

Apparate.

Heinrich Göckel, *Neuer Laboratoriumsausgufs*. Um Gegenstände von großer Länge oder großem Umfang, wie z. B. Flaschen von 12 l Inhalt, bequem unter der Wasserleitung reinigen zu können, hat Vf. ein Ausgufsbecken aus Steinzeug konstruiert, welches, in Tischhöhe montiert, einen bis auf den Fußboden reichenden kegelförmigen Unterteil besitzt, während der Oberteil innen 60×35 cm groß ist. In dem ersteren befinden sich in verschiedenen Höhen Nuten, auf welche Siebplatten gelegt werden können, während unten auf dem Abfußrohr ein aufgeschliffenes Ventil sitzt, durch welches der Wasserabfluß entweder ganz abgesperrt oder mittels eines Kettchens beliebig reguliert werden kann, so daß man große Gefäße wie Aräometercylinder auch im fließenden W. temperieren kann. Die ebenfalls aus Steinzeug bestehende hohe Rückwand, die den Arbeitstisch vor Nässe schützen soll, trägt einen kleinen Balkon zum Aufstellen der zum Reinigen benötigten Flaschen und Bürsten, sowie einen Haken zum Einhängen des Kettchens für das Regulierventil. Nebenhähne, Wasserstrahlgebläse etc. lassen sich bequem anbringen. — DEGM. 279 873. Braun oder auch weiß glasiert zu beziehen vom Vf., Berlin W. 9, Königsgrätzer Str. 19, oder von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, Akt.-Ges., Charlottenburg, Berliner Str. 22 b. (Chem.-Ztg. 30. 755 bis 756. 4/8. Berlin.) HAHN.

Dougal, *Proberöhrchen*. (Fig. 29.) Modifizierter Kolben, anwendbar zum Lösen von Metallen, Mineralien etc.; die Lsg. vollzieht sich ruhig, da die entwickelten Gase durch 2 Öffnungen entweichen können. — Zu beziehen von J. J. GRIFFIN and SONS, London. (The Analyst 31. 246. Juli.) BLOCH.

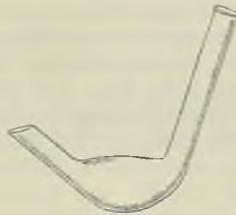


Fig. 29.

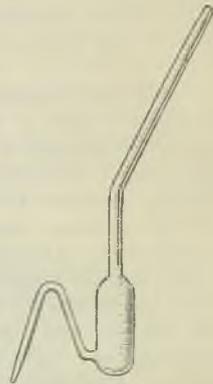


Fig. 30.

Struthers, *Siphonpipette* (Fig. 30). Die Pipette ist kompakt, bietet wenig Gefahr, daß Fl. in den Mund gelangt, macht es unnötig, zum Aufhalten des Stromes den Finger anzulegen. Die Regulierung geschieht durch einfaches Kippen der Pipette; das ausfließende Volumen ist immer das gleiche. — Zu beziehen von J. J. GRIFFIN and SONS, London (The Analyst 31. 247. Juli.) BLOCH.

H. C. Gore, *Hohe Vakua beim Scheiblerschen Exsikkator*. Die von BENEDICT u. MANNING (Amer. Chem. J. 27. 340; C. 1902. I. 1391) angegebene Ätherschwefel-X. 2.

säuremethode zur *Erzeugung hoher Vakua in Exsikkatoren* ist von den genannten Autoren hauptsächlich bei dem in Laboratorien wenig gebräuchlichen HEMPELSCHEN Exsikkator angewendet worden. Beim SCHEIBLERSCHEN Exsikkator, bei dem sich die Schwefelsäure nicht, wie beim HEMPELSCHEN im oberen Teile des Apparates, sondern am Boden befindet, wird die Methode in der folgenden Weise angewendet: Ein SCHEIBLERSCHER Exsikkator von 20 cm innerem Durchmesser wird mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen versehen, durch den ein mit gut schließendem Glashahn versehenes Glasrohr geführt ist, das umgebogen ist und im Inneren des Exsikkators am Deckel endet. Der Stopfen wird vor dem Gebrauch mit einem mit Chlf. befeuchteten Lappen gut gereinigt und dann mit einem Gemisch aus Vaseline u. Bienenwachs, in dem beim Schmelzen etwas Kautschuk gelöst worden ist, eingefettet. Der Glashahn wird ebenfalls mit diesem Gemisch eingefettet, während bei dem Schließ des Deckels ein Gemisch aus Vaseline und Bienenwachs verwendet wird. Der Exsikkator ist innen mit einem einfachen U-förmigen Manometer versehen und wird mit ca. 200 ccm konz. H_2SO_4 beschickt. Auf der H_2SO_4 schwimmt eine Petrischale von ca. 10 cm Durchmesser. Zwischen Exsikkator und Pumpe werden 2 Flaschen eingeschaltet, von denen die eine leer ist, während die andere mit etwas W. beschickt ist und zur Beobachtung des Gasaustrittes dient. In die Petrischale werden mittels eines langhalsigen Trichters 20—25 ccm Ä. gebracht. Dann wird evakuiert, bis keine Gasblasen mehr entweichen, und nun der Hahn geschlossen. Allmählich fällt dann der Druck und erreicht in kurzer Zeit ein Minimum von ca. 1 mm. Sehr schnell wird das Minimum erreicht, wenn man durch gelinde Bewegung dafür sorgt, daß immer neue Oberflächen der Schwefelsäure mit den Ätherdämpfen in Berührung kommen. Im letzteren Falle verdampft das W. so schnell, daß beim Trocknen wasserreicher Substanzen leicht Verluste durch Spratzen entstehen können. Nach mehrtägigem Stehen eines in der angegebenen Weise evakuierten Exsikkators hat Vf. eine geringe Tendenz zur B. von Säuredämpfen beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 834—37. Juli. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

Edw. Ackermann u. O. v. Spindler, *Einiges über Aräometer*. Vf. haben den Aräometern eine in einen oben und unten glatten Kegel auslaufende Form, sogenannte „Torpedoform“, gegeben und das Hg durch eine horizontale Wand im unteren Konus ohne äußere Einschnürung abgetrennt. Hierdurch wird eine größere Reibung zwischen Fl. und Aräometer und ein Festsetzen von Luftblasen, wie dies bei den großen, abgeschnürten Schwimmkörpern der Fall ist, vermieden. Die Sicherheit der Ablesung gewinnt sehr, wenn man Aräometerrohre benutzt, die in KARDANISCHEN Ringen hängen. Der Spielraum zwischen Aräometer u. Rohrwandung sollte mindestens 0,5 cm ringsum betragen. Zur Temperaturregulierung verwenden Vf. mit Zu- und Ablaufstutzen versehene Fußcylinder, welche das freihängende Aräometerrohr aufnehmen und von W. von beliebiger Temperatur durchströmt werden. Wegen der Oberflächenspannung endlich ist es durchaus notwendig, daß feine Aräometer nur in den Fl. justiert und nachgeprüft werden, für welche sie bestimmt sind. Aräometer und Aräometerrohr müssen absolut sauber sein.

Um das Ausarbeiten von Korrekturtabellen zu vermeiden, haben Vf. Aräometer anfertigen lassen, welche statt der gewöhnlichen Skala eine solche mit Millimeterteilung besitzen. Man stellt mittels Pyknometer den Wert von 3 Punkten der Skala fest und interpoliert die zwischen diesen liegenden Werte. Angefertigt und vertrieben werden diese Neuerungen durch AUER & Co. in Zürich. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 44. 457—60. 14/7.)

DÜSTERBEHN.

B. Villiers, *Abänderung des Liebigschen Kaliapparates*. Anstatt, daß die

drei Kugeln des alten LIEBIGSchen Kaliapp. sich in einer Ebene befinden, ordnet Vf. die Mittelpunkte aller fünf Kugeln auf einem Kreisbogen an; auf diese Weise soll die Absorptionsfl. dem Durchgang der Gase den geringsten Widerstand entgegenzusetzen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 250. 15/7.) DITTRICH.

