminoverb. reduzieren, die sich in derselben Weise wie die Nitroverb. zu Monoazofarbstoffen kombinieren läßt. Verwendet man an Stelle des Essigsäureanhydrids Phtalsäureanhydrid, so erhält man die μ -Carboxylphenyl-1-2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, die sich in gleicher Weise kuppeln läßt.

Kl. 22a. Nr. 172 457 vom 19/11. 1905. [25/6. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs. Diazophenol und dessen Derivate müssen bekanntlich mit Naphtolsulfosäuren in sodaalkalischer, meist sogar stark ätzalkalischer Lsg. gekuppelt werden, wenn eine genügende Farbstoffausbeute erhalten werden soll. Dagegen läßt sich nun die Diazoverb. aus p-Chlor-o-aminophenol mit 1:8-Dioxynaphtalin-3:6-disulfosäure nicht nur sehr glatt in essigsaurer Lsg. kombinieren, sondern es wird hierbei eine wesentlich bessere Ausbeute an Farbstoff erhalten als bei Kombination in ätzalkal. Lsg. Besonders

bemerkenswert ist, dass Kuppelung in sodaalkal. Lsg. eine ganz ungenügende Farbstoffausbeute liesert. Der durch essigsaure Kombination erhaltene Farbstoff ist identisch mit demjenigen des Pat. 168 610 (vgl. C. 1906. I. 1125) und besitzt die gleich guten Echtheitseigenschaften.

Kl. 22b. Nr. 171684 vom 23/2. 1905. [31/5. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffs der Triphenylmethanreihe. Ein wertvoller, Wolle in saurem Bade blau färbender Farbstoff wird erhalten, wenn man die aus Pat. 156156 (vgl. C. 1904. II. 1674) bekannte Aminophenyläthersulfosäure (O.C.H.: NH.: SO.H. = 3:4:6) mit Tetraäthyldiaminobenzhydrol kondensiert, in das erhaltene Kondensationsprod. (kleine, glänzende Blättchen) eine weitere Sulfogruppe einführt, nunmehr die Aminogruppe durch Wasserstoff (durch Zersetzen der Diazoverb. durch A. und Kupferoxydul) ersetzt und den so erhaltenen Leukokörper zum Farbstoff oxydiert. Derselbe stellt nach dem Trocknen eine kupferglänzende M. dar und ist in W. u. A. mit grünblauer Farbe II. In der wss. Farbstofflsg. bewirken Mineralsäuren zunächst einen Umschlag nach Grün, bei weiterem Säurezusatz wird die Lsg. gelb. Natronlauge ruft in der wss. Farbstofflsg. in der Kälte keine Veränderung hervor, jedoch schlägt beim Kochen die Farbe nach Violett um unter Zers. des Farbstoffs. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schwach gelber Farbe auf: auf Zusatz weniger Tropfen W. wird die Lsg, zunächst intensiv gelb gefärbt, bei weiterer Verdünnung schlägt ihre Farbe nach Gelbgrün um. Gegenüber den analogen Prodd. aus Tetraalkyldiaminobenzhydrolen und den Sulfosäuren primärer aromatischer Amine zieht der neue Farbstoff auf Wolle besser und erschöpft die Färbeflotte vollständiger. Er färbt Wolle in saurem Bade in rein grünblauen Tönen an: er ist alkaliecht und besitzt ein ausgezeichnetes Egalisierungsvermögen. Anstatt, wie angegeben, das Kondensationsprod. zuerst zu sulfurieren und alsdann die Aminogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, kann auch die Reihenfolge dieser Operationen umgekehrt und zunächst die Aminogruppe eliminiert u. dann erst die zweite Sulfogruppe eingeführt werden.

Kl. 22b. Nr. 172464 vom 1/3. 1903. [28/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. Nach Analogie des Verf. des Pat. 94396 (vgl. C. 98. I. 543) gelingt nun die Darst. grüner bis blauer Farbstoffe der Anthracenreihe, wenn man solche α-Polyaminoanthrachinone, die mindestens zwei Aminogruppen in 1,4-Stellung enthalten, mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Ggw. von essigsaurem Zinnoxydul mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels u. unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt.