O. Rössler, *Ein einfaches Verfahren, Deckgläschen zu reinigen*. Zur Entfernung der angetrockneten organischen Stoffe befreit man die Deckgläschen bei Ölimmersion sofort nach Gebrauch vom Cederaöl u. sammelt sie in schwacher Sublimatlag. Erhitzt man sie dann einige Minuten in W., dem einige Tropfen H_2SO_4 u. bei Beginn des Kochens tropfenweise Kaliumpermanganatlg. zugesetzt wurden, so sind sie nach Abspülen mit W. oder Abreiben mit einem feinen Tuche leicht zu reinigen. Mit Vorteil lassen sich zu diesem Zwecke die austitrierten h. Lsgg. von der maßanalytischen Wasserunters. nach KUBEL-TEMANN nach Zusatz einiger Tropfen Chämälconlg. verwenden. (Apoth.-Ztg. **21**. 488. 16/6. Baden-Baden.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Rudolf, *Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente*. Die Umformung des periodischen Systems von ZENGHELIS (Chem.-Ztg. **30**. 294. 316; C. **1906**. I. 1474) bietet keine Vorteile gegenüber den alten Systemen. WERNERS System (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 914; C. **1905**. I. 1065) ist nichts anderes, als eine nicht zweckmäßige Umänderung der STAIGMÜLLERSchen Anordnung. — Solange nicht ein wirklicher, unzweideutiger Beweis für die Existenz einer Verb. der Edelgase gebracht wird, muß man annehmen, daß keine Verb. von diesen existieren, u. daß diesen die Valenz 0 zukommt. Sie gehören jedenfalls zwischen die Gruppe der Halogene u. die der Alkalimetalle u. können als „nullte“ Gruppe (ERRERA, Bull. de l'Acad. Roy. Belg. **1900**. 160) vor die erste Gruppe gestellt werden. Der Wasserstoff paßt überhaupt nicht ins System und wird nach LOTHAR MEYER am besten weggelassen. Vf. zählt auf, was an der ZENGHELISschen Anordnung verfehlt ist; er hält die ursprüngliche Form des periodischen Systems von MENDELEJEV und LOTHAR MEYER oder die BRAUNERSche Umänderung zur Einreihung der seltenen Erden für die beste; „man muß (RUDOLF, *Das periodische System* 1904. S. 245) unbedingt von einem ganz neuen Standpunkt ausgehen, wenn die jetzigen Formen nicht befriedigend sind, sondern bessere verlangt werden“. (Chem.-Ztg. **30**. 595—96. 16/6. London.) BLOCH.

E. Briner, *Untersuchungen über einige chemische Gleichgewichte*. (Journal de Chimie Physique **4**. 267—84. 12/7. 1906. [Nov. 1905.] Genf. Phys.-chem. Lab. der Univ. — C. **1906**. II. 196 u. 392.) SACKUR.

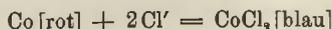
Morris W. Travers, *Der Verteilungssatz für den Fall, daß eine der Phasen fest ist: Adsorption und Okklusion*. Die Begriffe Adsorption und Okklusion werden gewöhnlich ohne strenge Unterschiede gebraucht, weil zu einer exakten Definition die experimentellen und theoretischen Grundlagen fehlen. Um Klarheit anzubahnen, bestimmt Vf. die Adsorption von Gasen durch Kohle, und zwar die Menge des Gases, die bei einem bestimmten Drucke u. bestimmter Temperatur in maximo von der Kohle aufgenommen werden kann. Die Verss. werden mit H_2 u. CO_2 u. Kohle, die durch Glühen von den weichen Teilen der Kokosnuß hergestellt ist, ausgeführt. Bekannte Mengen von Kohle und Gas werden zusammengebracht und nach Einstellung des Gleichgewichtes Druck und Temperatur abgelesen. Die Temperaturen betragen 100° , 61° , 35° , 0° , -78° und bei H auch -190° . Ist p der Gasdruck und



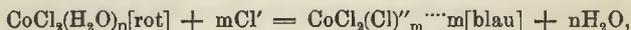
x die Konzentration des Gases in der festen Phase, so ist für jede Temperatur $\sqrt[n]{x}^a = \text{konst.}$; n wächst, wenn die Temperatur sinkt. Für CO_2 ist n bei $0^\circ = 3$, bei $100^\circ = 2$; bei noch höherer Temperatur würde es wahrscheinlich $= 1$ sein, und dann würde der Verteilungssatz exakt gelten. H verhält sich bei -190° so wie CO_2 bei 0° .

Die Abweichung vom Verteilungssatze bei niederen Temperaturen wird erklärlich durch den Einfluss der Diffusion in der festen Phase. Offenbar stellt sich in dieser eine stationäre Diffusionsschicht ein. TROUTON hat dagegen bei einer ähnlichen Erscheinung, der Absorption von Wasserdampf durch Baumwolle (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 292; C. 1906. I. 1477), die B. einer fl. Phase an der Oberfläche zur Erklärung seiner Kurven angenommen. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 9—22. 21/7. [10/5.*] University College. Bristol.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe*. In einer Arbeit: „Über Hydratation in Lsg.“ (Z. f. physik. Ch. 52. 224; C. 1905. II. 193) hatte Vf. die Farbänderungen erörtert, die auftreten, wenn man zu einer Kupfer- oder Kobaltchloridlsg. ein farbloses Chlorid zusetzt. DONNAN hat daraufhin (Z. f. physik. Ch. 53. 317; C. 1905. II. 1404) auf die von ihm und BASSET gegebene Erklärung dieser Erscheinungen durch B. von komplexen Ionen hingewiesen. Nach dieser Anschauung, wonach also $\text{CoCl}_2[\text{rot}] + 2\text{Cl}' = \text{CoCl}_4''[\text{blau}]$ ist, müßte aber ebenso wie nach der OSTWALDschen, wonach:



ist, nach dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis des roten Stoffes zum blauen nur von der Chlorionkonzentration abhängen. Vf. hat aber gezeigt, daß es tatsächlich auch von der aktiven Masse des W. abhängt. Damit ist gezeigt, daß der Farbenwechsel von Blau in Rot mit Hydratation verknüpft ist. Da nach den Verss. von DONNAN u. BASSET komplexe Anionen vorhanden sind, so dürfte der Vorgang nach folgendem Schema vor sich gehen:



worin n wahrscheinlich eine große Zahl. (Z. f. physik. Ch. 56. 223—24. 17/7. [11/1.] Mass. Inst. of Technology. Lab. of Physical Chem.) BRILL.

G. Bakker, *Der Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten über die Kapillarschicht (Z. f. physik. Ch. 49. 609; 51. 344; C. 1904. II. 1363; 1905. I. 1123) leitet Vf. auf Grundlage des thermodynamischen Potentials eine Beziehung zwischen dem Druck p_1 senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht, dem Druck p_2 parallel ihrer Oberfläche und der Dichte im betrachteten Punkt ab. Die p_2 -Kurve wird genauer, als dies früher geschehen ist, studiert. Einzelheiten der rein mathematischen Ableitungen müssen im Original nachgesehen werden. (Z. f. physik. Ch. 56. 95—104. 17/4.) BRILL.

H. Bechhold u. J. Ziegler, *Die Beeinflussbarkeit der Diffusion in Gallerten*. Ausgehend von physiologischen Unterss. nehmen die Vff. an, daß ein kolloidales Medium in seiner Durchlässigkeit von den diffundierenden und von dritten Stoffen beeinflusst wird. Die Durchlässigkeit von *Gelatine*- u. *Agargallerte* für verschiedene Elektrolyte und Nichtelektrolyte wird festgestellt, indem der Diffusionsweg dieser Substanzen mit Hilfe eines Farbstoffs (*Methylenblau* oder dem Farbstoff der roten Rübe) festgestellt wurde. In anderen Verss. wurde der Diffusionsweg von Elektrolyten, u. zwar von NaCl , resp. von Na_2SO_4 nach der Imprägniermethode bestimmt,

indem vor dem Vers. die Gallerte mit einigen Tropfen NaCl u. AgNO_3 (resp. von Na_2SO_4 u. BaCl_2) bis zur leichten Trübung versetzt wurde und der Diffusionsweg des eintretenden Cl - oder SO_4 -Ions durch die Zunahme der Trübung bestimmt wurde. Aus dem Bestst. geht hervor, daß Gelatine und Agargallerte den Diffusionsweg von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten vermindern. Die Durchlässigkeit dieser Gallerten für die Diffusion von Farbstoffen wird durch NaCl u. NaJ nahezu gar nicht beeinflusst, durch Na_2SO_4 , *Traubenzucker*, *Glycerin* und *Alkohol* stark vermindert. Die Durchlässigkeit für die Diffusion von Elektrolyten wird durch Ggw. von *Traubenzucker*, *Glycerin* u. *Alkohol* vermindert, von *Harnstoff* eher begünstigt.

Vf. bestimmen noch die FF. von Gelatine- u. Agargallerten bei Zusatz der genannten Substanzen, doch scheint eine einfache Beziehung zwischen Schmelzpunktsbeeinflussung und Diffusionsbeeinflussung nicht zu bestehen. Auch verhalten sich in Bezug auf die Veränderung des F. durch Zusätze beide untersuchten Gallerten verschieden. (Z. f. physik. Ch. 56. 105—21. 17/7.) BRILL.

Emil Abel, *Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905*. Eine kurze Übersicht über die im abgelaufenen Jahre erschienenen Arbeiten u. Unters. aus dem Gebiet der theoretischen Elektrochemie, der Reaktionskinetik und der Kolloidchemie. (Z. f. angew. Ch. 19. 1352—62. 3/8. [April.] Wien.) BRILL.

Witold Broniewski, *Beziehungen zwischen der Änderung des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung fester einatomiger Stoffe*. MATTEUCCI und DE LA RIVE haben gefunden, daß der elektrische Widerstand von Stoffen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, während des Schmelzens zunimmt, während bei den sich kontrahierenden Metallen das Gegenteil eintritt. Es erscheint dem Vf. interessant, diese Beziehungen näher zu studieren. Seine ersten Betrachtungen gelten nur der Wärmeausdehnung. Der Ausdehnungskoeffizient α ist gegeben durch die Gleichung:

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 + Kt). \text{ Diese Gleichung kann man in die Form } \alpha_t = \alpha_0 \cdot \frac{nF + T}{nF + T_0}$$

bringen, in der $T_0 = 273$, $T = 273 + t$ und F den F. des Stoffes bedeuten. Die Rechnung ergibt, daß für die Metalle Pt, Cu, Ag, Al, Pd, Au, K, Cd $n = 1$ ist. Für mehratomige Stoffe ist n nicht $= 1$, meist negativ. Die Metalle Bi, Sb, In und Tl scheinen polyatomig zu sein, desgleichen Fe bis zu 830° und Ni bis 370° .

Aus dem Gesetz von PICTET läßt sich ableiten, daß die Zunahme des Atomvolumens vom absoluten Nullpunkt bis zum F. für alle einatomigen Stoffe identisch ist. Dieses Gesetz wurde an einer Reihe von Metallen bestätigt; ferner ist die Zunahme des Atomvolumens beim Schmelzen für diese Stoffe identisch, und die latente atomare Schmelzwärme dem absoluten F. proportional; dann ist also

$$\frac{L \cdot A}{F} = k. \text{ Der Mittelwert von } k \text{ ist } 2,37, \text{ die einzelnen Werte für verschiedene}$$

Metalle schwanken zwischen 2,00 und 3,13. Diese Beziehungen führen für den elektrischen Widerstand zu der Folgerung, daß der Widerstand der festen einatomigen Stoffe proportional dem freien Raum (Kovolumen) zwischen den Partikeln ist; also ist seine Änderung beim Schmelzen proportional der Differenz der Kovolumina des festen Stoffes und der Schmelze. Das Gesetz gilt nicht für Hg, für welches aber auch das obige nicht zutrifft. Berücksichtigt man die Änderung des Kovolumens mit der Temperatur, so läßt sich für die Metalle die bekannte Abhängigkeit des Widerstandes r von der Temperatur t : $r_t = r_0 (1 + \gamma t + \gamma' t^2)$ ableiten. Die Formel wird für Hg, Ag und Pb geprüft, und die entsprechenden Zahlenwerte der Konstanten γ und γ' werden ausgerechnet. (Journal de Chimie Physique 4. 285—310. 12/7.) SACKUR.

George C. Simpson und Atkinson, Ist der Staub in der Atmosphäre geladen? Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage wurden zwei 8×4 cm große Messingplatten in einem Abstand von 1 cm voneinander aufgestellt u. auf 5000 Volt Spannungsdifferenz geladen. Beide Platten waren mit dünnen Glasplatten bedeckt. Nach 30 Stdn., die die Platten in freier Luft gestanden hatten, waren beide gleichmäßig mit einer dicken Staubschicht bedeckt. Der Staub ist daher entweder gar nicht geladen oder mit beiden Elektrizitäten in gleichem Maße. (Physikalische Ztschr. 7. 521—22. 1/8. [7/6.] Manchester.) SACKUR.

Harry C. Jones, Charles F. Lindsay u. Charles G. Carroll, Über die Leitfähigkeit gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln: Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol. Die Resultate der über dieses Thema von den Vff. bisher ausgeführten Arbeiten (Amer. Chem. J. 28. 329; 32. 521; 34. 481; C. 1903. I. 67; 1905. I. 575; 1906. I. 522) werden zusammengestellt. (Z. f. physik. Ch. 56. 129—78. 17/7.) BRILL.

Walter Ritz, Über die Photographie der infraroten Strahlen. ABNEY hat 1880 entdeckt, daß man unter gewissen Bedingungen eine Bromsilberemulsion herstellen kann, die eine außerordentliche Empfindlichkeit für wenig brechbare Strahlen besitzt. Dem Vf. ist es gelungen, das Verf. von ABNEY zu verbessern. Die besten Resultate erhält man beim Fällen einer konz. AgNO_3 -Lsg. mit Zink- oder Ammoniumbromid in der Wärme, auch ist der Zusatz von Pyroxylin (1,5 g auf 10 g AgNO_3) empfehlenswert. Weitere Einzelheiten des Verf. müssen im Original nachgelesen werden. Wiederholtes Erwärmen macht die Emulsion immer empfindlicher für rotes Licht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 167—69. [16/7.*]) SACKUR.

G. F. Hull, Eine Untersuchung über den Einfluß elektrischer Felder auf Spektrallinien. Vorläufige Mitteilung. Auch mit sehr empfindlichen App. konnte kein elektrisches Analogon zum Zeemaneffekt beobachtet werden. Wenn ein solches vorhanden ist, ist es sehr gering und wird noch durch eine unter gewissen Umständen eintretende Verbreiterung einzelner Linien verdeckt. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 80—81. 21/7. [28/6.*] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

W. Luginin und I. Kablukow, Bestimmung der Wärme, die bei der Addition von Brom durch ungesättigte Verbindungen frei wird. Die experimentellen Ergebnisse und die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse sind schon früher mitgeteilt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1197; 124. 1303; C. 93. II. 9; 97. II. 171.) Nachzutragen ist die Methode: In ein Wasserkalorimeter von etwa 1300 ccm Inhalt wurde die Reaktionskammer aus Platin gesetzt. Diese wurde mit 80 g Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die ungesättigte Verb. wie das bromierte Prod. gefüllt und eine genau abgewogene, zur vollständigen Bromierung ungenügende Menge Brom eingefüllt. Die übrige Anordnung mit Rührer und in $\frac{1}{60}^\circ$ geteiltem Thermometer war die bei kalorimetrischen Messungen übliche. (Journal de Chimie Physique 4. 209—21. 12/7. 1906. [Okt. 1905.] Moskau.) SACKUR.

R. O. Herzog, Über die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen. III. Mitteilung. Indem bezüglich der theoretischen Erörterungen des Vfs. auf das Original verwiesen werden muß, sei nur hervorgehoben, daß nach Vf. die NERNSTsche Formel bei den Fermentrkk. nur als Interpolationsformel anzusprechen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 365—75. 21/7. [23/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) RONA.

Anorganische Chemie.