Kl. 22b. Nr. 172575 vom 12/2. 1905. [25/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe. Behandelt man Dinitroanthrarufindisulfosäure in alkal. Lsg. mit Schwefelalkalien, z. B. Schwefelnatrium, so erhält man, analog wie bei den Nitroanthrachinonen, durch Reduktion glatt Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B; vgl. Pat. 96364; C. 98. I. 1256). Behandelt man aber die erwähnte Nitrosulfosäure in neutraler Lsg. mit Schwefelalkalien, so entsteht neben dem normalen Reduktionsprod. ein neuer Körper von bemerkenswerten Eigenschaften. In überwiegender Menge oder fast ausschließlich entsteht die neue Verb. aber, wenn man die erwähnte Nitrosulfosäure statt mit Schwefelalkalien mit Sulfhydraten behandelt. Das neue Prod. ist von

X. 2.

dem durch normale Reduktion erhältlichen Farbstoff scharf verschieden. Es färbt beispielsweise ungebeizte Wolle in saurem Bade in sehr reinen blaugrünen Nuancen an, welche namentlich auch bei künstlichem Lichte sehr rein erscheinen, während die Diaminoanthrarufindisulfosäure blaue Nuancen mit rötlichem Stich liefert. Über die Natur des neuen Prod. liegen bestimmte Angaben nicht vor. Es ist jedoch festgestellt worden, dass es sich nicht etwa um ein partielles Reduktionsprod. der Dinitrodisulfosäure (wie z. B. Hydroxylamin- oder Nitroaminoderivat) handelt, da es bis jetzt nicht gelungen ist, das neue Prod. durch weitere Reduktion in Alizarinsaphirol B überzuführen. Auch das Verf. nach Pat. 119228 (vgl. C. 1901. I. 807) führt nicht zu den gleichen Prodd., da nach diesem durch Anwendung eines Überschusses an Schwefelalkalien eine normale Reduktion der Dinitrodisulfosäure nebst Abspaltung einer Sulfogruppe stattfindet.

Kl. 22b. Nr. 172609 vom 26/3. 1904. [14/6. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Neue Anthracenfarbstoffe werden erhalten, wenn man die Kondensationsprodd, aus Aminoanthrachinonen u. Glycerin nach Pat. 171939 (vgl. S. 573) der Alkalischmelze unterwirft. Der aus dem Kondensationsprodukt aus B-Aminoanthrachinon und Glycerin danach erhaltene Farbstoff ist unl. in W., löst sich in rohem Zustand in konz. Schwefelsäure schmutzig olive mit gelbgrüner Fluoreszenz, während er sich, aus Nitrobenzol kristallisiert, mit blauer Farbe ohne Fluoreszenz löst. In Natronlauge ist der Farbstoff unl.; mit alkal. Hydrosulfitlsg. gibt er beim Erwärmen eine blau gefärbte Küpe, welche die vegetabilische Faser rein blau anfärbt; beim Auswaschen geht die Farbe langsam in Violett über. Die so erzielten Färbungen zeigen eine hervorragende Licht-Chlor- und Seifenechtheit. An Stelle des bei seiner Herst. verwendeten geschm. Kalihydrats können auch andere kaustische Alkalien oder Gemenge von solchen mit und ohne Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel verwendet werden. Besonders glatt u. schon bei niedrigerer Temperatur verläuft die Rk. unter Anwendung sehr konz. alkoh. Kalis. Der gleiche Farbstoff wird aus dem Kondensationsprodukt von β-Aminoanthrachinonsulfosäure und Glycerin erhalten, indem bei der Kalischmelze die Sulfogruppe abgespalten wird. Ganz analoge Farbstoffe erhält man, wenn man die Kondensationsprodukte aus 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinon und Glycerin der Kalischmelze unterwirft. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind in rohem Zustand schwarzbraune Pulver, die sich in konz. Schwefelsäure olive lösen mit schwach braungrüner Fluoreszenz. Sie sind in W., A., Eg. u. s. w. unl., in sd. Nitrobenzol l. mit blaugrüner Farbe; die Lsg. zeigt eine prachtvoll braunrote Fluoreszenz. Aus Nitrobenzol erhält man sie in rotvioletten Flocken, die sich in konz. Schwefelsäure rein blaugrün auflösen.