Giovanni Pellini, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen.* (Vgl. S. 427.) Die Unterss. über Selenate und Tellurate haben bisher keine Entscheidung über die Frage des Isomorphismus zwischen Selen und Tellur gebracht. Vff. zogen zu ihren Unterss. die zuerst von NORRIS und KINGMAN (Amer. Chem. J. 26. 318; C. 1901. II. 1111) erwähnten sauren Rubidiumselenate u. -tellurate heran. Letzteres, $\text{HRbTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Erwärmen konz. wss. Lsgg. von 2 Mol. Tellursäure mit 1 Mol. RbCO_3 . Entgegen NORRIS u. KINGMAN zers. es sich bei 120° bereits etwas, während es sein $\frac{1}{2}$ Mol. W. schon beim Überleiten eines trocknen Luftstromes verliert. Es löst sich in k. W. etwa zu $4\frac{1}{10}\%$ bei gewöhnlicher Temperatur, mehr l. in w. W. — Das entsprechende Selenat, HRbSeO_4 . B. aus RbCO_3 durch Selensäure. Zerfließliche, dicke Kristalle, die bei 120° keinen Gewichtsverlust erleiden. 100 Tle. W. lösen bei $17,5^\circ$ 140 g. — Nach NORRIS und Mitarbeitern besteht zwischen HRbSeO_4 u. HRbTeO_4 kein Isomorphismus, doch haben diese nur zwei diesbezügliche Verss. angestellt, die eigentlich nicht zu den von ihnen gezogenen Folgerungen führen. Vf. hat daher die Unters. wieder aufgenommen und erhielt aus Lsgg. mit überschüssigem Selenat Mischkristalle $\text{RbHTeO}_4 + \text{RbHSeO}_4$ mit 42–53% Selenat. Insoweit als die Zus. der Mischkristalle verhältnismäßig beschränkt ist, u. Mischkristalle vom Typus des Tellurats noch nicht erhalten wurden, kann der Isomorphismus zwischen den Selenaten und Telluraten noch nicht als erwiesen gelten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 711–14. 17/6. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

W. B. Huff, *Die elektrostatische Ablenkung der α -Strahlen des Radiotellurs.* Eine mit Radiotellur von STHAMER bedeckte Cu-Platte diente als Strahlenquelle. Die α -Strahlen fielen durch einen Schlitz hindurch auf einen ZnS-Schirm, an dessen Rückseite die photographische Platte angebracht war; das ganze System war so gut als möglich evakuiert. Die photographische Wrkg. der Scintillation ist sehr gering u. erst nach einer Exposition von 40–50 Stdn. merkbar. Daher ist die Methode nicht sehr exakt. Schließlich gelang es doch, die elektrostatische Ablenkung zu messen, und es wurde aus ihr für $\frac{mv^2}{e}$ (in der bekannten Bezeichnungsweise) der Wert $4,64 \cdot 10^{14}$ erhalten. MACKENZIE hatte für $\frac{mv}{e}$ $3,30 \cdot 10^5$ gefunden (Philos. Mag. [6] 10. 538; C. 1905. II. 1662). Mithin ist für Radiotellur $v = 1,41 \cdot 10^9$ und $\frac{e}{m} = 4,3 \cdot 10^8$ elektromagnetische Einheiten. Dieser Wert ist bedeutend geringer als der für Radium angenommene. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 77–79. 21/7. [28,6.*] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis u. Plumer Wheeler, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Jod.* Im Hinblick auf eine mögliche Übergangsstufe zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung wird die Leitfähigkeit von fl. Jod u. von Lsgg. von KJ in fl. J bei 140 und 160° untersucht. Als Leitfähigkeitsgefäß dient ein U-Rohr aus Glas oder bei einigen Verss. aus Quarz, in das die Elektroden aus Platiniridium mit 15% Ir (reines Pt würde rasch ganz weggelöst) vor jeder Messung eingetaucht werden. KJ löst sich leicht in fl. J u. leitet den Strom sehr gut. Die spezifischen Leitfähigkeiten L für verschiedene Konzentrationen C an KJ und der Faktor $M = L/C$, der für verd. Lsgg. der molekularen Leitfähigkeit proportional gesetzt werden kann, sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Der Temperatur-

koeffizient der Leitfähigkeit ist für verd. Lsgg. negativ, für C 0,1 beträgt er $-0,46\%$, wird für C 2,8 Null und bei mehr konz. Lsgg. positiv. M wächst mit steigender Verdünnung zuerst bis zu einem Maximum bei $C = 5$, um dann wieder nahezu linear abzufallen. Ähnliches ist schon früher für andere Lösungsmittel von geringer dissociierender Kraft gefunden worden.

Diese Erscheinung stellt eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetz dar, in größerem Maße, aber in gleicher Richtung wie die der starken Elektrolyte in wss. Lsgg., vom OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz. In der BANCROFTSchen Gleichung für wss. Lsgg. $k c_1 = c_2^n$ wird n für starke Elektrolyte klein; würde es einen so starken Elektrolyten geben, daß $n < 1$, so würde für diesen, ebenso wie im vorliegenden Fall der Dissociationsgrad, also auch M mit C zunehmen. — Bezeichnet man eine Substanz, die darin gelöste Stoffe stark dissociiert, andererseits selbst in anderen Lösungsmitteln stark dissociiert wird, als guten „Elektrophil“, so ist im Massenwirkungsgesetz $k c_1 = c_2^2$ in einem Elektrophil k konstant, in verschiedenen Medien aber verschieden. Tritt daher bei Lsg. eines besseren oder schlechteren anderen Elektrophils (z. B. eines starken Elektrolyten) in dem ersten Medium bei wachsender Konzentration schliesslich eine Änderung im elektrophilen Charakter des letzteren ein, so bleibt k nicht mehr konstant, sondern ändert sich mit der Konzentration.

Reines Jod hat selbst nach sorgfältigem Sublimieren im Quarzrohr eine spezifische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-5}$. Bei längerem Stehen im Thermostaten zeigt sich eine bisher unaufgeklärte Abnahme der Leitfähigkeit. Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. f. physik. Ch. 56. 179—92. 17/7. Cambridge, Mass. HARVARD-College.)

BRILL.

F. Bodroux, *Rasche Darstellung von Jodwasserstofflösungen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 493—94. 5—20/6. — C. 1906. I. 732.)

DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Über die Absorption von Stickstoff durch organische Substanzen unter dem Einflusse radioaktiver Stoffe*. Es wird untersucht, ob unter dem Einflusse von Radiumstrahlen Absorption von N in denselben Fällen eintritt, bei denen dies nach den Unterss. des Vf. unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung der Fall ist. 0,145 g eines Ra-BaCl₂-Gemisches, das etwa 0,02 g RaCl₂ enthielt, wurde in Ggw. von weißem Papier in einer verschlossenen, vor Licht geschützten Röhre mehrere Monate lang aufbewahrt. Am Ende dieser Zeit waren 7,6 ccm N u. 6 ccm O aus dem Rohre verschwunden, und das Papier war, besonders in der Nähe des Ra, gebräunt. Da weder Stickoxyde, noch Ammoniak nachgewiesen werden konnten, so mußte eine Rk. der organischen Substanz eingetreten sein. Gleichzeitig hatte sich das Glas schwarz gefärbt; diese Färbung verschwand beim Erhitzen auf Rotglut; sie rührte vom Mangangehalt des Glases her. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 149—52. [16/7.*].)

SACKUR.

Edgar Philip Perman u. John Hughes Davies, *Einige physikalische Konstanten des Ammoniaks: eine Untersuchung über den Einfluß von Temperatur- und Druckänderung auf ein leicht kondensierbares Gas*. Zunächst wurden die DD. von Ammoniak bei Temperaturen zwischen -20 u. $+100^\circ$ bestimmt. Eine Glaskugel von bekanntem Volumen wurde mit trockenem NH₃ bei bestimmter Temperatur gefüllt und dann der Gasinhalt durch Absorptionsröhren mit konz. H₂SO₄ hindurch gesaugt. Hierbei trat vollständige Absorption ein, und die Menge NH₃, die in der Kugel vorhanden war, konnte durch Wägung gefunden werden. Es wurden folgende Werte erhalten (bei 760 mm):

<i>T</i>	Vol. von 1 g NH ₃
—20°	1,195 75 Liter
0°	1,297 3 „
50°	1,547 3 „
100°	1,796 4 „

Daraus folgt der Ausdehnungskoeffizient α :

zwischen 0° und —20°	$\alpha = 0,003\ 914$
„ 0° „ +50°	$\alpha = 0,003\ 854$
„ 0° „ 100°	$\alpha = 0,003\ 847$

Der Koeffizient ist größer als bei den weniger leicht kondensierbaren Gasen; die Konstanten a und b der VAN DER WAALSschen Gleichung lassen sich jedoch nicht genügend genau ausrechnen. Bei 380 mm Druck beträgt das Gewicht von 1 l bei 0° 0,3832 g. Demnach ist das Verhältnis: $\frac{(p \cdot v)^{1/2} \text{ Atm.}}{(p \cdot v) \text{ 1 Atm.}} = 1,0058$. LORD

RAYLEIGH hatte (Z. f. physik. Ch. 52. 705; C. 1905. II. 1004) 1,007 06 gefunden. Die letztere Zahl ist wohl zuverlässiger. Aus ihr und der von den Vff. gefundenen D. berechnet sich das Atomgewicht des N zu 14,007, also in Übereinstimmung mit den anderen neueren Methoden. Die DD. von Mischungen von NH₃ und Luft bei 0° wurden durch direkte Wägung der Glaskugel festgestellt. Für gleiche Volumina NH₃ und Luft betragen die Abweichungen vom DALTONSchen Gesetz etwa 0,1%.