> Kl. 22 b. Nr. 172688 vom 8/11. 1904. [29/6. 1906]. (Zus.-Pat. zu Nr. 155045 vom 15/4. 1903; vgl. C. 1904. II. 1270.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren. Die im Hauptpat. beschriebene Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinon- α -sulfosäure gelingt nun ebenfalls, wenn man statt des dort als Oxydationsmittel verwendeten hochprozentigen Oleums Oleum von geringerer Konzentration verwendet. Man erhält so zunächst Dioxyanthrachinon- α -sulfosäuren, und zwar Alizarin- und Chinizarin- α -sulfosäure, welche durch weitere Oxydation leicht in Purpurin- α -sulfosäure übergehen. Häufig tritt neben der Oxydation auch eine weitere Sulfierung der erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäuren ein, so daß man z. B. als Endprod. der Rk. eine Purpurin- α - β -disulfosäure erhält. Wendet man statt der Anthrachinon-

α-monosulfosäure Anthrachinon-α-disulfosäuren (1:5-, bezw. 1:8-Disulfosäure) an, so erhält man, indem eine Sulfogruppe abgespalten wird, die gleichen Prodd. Das vorliegende Verf. unterscheidet sich von dem des Pat. 154337 (vgl. C. 1904. II. 1080) dadurch, daß bei letzterem der Zusatz von Oxydationsmitteln nötig ist, während bei vorliegendem die Oxydation lediglich durch die rauchende Schwefelsäure bewirkt wird. Das neue Verf. besteht im allgemeinen darin, dass man Anthrachinon-a-sulfosauren mit rauchender Schwefelsaure, die weniger als 45% SO, enthält, mit oder ohne Zusatz von Borsäure erwärmt und die Oxydation unterbricht, wenn die gewünschte Oxydationsstufe erreicht ist. Setzt man der Oxydationsschmelze geringe Mengen Quecksilber, bezw. Quecksilberverbb. zu, welche lediglich als Kontaktsubstanzen dienen, so wird in manchen Fällen der Oxydationsvorgang wesentlich beschleunigt. Selbstverständlich kann man statt der Anthrachinon-α-sulfosäure auch die α-Oxyanthrachinon-α-sulfosäuren (1:5- und 1:8-Oxyanthrachinonsulfosäure), wie man sie beispielsweise durch partielles Verschmelzen der entsprechenden Disulfosäuren erhält, verwenden; man erzielt dabei dieselben Resultate wie bei Anwendung der nicht hydroxylierten Anthrachinona-sulfosäure. Auch kann man die Darst, der Anthrachinon-asulfosäuren mit der Oxydation derselben in eine Operation vereinigen, indem man Anthrachinon nach den Patenten 149801, bezw. 157123 (vgl. C. 1904. I. 1043 u. 1905. I. 57) sulfiert und das Erhitzen der Sulfierungsschmelze so lange fortsetzt, bis die Hydroxylierung eingetreten ist. Die Eigenschaften der so erhaltenen, in der Patentschrift beschriebenen Di-, bezw. Trioxyanthrachinonsulfosäuren (Chinizarin-α sulfosäure, Chinizarin-α, β-disulfosäure, Alizarin-5-sulfosäure, Alizarin-3.5-disulfosäure u. Purpurin-3.8-disulfosäure) sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Kl. 22b. Nr. 172733 vom 22/11. 1904. [28/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. Nach Pat. 158474 (Zus.-Pat. zu Nr. 158287; vgl. C. 1905. I. 843) erhält man durch Einw. von Metallsalzen auf 1,3-Dibron-2-aminoanthrachinon blaue Baumwollfarbstoffe. Wird nun die genannte Operation bei Ggw. von stark basischen Agenzien, z. B. Ätznatron, Ätzkali, Natriumamid etc., ausgeführt, so gelangt man nicht zu blauen Farbstoffen, sondern zu einem Prod., das wahrscheinlich der Flavanthrenreihe angehört und dadurch charakterisiert ist, daß es ebenso wie das Flavanthren eine blaue Küpe liefert, aus welcher ungebeizte Baumwolle in braungelben Tönen angefärbt wird. Aus 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon erhält man ein analoges Prod.