Der Druckkoeffizient des NH₃ bei konstantem Volumen gehorcht nicht der VAN DER WAALSschen Gleichung; zwischen 0 und —20° beträgt er 0,004 003, zwischen 0 und 98° 0,003 802. Für die Kpp. des fl. NH₃ wurden folgende Werte erhalten:

<i>p</i>	Kp.		<i>p</i>	Kp.
293 mm	—50°		1098 mm	—25°
421 „	—45°		1393 „	—20°
557 „	—40°		1726 „	—15°
712 „	—35°		2146 „	—10°
867 „	—30°		2617 „	—5°

Bei 760° beträgt der Kp. daher —33,5°. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 28—42. 21/7. [17/5.*] University Coll. Cardiff.) SACKUR.

Charles Moureu u. Robert Biquard, *Die Gegenwart von Neon in den Gasen einiger Thermalquellen*. MOUREU hat die Ggw. von Argon und Helium in 43 verschiedenen Thermalquellen nachgewiesen (S. 156). In Fortsetzung dieser Unters. konnte in 22 Quellen auch die Anwesenheit von Neon festgestellt werden. Sein Spektrum konnte allerdings nicht gesehen werden, weil es durch das des Argons verdeckt wird, doch glückte der Nachweis nach der Methode von DEWAR, unter Benutzung der verschiedenen Absorptionsfähigkeit der Holzkohle für die Edelgase bei tiefen Temperaturen. Schon bei —100° werden alle Gase, mit Ausnahme von Helium und Neon, von der Kohle vollständig absorbiert, bequemer und sicherer ist es jedoch, bei der Temperatur der fl. Luft zu arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 180—82. [16/7.*].) SACKUR.

J. Hoffmann, *Gewinnung des Borsulfids aus Ferrobor*. Viel billiger als nach der WÖHLER-DEVILLESchen Methode aus amorphem Bor kann man Borsulfid aus dem von den Thermitwerken hergestellten Ferrobor herstellen, indem man letzteres in einer langen Verbrennungsröhre auf 300—400° erhitzt u. vollkommen trockenen

H₂S darüber leitet. An den kälteren Teilen des Rohres sublimiert dann Borsulfid zum Teil in feinen, weißlich glänzenden Kristallen, zum Teil in amorpher Form an. Das knapp hinter der Erhitzungsstelle im Rohr abgeschiedene Borsulfid ist meist mit Schwefel verunreinigt, kann aber durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff leicht gereinigt werden. Die am Ende der Röhre mit dem Gas entweichenden geringen Mengen Borsulfid können in mit Eis gekühlten U-Röhren zurückgehalten werden. (Z. f. angew. Ch. 19. 1362—63. 3/8. [6/6.]) BRILL.

G. Bruni u. M. Padoa, *Über die Bedingungen der Fällung und Lösung von Metallsulfiden.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 476—80. — C. 1906. I. 215.) ROTH-Cöthen.

Ed. Mallet u. Ph. A. Guye, *Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride. 3. Diaphragmen aus Eisenoxyd nach dem System von Combes u. Bigot.* (cf. Journal de Chimie Physique 1. 121; 2. 79; C. 1903. II. 861; 1904. I. 292.) Die größte Schwierigkeit bei der elektrolytischen Darst. von Cl u. Alkali aus Alkalichlorid besteht in der Beschaffung eines geeigneten Diaphragmas. COMBES u. BIGOT empfehlen zu diesem Zwecke Eisenoxyd, das auf eine gewisse hohe Temperatur erhitzt worden ist. Die Vff. elektrolysieren mit solchen Diaphragmen NaCl-Lsgg. und ziehen aus ihren Verss. folgende Schlussfolgerungen: Das Material ist sehr geeignet, denn es wird nicht von Alkali oder Chlor angegriffen, wenigstens unter den Umständen, unter denen es zur Elektrolyse verwendet wird. Man kann daher auch konz. Lsgg. verwenden und die Ausbeute, die man mit dem „Glockenverf.“ erzielt, erreichen. Außerdem sind die Anschaffungskosten geringer als bei diesem. Im Fabrikbetrieb würde sich eine Tonne kaustischer Soda von 90% NaOH um 2,90 Fr. billiger stellen als jetzt. (Journal de Chimie Physique 4. 222—31. 12/7. 1906. [Dezember 1905.] Lab. de la Soc. anonyme d'études électrochimiques. Genf.) SACKUR.

J. H. Van't Hoff und H. Barschall, *Das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat.* Anschliessend an frühere Arbeiten über dieses Thema (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1903. 359; C. 1903. I. 1063) zeigen die Vff., daß der sog. *Glaserit*, der nach GOSSNER (Z. f. Kristall. 39. 155; C. 1904. I. 1288) ein Doppelsalz von der konstanten Zus. K₂Na(SO₄)₂ vorstellen soll, keine konstante Zus. hat, sondern nur dem Maximum an K₂SO₄ in der isomorphen Mischungsreihe entspricht. Das geht daraus hervor, daß sowohl bei den von den Vff. als bei von GROTH u. von GOSSNER hergestellten einheitlich kristallisierten Präparaten größere Differenzen in der Zus. gefunden wurden; das K wurde als KClO₃ und nach der Platinmethode bestimmt, u. statt 78,6% K wurden 72,5, 74,8, 79,8% K in drei verschiedenen Präparaten gefunden. (Z. f. physik. Ch. 56. 212—14. 17/7.) BRILL.

Max Trautz und Arnold Anschütz, *Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenaten. I. Bariumhalogenate.* Von den gesättigten Lsgg. wurden Proben abgehoben, gewogen und der Gehalt an Salz durch Fällung u. Wägung als BaSO₄ bestimmt. Für die gesättigten Lsgg. wurden die Kpp. im BECKMANNschen App. bestimmt. Die eutektischen Punkte wurden durch Ausfrierenlassen der bei 0° gesättigten Lsgg. bestimmt. Die Löslichkeiten sind in Gewichtsteilen wasserfreien Salzes pro 100 Gewichtsteile gesättigter Lsg. angegeben. Von den Bestst., die von 10 zu 10° vorgenommen wurden, mag hier folgender Auszug genügen: *Bariumchlorat*: Eutektischer Punkt — 2,749° 15,28%; 20° 25,26%; 99,1° 51,17%; Kp₇₄₀ 104,6° 52,67%. — *Bariumbromat*: Eutektischer Punkt bei 0,034° 0,280%; 20° 0,652%; Kp₁₄₀ 99,85° 5,39%. — *Bariumjodat*: Eutektischer Punkt 0,046° 0,008%; 20° 0,022%; 90° 0,141%; Kp₇₅₅ 99,2° 0,197%. — Sorgfältige Analysen der Bodenkörper beweisen,

dafs in allen Fällen nur Monohydrate vorliegen, wie auch die Löslichkeitskurven zeigen. (Z. f. physik. Ch. 56. 236—42. 17/7. [7/4.] Freiburg. Phil. Abt. des chem. Lab.) BRILL.

A. Guntz u. G. Roederer, *Über die Amalgame des Strontiums*. Die Darst. von Strontiumamalgam erfolgte nach dem Verf. von FÉRÉE (Thèse, Nancy, 1899) durch Elektrolyse einer konz. SrCl_2 -Lsg. unter Verwendung einer Hg-Kathode und einer durch W. gekühlten Pt-Anode mittels eines Stromes von 20 Volt und einer D. von 1—1,5 Amp. pro qcm Kathodenoberfläche. Für die einzelne Elektrolyse wurden jeweils 2—3 kg Hg verwendet und die Temperatur des Elektrolyten auf 20—30° gehalten. Durch Eintragen von kristallisiertem SrCl_2 in kleinen Mengen blieb der Elektrolyt stets gesättigt. Sobald das Amalgam nahezu fest geworden war, wurde die SrCl_2 -Lsg. rasch abgegossen, das Prod. mit W. gewaschen, mittels Fließpapier u. weiterhin durch Erhitzen auf 150° getrocknet u. im Vakuum über H_2SO_4 bei Seite gestellt. Nach 1—2 Tagen schied sich die M. in 2 Teile, in ein fl. und ein kristallinisches Amalgam. Letzteres besafs die Zus. SrHg_{11} und bildete rhombische Dodekaeder, welche bereits von GUNTZ u. FÉRÉE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 390) beschrieben worden sind. Es gelang den Vff. bei der Darst. von 30 kg dieses letzteren Amalgams nicht, das von KERP (Z. f. anorg. Ch. 25. 1; C. 1900. II. 710) beschriebene, im triklinen System kristallisierende Amalgam SrHg_{12} aufzufinden.

Das Amalgam SrHg_{11} verändert sich rasch an der Luft und wird durch W. leicht zers. — Vers., durch Centrifugieren eines 2,5%ig. Amalgams oder durch Einw. eines starken hydraulischen Druckes (5000 kg pro qcm) auf dasselbe, ein strontiumreicheres Amalgam, als SrHg_{11} zu erhalten, verliefen negativ. Dagegen gelang es, das Amalgam SrHg_{11} zu konzentrieren, wenn man es in Glaskolben im Vakuum auf 150° erhitzte, jedoch entstand hierbei ein poröses, äufserst leicht veränderliches Amalgam mit ca. 15% Sr. Durch 3 tägliches Erhitzen des Amalgams SrHg_{11} im Vakuum auf 135° erhielten Vff. ein poröses Prod. von der Zus. Sr_2Hg_5 . Kompakte, weniger leicht zers. Amalgame von 5—20% Sr-Gehalt liefsen sich gewinnen, wenn man das Amalgam SrHg_{11} in einer gufseisernen Retorte zunächst in einer H-Atmosphäre ganz allmählich auf ca. 400° und darauf unter langsam auf 500—550 mm vermindertem Druck erhitzte. Die Amalgame von 6—10% Sr sind metallische, an der Luft wenig veränderliche MM. von feinem Korn, brüchig und ziemlich hart, so dafs sie nur mit Hilfe eines Meifels aus der Retorte entfernt werden können. Die Amalgame mit mehr als 20% Sr werden porös. Bei einem derartigen Vers. gelang es den Vff., ein in silberweissen, hexagonalen Tafeln kristallisierendes Amalgam von einer Härte zwischen 2 und 3 und der Zus. SrHg_6 zu erhalten.

Zur Darst. von Strontiumamalgamen über 20% Sr erhitzt man 8%ig. Amalgam in einem eisernen Schiffchen in einer Porzellanröhre in der gleichen Weise, wie dies bei der Darst. des Ba beschrieben worden ist, im Vakuum sehr langsam (innerhalb 3—4 Stunden) auf Dunkelrotglut, schm. das Prod. darauf u. läfst es im Vakuum erkalten. Auf diese Weise erhält man kompakte Prodd. mit einem Sr-Gehalt bis zu 52%, die meistens infolge der Ggw. einer Spur von Nitrid goldgelb gefärbt sind. Diese auferordentlich leicht zers. Amalgame zeigen bereits eine Reihe von Eigenschaften des reinen Sr; sie geben z. B. mit fl. NH_3 Strontiumammonium $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$. Werden diese hochprozentigen Amalgame über ihren F. hinaus im Vakuum weiter erhitzt, so verdampfen sie vollständig. Enthält das hochprozentige Amalgam jedoch Strontiumhydrür, so hinterbleibt beim weiteren Erhitzen eine gewisse Menge metallischen Strontiums. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 494—503. 5—20,6.) DÜSTERBEHN.

A. Guntz u. G. Roederer, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des metallischen Strontiums*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. det sciences s. C. 1902. I. 247. 1151; 1906. I. 994.) Nachzutragen ist folgendes. Darst. des Strontiumhydrürs: In ein eisernes Schiffchen, welches ca. 200 g Amalgam faßt, bringt man 8%ig. Strontiumamalgam u. führt das Schiffchen in eine geneigt liegende Porzellanröhre von 40 mm äußerem Durchmesser ein, welche im Inneren an der Stelle, wo sie erhitzt wird, durch ein Nickelblech gegen die Wrkg. der Sr-Dämpfe geschützt ist. Um ein Springen der Röhre durch die in den kälteren Teilen derselben kondensierten Hg-Tröpfchen zu verhüten, bringt man in dem oberen Teile der Röhre eine 4–5 cm lange Nickeldrahtspirale an, welche durch den oberen Rand des Schiffchens gestützt wird. Man evakuiert nunmehr die Röhre, erhitzt das Amalgam allmählich innerhalb 4 Stdn. auf 700°, läßt dann langsam trocknen H in den App. eintreten, erhitzt langsam weiter bis 1000° u. steigert nach beendigter Absorption die Temperatur rasch bis zum F. des Hydrürs. Man erhält so ein kompaktes, schwach grauweiß gefärbtes, völlig Hg-freies Prod.

Darst. des metallischen Sr: Man bringt das Strontiumhydrür in Mengen von ca. 10 g in eine auf der einen Seite geschlossene eiserne Röhre von 25 mm Durchmesser u. 10 cm Länge, welche in eine geneigt liegende Porzellanröhre von 40 mm Durchmesser u. 58 cm Länge eingeführt wird. Die Porzellanröhre ist innen mit einer Rolle aus Nickelblech ausgekleidet. Durch den Stopfen, welcher die obere Öffnung des Porzellanrohres verschließt, geht eine eiserne Röhre von 35 cm Länge u. 8 mm Durchmesser derart, daß ihr geschlossenes Ende etwa $\frac{1}{2}$ cm weit in die das Hydrür enthaltende Röhre hineinragt. Diese kleine eiserne Röhre wird innen durch einen Strom k. W. während der ganzen Dauer der Operation gekühlt. Man evakuiert den App., erhitzt ihn anfangs rasch auf ca. 600°, später langsam weiter bis auf 1100°, welche Temperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stde. beibehalten wird, und entfernt den freiwerdenden H ständig durch die Luftpumpe. Das so erhaltene, an der Luft sich rasch verändernde Metall enthält 98,6–99% Sr; die Verunreinigungen bestehen aus Nitrid, etwas Oxyd und Spuren von Carbid. Durch nochmalige Dest. im Vakuum erhält man ein noch reineres Metall mit 99,43% Sr.