Kl. 22c. Nr. 171459 vom 25/1. 1905. [31/5. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel und Hüningen, Verfahren zur Darstellung von grün bis blau fürbenden Farbstoffen der Gallocyaninreihe. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, dass die durch Einw. von Formaldehyd auf Gallocyaninfarbstoffe nach Pat. 167805 (vgl. C. 1906. I. 1202) erhaltenen Farbstoffe, bezw. die durch Behandlung deselben mit W. (event. in Ggw. von SS. bei 100-200°) entstehenden Prodd., bei der Behandlung mit sauren, neutralen oder alkal. Reduktionsmitteln in neue Farbstoffe übergehen, welche vor den als Ausgangsmaterial dienenden den Vorzug haben, das sie lösl. sind, ein größeres Egalisierungsvermögen besitzen und in blaueren und lebhafteren Nuancen färben, während die bisher bekannten Leukogallocyanine (vergl. z. B. die Patt. 104625, 105736, 108550 etc. C. 99. II. 1007; 1900. I. 382 u. 1184) sämtlich grüner sind als die Gallocyanine, von welchen sie abgeleitet sind. Es wirken demnach die Reduktionsmittel hier im umgekehrten Sinne als bei den gewöhnlichen

Gallocyaninen. Alle Reduktionsmittel können mit mehr oder weniger Vorteil angewendet werden, wie z. B. Zinnchlorür, Zink, Aluminium, Hydrosulfite und ihre Aldehydverbb., Sulfide der Alkalimetalle. Schwefelwasserstoff, Titanchlorür, Glucose, schweflige S. etc. Die so erhaltenen Farbstoffe stellen sich in Salzform als graue, bezw. gelbe Pulver dar, die sich in W. mit bräunlichgelber Farbe u. in konz. Schwefelsäure mit mehr oder weniger blauer, rötlichgelber, dichroitischer Farben lösen. Durch Zusatz von Alkalien oder Alkalisalzen zur wss. Lsg. der Farbstoffe wird die Farbbase in Form von grünlichgelben Flocken ausgefällt; nach Zusatz von Ätzalkalien zu dieser wss. Lsg. oxydiert sich dieselbe an der Luft. Bei Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, zur schwefelsauren Lsg. der Farbstoffe schlägt die Farbe in intensiv grünblau um. Diese Leukofarbstoffe färben Wolle in saurem Bade sowie die chromierten Fasern. Die Darst, dieser Leukoverbb, kann selbstverständlich mit der Darst, der Formaldehyd-Gallocyaninfarbstoffe vereinigt werden. Man kann z. B. Formaldehyd auf einen Gallocyaninfarbstoff in Ggw. von SS. einwirken lassen, um den Formaldehyd-Gallocyaninfarbstoff zu bilden, hierauf dem Reaktionsgemisch noch W. und Zinkpulver zusetzen, so dass man die neuen Leukoverbb, in einer Reihe aufeinanderfolgender Operationen erhält.

Kl. 22 d. Nr. 171118 vom 12/5. 1905. [19/5. 1906]. (Zus.-Pat. zu Nr. 166865 vom 13/12. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 166981; C. 1906. I. 724.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes. Wesentlich den gleichen Farbstoff wie nach dem Hauptpatent, welcher durch gute Waschechtheit ausgezeichnete, klare, gelbe Färbungen liefert, erhält man nun, wenn man eine Mischung von Acet-m-toludin—an Stelle des in dem Hauptpat. verwendeten p-Toluidinderivates—, Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt.