Eigenschaften des metallischen Sr: In fein pulverisiertem Zustande entzündet sich das metallische Sr an der Luft von selbst und verbrennt zu einem Gemisch von Oxyd und Nitrid. Das Gleiche ist der Fall, wenn man ein Stückchen Metall mit einem harten Körper reibt. Das Sr besitzt etwa die Härte des Pb. In geschmolzenem Zustande haftet das Sr dem Fe fest an u. bildet mit dem Ni eine Legierung, welche durch Wasser nur langsam zers. wird. Bei 950° stößt das geschmolzene Metall Dämpfe in reichlicher Menge aus. Rauchende HNO₃ greift das Metall kaum an; auf tropfenweisen Zusatz von W. erfolgt stürmische Rk. und fast augenblicklich Lsg. Mit rauch. H₂SO₄ reagiert das Sr nur langsam, mit Schwefelsäuremonohydrat sehr lebhaft unter B. von S, H₂S und SO₂; nach einer gewissen Zeit läßt die Rk. nach, da sich das Sr mit einer Schicht von SrSO₄ überzieht. Eg. u. HCl greifen das Sr lebhaft an unter Entw. von H. In einem O-Strom entzündet sich das Metall unterhalb Dunkelrotglut u. verbrennt mit blendender, roter Flamme, wobei ein Teil des gebildeten SrO schm. In Stickstoffdioxyd fängt das Sr unterhalb Dunkelrotglut Feuer; das Reaktionsprod. enthält nur Spuren von Nitrid. In HCl-Gas gerät das Metall bei ca. 500° ins Glühen. Gegen Chlor ist Sr in der Kälte beständig, reagiert aber mit demselben bei 300° unter Funkenbildung. Mit Bromdampf tritt Rk. bei 400°, mit Joddampf unterhalb Rotglut ein. H₂S greift das Sr bei Rotglut an unter B. eines grauen, mit HCl H₂S entw. Pulvers. In CO-Gas verändert sich das Sr bei Rotglut nur langsam unter teilweisem Übergang in Carbid u. Oxyd. Längere Einw. von CO₂ bei heller Rotglut bewirkt B. von Kohlenstoff, etwas Carbid und Oxyd. S bildet bei Rotglut Sulfid. Beim Erhitzen im Phosphor-

dampf entsteht ein schwarzbraunes Prod., welches mit W. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt. Arsendampf greift das Sr bei 450° an. Zinn vereinigt sich mit dem Sr bei Rotglut unter Feuererscheinung. Bei Kirschrotglut bildet Kohlenstoff mit Sr eine Verb. von grauer Farbe, die mit W. Acetylen entwickelt. Beim Erhitzen in einer Acetylenatmosphäre auf 600° überzieht sich das Sr mit einer Schutzschicht von Kohlenstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 503—13. 5—20/6.)

DÜSTERBEHN.

H. v. Jüptner, *Einige Fragen aus der Chemie des Eisens*. Vf. stellt in einem zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft die bisher mit Hilfe der physikalischen Chemie auf diesem Gebiete erzielten Ergebnisse zusammen. Er bespricht zuerst Zustandsänderungen in Lsgg. im allgemeinen, sodann die Zustandsänderungen des reinen Eisens, bei dem man mindestens vier verschiedene Modifikationen, das δ -Eisen, γ -, β - u. α -Eisen unterscheiden muß. Sehr eingehend werden die verschiedenen Eisen-Kohlenstofflegierungen, die Eisencarbide, ihre Unterschiede und Stabilitätsgebiete besprochen. Ferner werden die Eisen-Silicium-, Eisen-Phosphor, Eisen-Kohlenstoff-Phosphor-Gleichgewichte u. schliesslich die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen bei den Eisen-Nickel-Legierungen beschrieben. Einzelheiten dieses Vortrages, der durch zahlreiche Diagramme erläutert ist, müssen im Original nachgelesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2376—2402. 21/7. [19/5.*])

BRILL.

Ch. Fabry u. H. Buisson, *Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Herstellung eines Systems spektroskopischer Normalen*. Die bisher benutzten Messungen von ROWLAND sind nicht frei von systematischen Fehlern. Die Vf. haben daher eine Neubest. der Wellenlängen eines Eisenbogenspektrums vorgenommen. Jeder Lichtstrahl wurde direkt mit ein und derselben Normalwellenlänge, nämlich der grünen Linie des Hg-Lichtes einer COOPER-HEWITTschen Lampe photographisch verglichen. Die Methode war dieselbe, die PEROT u. FABRY früher benutzt hatten (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 406). Die beigegebene Tabelle enthält Wellenlängen zwischen 360 und 650 $\mu\mu$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 165 bis 167. [16/7.*])

SACKUR.

G. Malfitano, *Über das elektrische Leitvermögen von kolloidalem Ferrichlorid*. Der Vf. und DUCLAUX haben scheinbar entgegengesetzte Resultate erhalten (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1245. 1486; C. 1905. II. 20. 195). Der Vf. zeigt, daß der Widerspruch nur ein scheinbarer ist, und daß die verschiedenen Resultate sich durch die abweichende Arbeitsweise erklären lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 172—74. [16/7.*])

SACKUR.

M. Levin, *Über den Ursprung der β -Aktivität des Thoriums und Aktiniums*. Es ist bekannt, daß von allen Zerfallsprodd. des Radiums nur das Ra C β -Strahlen von großem Durchdringungsvermögen aussendet. Die entsprechende Frage soll für Th u. Ac entschieden werden. Zu diesem Zweck wird zunächst Th X, dargestellt aus Radiothorium, durch starkes, andauerndes Glühen von der Emanation u. deren Zerfallsprodd. befreit. Nach raschem Abkühlen besaß es eine beträchtliche α -Aktivität (ca. 60% des Maximums), jedoch nur eine sehr geringe β -Aktivität. In dem Maße, wie sich die Emanation und die induzierte Aktivität neu bildete, nahmen die α - und β -Aktivitäten zu. Das Maximum der α -Aktivität wird etwas früher erreicht als das der β -Aktivität. Auch Thorium, welches durch mehrfaches Fällen mit NH_3 von Th X und nachheriges Glühen von allen seinen Zerfallsprodd. befreit wird, sendet keine größeren Mengen β -Strahlen aus. Da Th A sich strahlenlos umwandelt, so ist die ganze β -Aktivität des Thoriums auf Rechnung des Th B, bez.

Th C zu setzen (cf. S. 213). Th X, das aus Radiothorium erhalten wird, verliert die Hälfte seiner Aktivität in 2,65 Tagen.

Eine entsprechende Unters. mit *Aktinium* führte zu dem analogen Ergebnis, daß wiederum nur das letzte Zerfallsprod. — Aktinium B — β -Strahlen aussendet. Diese Verss. zeigen wiederum die weitgehende Analogie im Zerfalle des Thoriums und Aktiniums. (Physikalische Ztschr. 7. 513—18. 1/8. [15/5.] MC DONALD Physics Building, MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

B. Sabat, *Über den Einfluss der Radiumstrahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte*. KOHLRAUSCH hat beobachtet, daß das Leitvermögen von reinem W. durch Bestrahlung mit Ra-Strahlen vermehrt wird; er erklärt diese Zunahme jedoch nicht durch eine Vermehrung des Dissoziationsgrades, sondern durch eine beschleunigte Auflösung des Glases. Um einen etwaigen Einfluss auf das Leitvermögen von Elektrolyten festzustellen, wurden 0,2 g reines RaBr₂, das dem Vf. von CURIE überlassen wurde, in einem dünnen Glasröhrchen in das Innere eines Widerstandsgefäßes gebracht und die Veränderung des Leitvermögens der Lsgg. von NaCl, CaCl₂, BaCl₂, MgSO₄, ZnSO₄, K₂CO₃, HCl und NaOH untersucht. Es ergab sich stets ein geringes Ansteigen der Leitfähigkeit nach dem Einbringen des Ra. Dieses wird jedoch ausreichend durch die Temperaturerhöhung (0,3—0,4°) erklärt, welche die Lsg. unter der Einw. des Ra aufweist, u. kann aus den bekannten Temperaturkoeffizienten der Lsg. berechnet werden. Eine merkliche Vermehrung des Dissoziationsgrades unter der Einw. der β - und γ -Strahlen des Ra findet daher nicht statt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906. 62—79. [Jan.] Phys. Inst. d. Univ. Paris [CURIE].) SACKUR.

E. Rutherford u. B. B. Boltwood, *Das relative Verhältnis von Radium und Uran in radioaktiven Mineralien*. In einer früheren Mitteilung war angegeben worden, daß das Verhältnis Ra : U in den radioaktiven Mineralien $7,4 \cdot 10^{-7}$ ist (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 55; C. 1905. II. 536). Zum Vergleich war eine Lsg. von reinem RaBr₂ benutzt worden, welche eine bekannte Menge dieses Salzes enthalten sollte. Nach Messungen von EVE (cf. folgendes Ref.) mußte jedoch daran gezweifelt werden, ob dieser Gehalt richtig bekannt sei. Es wurde daher nach dem Verf. von EVE eine neue Standardlg. hergestellt, die $1,57 \cdot 10^{-5}$ mg RaBr₂ enthielt. Mit dieser wurde eine Pechblende von Nordcarolina (von 68,2% U) verglichen, und es ergab sich für das Verhältnis Ra : U der Wert $3,8 \cdot 10^{-7}$. Demnach würde eine Tonne Pechblende mit 60% U etwa 0,2 g Ra oder 0,35 g RaBr₂ enthalten. Dies ist auch die Menge, die praktisch aus der Pechblende herausgearbeitet werden kann. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 1—3. Juli. [April.]) SACKUR.