Kl. 22 d. Nr. 171177 vom 15/3. 1905. [19/5. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violettrötlicher Schwefelfarbstoffe. Wesentlich bessere Resultate als beim Kupfern der nach Pat. 126175 (vgl. C. 1901. II. 1107) in der Oxyazinpolysulfidschmelze erhaltenen Schwefelfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Einw. des Kupfers gleich bei der Schwefelung selbst (Kupferschwefelschmelze) eintreten lässt; die so aus den hydroxylierten Azinen oder deren Alkyl- oder Arylderivaten erhaltenen Farbstoffe färben vor allem mit viel röterer Nuance als die ohne diesen Zusatz hergestellten Farbstoffe u. zeigen dabei meist auch eine größere Klarheit u. besonders eine wesentlich größere Lichtechtheit. Auch die nachträgliche Behandlung mit Kupfersalzen auf der Faser führt zu völlig anderen Resultaten. Die Kupferwrkg, kann wie durch Zusatz von Kupferverbb, u. metallischem Kupfer auch dadurch hervorgebracht werden, dass man Kupfergefässe benutzt: doch ist dies weniger vorteilhaft, da die Kupferaufnahme aus den Gefässwandungen zu unregelmäßig ist. Selbstverständlich kann man bei dieser Kupferschwefelung die üblichen Lösungsmittel, z. B Glycerin, anwenden, so z. B. besonders im Falle der chinoid-konstituierten, alkaliunlösl. Oxyderivate der Azine. Die Patentschrift beschreibt Schwefelfarbstoffe aus Aminooxyphenazinen, Phenosafranolen, Phenosafraninonen,

Kl. 22d. Nr. 171871 vom 25/5. 1904. [6/6. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe. Als Ausgangsmaterial dient das Reaktionsprod, welches man durch Einw. von 2 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. m-Toluylen-

diamin in sd. alkoh. Lsg. erhält. Dieses Prod. scheidet sich schon während der Einw. als harzige bräunliche M. ab, welche beim Erkalten der Reaktionslsg. kristallinisch erstarrt; seine Konstitution konnte noch nicht festgestellt werden, doch beweist die Unlöslichkeit in A. u. in Salzsäure, daß das Prod. verschieden ist von dem m-Toluylendiaminthioharnstoff, sowie dem Körper, welcher von Lussy durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluylendiamin in k., alkoh. Lsg. erhalten wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 293) und ebenfalls verschieden von dem in der franz. Patentschrift 326 113 beschriebenen Einwirkungsprod. von ½ Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. Toluylendiamin. Das neue Prod. ist ferner im Bzl. unl., nahezu unl. in Eg., etwas 1. Aceton; in konz. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit gelblichbrauner Farbe auf und beim Verdünnen der Lsg. mit W. entsteht ein flockiger, orangefarbener Nd. Die Herst. des Schwefelfarbstoffs aus dem neuen Ausgangsprod. geschieht durch Verschmelzen mit Schwefel bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels.

Kl. 22d. Nr. 172016 vom 27/10. 1903. [14/6. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Basel. Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe. Neue braune Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man alkulierte m-Aminophenolderivate mit aromatischen Aminen u. Phenolen bei Ggw. von Schwefel, bezw. Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt. Es tritt unter Schwefelwasserstoffentw, eine lebhafte Rk, ein, wobei je nach der Natur der angewendeten Komponenten gelbbraune bis rotbraune Farbstoffschmelzen entstehen. Diese l. sich in Schwefelalkalien und Alkalien leicht auf, und können direkt zum Färben von ungebeizter Baumwolle Verwendung finden, oder es werden die Farbstoffe aus den filtrierten Farbstofflsgg, in der üblichen Weise durch Einblasen von Luft, Zusatz von SS., Salmiak oder Kochsalz in fester Form abgeschieden. Die Färbungen auf ungebeizter Baumwolle aus schwefelalkal. Salzbade zeigen eine bemerkenswerte Echtheit, welche durch Nachbehandlung mit Metallsalzen, wie Chromkali und Kupfersalzen, noch erhöht werden kann. In erster Reihe kommt das Dimethyl-m-aminophenol u. dessen Substitutionsprodd. (Dimenthylaminophenolcarbonsäure, Chlor- u. Thioderivate), sowie seine Homologen und Analogen in Frage. So liefert das erstere einen gelbbraunen Farbstoff, Diäthyl-m-aminophenol Rotbraun, Monomethyl., bezw. -äthyl-m-aminophenol Rotbraun, Benzulmethyl- und Benzuläthylm-aminophenol Rotbraun, Methylen-, Äthylen- u. Benzuliden-m-aminophenol rötliches Braun, Methul- und Äthul-m-aminokresol rötliches Braun. An Stelle der einfachen Alkyl-m-aminophenole lassen sich auch deren Substitutionsprodd., wie Carbonsäuren sogenannte Glycinderivate. Äther, Ester, Aminoderivate etc., sowie die durch Kondensation mit Aldehyden in saurer Lsg. erhältlichen Methanderivate verwenden. -Verwendbare Amine und Phenole führt die Patentschrift in reicher Zahl auf.

Kl. 22 d. Nr. 172 079 vom 24/8, 1905. [14/6, 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen. Blaue Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man p'-Methyl- oder Äthylamino-m'-chlor-p-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. Die Darst. dieser Diphenylaminderivate geschieht durch Reduktion der aus o-Chlormonomethylamin oder o-Chlormonoäthylamin u. p-Aminophenol erhaltenen Indophenole; das in grauweißen Nadeln kristallisierende p-Oxyp'-methylamino-m'-chlordiphenylamin schmilzt bei 105°, die äthylierte Base bei 115°. Ihre alkal. Lsgg. färben sich an der Luft schnell blau. Selbstverständlich können an Stelle der Basen auch die Indophenole selbst der Schwefelschmelze unterworfen werden.

Kl. 22e. Nr. 172118 vom 29/7, 1905, [15/6, 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe. Während durch Einw. von Alkalien auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge der Halogenalkylate von Chinaldin- u. Chinolinbasen bekanntlich rote Farbstoffe, welche als photographische Sensibilisatoren in der Praxis verwendet werden, entstehen, werden nun prächtig blaue Farbstoffe erhalten, wenn man diese Einw. in Ggw. von Formaldehud oder von formaldehydgebenden Substanzen, z. B. Anhudroformaldehud, Methulal. Athulal. vorsichgehen läßt. Man kann hierbei sowohl in alkoh. als auch in wss. Lsg. arbeiten; aber auch andere Lösungsmittel, z. B. Pyridin, können zur Anwendung gelangen. Die danach erhaltenen Farbstoffe sind die halogenwasserstoffsauren Salze der zugehörigen Farbbasen; durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen kann man aus ihnen die Salze anderer SS. darstellen, so z. B. mit Silbernitrat die ll. Nitrate. Die neuen Farbstoffe sind wegen ihrer außerordentlichen Lichtunbeständigkeit für koloristische Zwecke nicht verwendbar, dagegen verleihen sie den Halogensilberemulsionen den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen rotes Licht. Die Patentschrift beschreibt die Darst, der Farbstoffe aus 1. Chinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat in alkoh. Lsg. 2. Chinolinchlormethylat und m- oder p-Toluchinaldinjodäthylat in wss. Lsg. und 3. aus Chinaldinjodäthylat in Pyridinlsg.; der erstere kristallisiert in prächtigen, grünmetallglänzenden Kristallen, die in A., Holzgeist u. Pyridin mit tiefblauer Farbe, in W. wl. sind; die Farbe der wss. Lsg. ist bedeutend rotstichiger als die der alkoh. Lsg. Die wss. u. alkoh. Lsgg. werden durch Kohlensäure nicht entfarbt, Essigsäure bewirkt erst in großem Überschusse Entfärbung; selbst verd, Mineralsäuren müssen in erheblicher Menge hinzugefügt werden, um die Lagg. zu entfärben. Der Farbstoff zu 2. bildet metallglänzende Krusten, die aus A. oder Holzgeist umkristallisiert werden; in A. u. weniger in W. l. mit grünblauer Farbe; die sonstigen Eigenschaften sind wie die des vorigen Farbstoffs. Der Farbstoff zu 3. bildet metallglänzende Kristalle, die aus A. oder Holzgeist umkristallisiert werden; die Lsg. in A. ist blau; die sonstigen Eigenschaften sind wie die des Farbstoffes zu 1.

Kl. 22f. Nr. 169376 vom 14/9, 1902, [13/6, 1906].

Union lead & oil company, New-York, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweis. Es ist bereits bekannt, Bleiweis dadurch zu erzeugen, dass man Bleifasern, welche durch Auspressen von geschmolzenem Blei aus feinen Öffnungen entstehen und welche zum größten Teil, bezw. an ihrer Oberfläche durch Behandlung mit Essigsäure und Luft in essigsaures Blei übergeführt sind, in Ätzkammern mit Kohlensäure und Wasserdampf behandelt. Um hierbei ein Zusammenballen der Bleifasern und dadurch bedingtes schlechtes Einwirken der Ätzmittel zu verhindern, werden nun die Bleifasern auf einem aus einem endlosen Band bestehenden, mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich bewegenden Träger unmittelbar nach ihrer Erzeugung und nach Passierung eines Essigsäurebades der Ätzkammer zugeführt, so dass die lose aufeinander geschichteten Bleifasern in ihrer lockeren Lage erhalten und alle Stellen derselben der Wrkg, der ätzenden Gase gleichmäßig ausgesetzt werden. In der die Ätzgase enthaltenden Kammer sind fortlaufend sich bewegende Förderbänder vorgesehen, welche die Bleifasern von dem endlosen Träger empfangen und so angeordnet sind, dass die Bleifasern von einem Förderband auf das andere gleiten, wodurch die Bleimassen in geeigneten Zwischenräumen gewendet werden. Die Bewegung des endlosen Trägers und der Förderbänder ist dabei so geregelt, dass die Bleifasern der Ätzkammer periodisch in bestimmten Mengen zugeführt werden, so dass die in die Kammer eingeführten Bleimassen in den Zwischenräumen in Ruhe verbleiben, während eine Vorrichtung vorgesehen ist, wodurch das in der Kammer befindliche Blei während der Zers. ohne Störung der Fasern durch angesäuertes W. genetzt und feucht gehalten wird. Das mit Bleiweiß bedeckte Blei gelangt dann in eine Waschtrommel, welche es vom Bleiweiß trennt und zu weiterer Verarbeitung fortführt, während das Bleiweiß durch die Maschen der Trommel hindurchfällt und zu einer Trockenvorrichtung gepumpt wird.

Kl. 22 f. Nr. 170 478 vom 27/5. 1905. [7/5. 1906]. (Zus.-Pat. zu Nr. 163455 vom 29/12. 1904; vgl. C. 1905. II. 1565.)

Rudolf Alberti, Goslar a. H., Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlicht wei/sbleibenden Lithoponen. Das gemäß dem Hauptpat. angewendete Bariumsuperoxyd läßt sich nun auch durch Wasserstoffsuperoxyd oder die Superoxyde der Alkalien und der anderen alkalischen Erden ersetzen. Auch hierdurch wird diejenige Verb., welche sich bei der üblichen Herstellungsweise der Lithopone in geringen Mengen bildet und das Schwarzwerden derselben im Sonnenlichte hervorruft, in eine höhere Oxydationsstufe, die gegen Sonnenlicht indifferent ist, übergeführt. Außerdem enthält nun das fertige Prod. weder Bariumoxyd noch kohlensauren Baryt, ist also frei von jeden schädlichen Beimengungen. Die Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes erfolgt in den Waschbottichen nach Auswaschung der nach den gewöhnlichen Verff. hergestellten Lithopone bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Zusatz von kohlensaurem Natron, da die Zers. und Einw. nur in alkal. Lsg. vor sich geht. Die Behandlung muß so lange fortgesetzt werden, bis eine entnommene Probe der Lithopone sich im Sonnenlichte nicht mehr schwärzt.

Bibliographie.

- Böttger, R., Beiträge zur Geschichte und Methode des chemischen Unterrichts in der Volksschule. Leipzig 1906. gr. 8. VI und 78 SS. Mark 1,40.
- Briggs, W., and Stewart, R. W., Chemical Analysis, qualitative and quantitative. 5. impression (4. edition), revised and enlarged by H. W. Bausor. London 1906. 8. 212 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.
- Candlot, E., Ciments et Chaux hydrauliques. Fabrication, propriété, emploi.
 3. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. av. 24 tableaux, 2 planches et
 144 figures. toile. Mark 14.
- Donath, B., Die Grundlagen der Farbenphotographie. Braunschweig 1906. 8. VIII u. 160 SS. mit 1 farbigen Tafel und 35 Abbildungen. Mark 5.
- Ehrenfeld, R., Grundriss einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik, zugleich eine Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie. Heidelberg 1906. 8. Mark 8.
- Fritsch, J., Fabrication de la Fécule et de l'Amidon d'après les procédés les plus récents. 2. édition, entièrement refondue et augmentée. Paris 1906. 8. 392 pg. av. 1 planche et 104 gravures. Mark 6,50.
- Geitz, A., Pyrogene Reaktionen in der Hochspannungsflamme. München 1905. 8. 63 SS. mit 2 Tafeln.
- Granger, A., La Céramique industrielle. Chimie, technologie. Paris 1905. 8. X et 644 pg. av. 179 figures. toile. Mark 14.
- Haussner, A., Vorlesungen über mechanische Technologie der Faserstoffe, Spinnerei, Weberei, Papierfabrikation. Teil I. Wien 1906. gr. 8. 244 SS. mit 7 Tafeln und Figuren. Mark 7.

- Hopkins, N. M., Experimental Electrochemistry. London 1906. 8. 298 SS. with 130 illustrations, cloth. Mark 12.30.
- Jahrbuch der Österreichischen Chemischen Industrie (chemische Industrie, Gummi, Gaswerke, Petroleum, Kerzen u. Seifen). Herausgegeben von R. Hanel. Jahrgang 1906. Wien 1906. 8. 118 SS. kart. Mark 3,30.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 5. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 913—1152. Mark 10.
- Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1905. Jahrgang 51 (Neue Folge. Jahrg. 36). Bearbeitet von F. Fischer. Abteil. I: Unorganischer Teil. Leipzig 1906. gr. 8. XXVIII u. 640 SS. mit 284 Figuren. Mark 14.
- Lahousse, E., Cours élémentaire de Chimie Physiologique. Paris 1906. 8. av. figures. Mark 4.
- Lehne, A., Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe u. ihre Anwendung in Färberei u. Zeugdruck. Ergänzungsband II. Lieferung 3. Berlin 1906. Lex. 8. SS. III, 33—48 u. (Gesamtregister) IX SS. mit 85 Mustern. Mark 6.

Ergänzungsband II, jetzt vollständig, 60 SS. mit 246 Mustern. Mark 18.—Hauptwerk u. Ergänzungsband I. 1894—1899. 110 u. 64 SS. mit 772 Mustern. Mark 57.

- Mc Crudden, F. H., Uric Acid. Chemistry, Physiology and Pathology of Uric Acid and the physiologically important Purin Bodies. New-York 1906. 8. 318 pg. Mark 12,50.
- Mann, G., Chemistry of the Proteids. Based on O. COHNHEIMS "Chemie der Eiweißkörper". London 1906. 8. 624 pg. cloth. Mark 15,50.
- Nietzki, R., Chemie der organischen Farbstoffe. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1906. 8. XIV u. 362 SS. Leinenband. Mark 8.
- Parnicke, A., L'appareillage mécanique des Industries Chimiques. Adaptation Française de l'ouvrage: "Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik" par E. Campagne. Paris 1906. gr. in-8. 356 pg. av. 298 figures. Mark 10,50.
- Peters, T., Salmon, M., u. Meyer, O., Chemische Experimente. Handreichung für Lehrer und Seminaristen, zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung. 2., erweiterte Auflage. Halle 1906. 8. mit 24 Figuren. Gebunden. Mark 3.
- Pockels, F., Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906. gr. 8. X u. 519 SS. mit 6 Tafeln in-4. und 168 Figuren. Leinenband. Mark 16.
- Pozzi-Escot, E., Les Actualités Chimiques et Biologiques. Tomes 1—4. Paris 1906. 8.
 Tome 1: Phénomènes de réduction dans les organismes. 96 pg. Mark 1,50.
 Tome 2: Mécanique chimique. 112 pg. Mark 1,50. Tome 3: Toxines et venins et leurs anti-corps. 116 pg. Mark 1,50. Tome 4: Sérums immunisants. 108 pg. Mark 1,50.
- Rijst, J. J., Het Kokosvet. Bijdrage tot de kennis der Vetten en Vetzuren. Leiden 1905. 8. VIII und 290 pg. Mark 6.
- Sackur, O., Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie. Halle 1906.
 8. Mark 1.