A. S. Eve, *Die Bestimmung des Radiums in Mineralien durch die γ -Strahlung*. Gewöhnlich bestimmt man den Ra-Gehalt eines Minerals durch die Messung von dessen Emanationsfähigkeit. Bequemer ist es jedoch, die γ -Strahlung als Maß für den Ra-Gehalt zu benutzen. Wie Vf. gezeigt hat (Philos. Mag. [6] 11. 586; C. 1906. I. 1527), haben die γ -Strahlen des Uraniums u. Aktiniums ein bedeutend schwächeres Durchdringungsvermögen als die des Ra u. Th. Werden daher die ersteren absorbiert, so erhält man in den durchdringenden Strahlen eine Energiequelle, die dem Gehalt an Ra oder Th im Mineral proportional ist. Man braucht dann die aktive Substanz nicht zu pulvern oder aufzulösen; es genügt, sie durch einen 1 cm dicken Pb-Schirm vom Elektroskop zu trennen. Allerdings ist das Verf. nur anwendbar für Mineralien, die entweder Ra oder Th und nicht beides zugleich enthalten. Da, wie besondere Verss. zeigten, Ra E keine oder nur leicht absorbierbare γ -Strahlen aussendet, so ist die gesamte γ -Strahlung der Pechblende auf Rechnung des Ra C

zu setzen. Nach dieser Methode ergab sich jedoch für Pechblende ein anderes Verhältnis von Ra zu U, als es RUTHERFORD u. BOLTWOOD früher gefunden hatten (cf. versteh. Ref.). Als Ursache wurde festgestellt, daß sich an den Glaswänden der früheren Standardlsg. Radiumbromid festgesetzt hatte. Eine neue Vergleichslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 0,27 mg RaBr_2 ; das Gewicht dieser kleinen Menge wurde festgestellt durch Vergleich der Aktivität mit einer abgewogenen Menge von 3,69 mg unter verschiedenen Bedingungen. Jetzt ergab sich vorzügliche Übereinstimmung zwischen der Emanationsmethode u. der neuen, die auf der Messung der γ -Strahlen beruht. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 4—7. Juli. [April.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

K. Friedrich u. A. Leroux, *Silber und Schwefelsilber*. Das Schmelzdiagramm einer Legierung von Ag u. Ag_2S , mit einem Gehalte von 0—97% Ag_2S , besteht aus drei Geraden und einem kurzen Kurvenstück, welches beim Erstarrungspunkt des reinen Ag beginnt u. die oberste, bei 906° verlaufende Gerade bei einer Konzentration von 11—15% Ag_2S trifft. Diese Gerade beginnt dicht hinter der Ordinatenachse, um nach den Haltepunktsbest. ihr Ende bei 90% Ag_2S zu finden. Die nächstfolgende Gerade, welche bei 806° auftritt, beginnt bei der Konzentration des eutektischen Punktes. Sie entspricht der Erstarrung von reinem oder wenigstens nahezu reinem Ag_2S . Die dritte Gerade bei 175° zeigt eine Umwandlung des Ag_2S in festem Zustande an. Das Erstarrungsbild läßt erkennen, daß Ag u. Ag_2S im fl. Zustande von der dem eutektischen Punkte entsprechenden Konzentration ab nicht weiter mischbar sind, sondern sich schichtenweise überlagern. Diese Annahme aus dem Diagrammbilde steht mit dem tatsächlichen Befunde im Einklang. Die Zus. der unteren Ag-reicheren Schicht ist bestimmt durch die Lage des eutektischen Punktes. Die Zerlegbarkeit des Ag_2S verursachte, daß die Unterss. über die Frage, ob von seiten des Ag_2S im fl. Zustande eine wirkliche Auflösung des Ag stattfindet, bei einer Konzentration von 97% Ag_2S abgebrochen werden mußten. Punkte, welche auf eine Verb. der obersten Geraden mit der bei 806° verlaufenden hindeuten, konnten nicht aufgefunden werden. Die beobachtete Erstarrungspunkts-erniedrigung des Ag auf Zusatz von Ag_2S stimmt mit der nach der Formel von RAOULT u. TANT'HOFF berechneten gut überein.

Für die B. von Haarsilber aus festem Ag_2S ist nicht die Ggw. von Wasserdampf, vielmehr das Vorhandensein von metallischem Ag die erste Bedingung. Unter dem Einfluß des Bogen- wie auch Sonnenlichtes wird Ag_2S zerlegt. Diese Erscheinung zeigt Selen- u. Tellursilber nicht. Die Zers. tritt um so rascher und stärker auf, je konzentrierter das Licht ist. Das weiße Ag in der Ag- Ag_2S -Legierung bekommt hierbei Anlauffarben. Das überaus prächtige Farbenspiel ist wohl auf die B. dünner Häutchen von Ag_2S auf dem Ag zurückzuführen. Die charakteristische Farbenrk. läßt mit leichter Mühe und unzweifelhafter Sicherheit schon bei schwacher Vergrößerung noch einen S-Gehalt von 0,01% nachweisen. (Metallurgie 3. 361—71. Freiberg (Sa.) Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakad.) BLOCH.

A. Manuelli, *Einwirkung von Schwefel auf die Lösungen von Metallsalzen*. Vorläufige Mitteilung. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß die Lsgg. der betreffenden Metallsalze im Rohr mit S eingeschlossen und nach Vertreibung der Luft mit Kohlensäure auf 150—180° erhitzt wurden. Dabei gab eine mit HCl angesäuerte Lsg. von Cuprichlorid ein Cuprosalz. Ebenso wurde eine Lsg. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu Cr_2O_3 reduziert. In beiden Fällen entstand gleichzeitig H_2SO_4 in großen Mengen. Vf. stellt weitere Mitteilungen in Aussicht, trotz der inzwischen erschienenen Arbeit von BRÜCKNER (S. 10), da dieser unter anderen Bedingungen

gearbeitet hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 703. 17/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Levin, *Über die Absorption der α -Strahlen des Poloniums*. Ebenso wie bei den Verss. von HAHN (S. 213) wurde der maximale Wirkungsbereich der α -Strahlen nach 2 Methoden bestimmt, nach der elektrischen und der Scintillationsmethode. Bei letzterer wurde die Dicke der Luftschicht gemessen, durch welche hindurch die α -Strahlen eines mit *Polonium* bedeckten Bi-Stabes den Zinksulfidschirm zum Leuchten bringen. Es ergab sich 3,78 cm; je ein Aluminiumblock von 0,0003 cm Dicke verminderte diesen Abstand um 0,49 cm. Die elektrische Methode ergab 3,86 cm. Es zeigte sich, daß Polonium eine homogene Strahlenquelle für α -Strahlen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 8—12. Juli. [20/5.] MACDONALD Physics Building, MCGILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Molybdändioxyds durch Bor und über die Verbindung von Bor mit Molybdän*. Das im elektrischen Ofen geschmolzene Mo greift die Kohletiegel stark an, und die in Ggw. von Kohlenstoff erhaltenen Schmelzen können infolge der Ggw. von Molybdänearbiden ein kristallinisches Aussehen annehmen. Schmilzt man ein Gemisch von Molybdändioxyd mit der theoretischen Menge Bor im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel zusammen, so erhält man reines, hämmer- und feilbares Molybdän. Mit einem Überschuss an Bor beginnt die M. schwerer schmelzbar zu werden, bis schliesslich der Tiegel durch die gebildete Borsäure angegriffen wird und nach und nach schm.

Ein Gemisch von Mo mit 15—20% Bor schm. bei Anwendung eines Stromes von 400 Amp. und 100 Volt innerhalb 2—3 Minuten in einem Magnesiatiegel. Bei höherem Borgehalt ist die Stromintensität auf 500—600 Amp. zu steigern und das Erhitzen 3—4 Minuten fortzusetzen. Bei dieser hohen Temperatur enthält die Atmosphäre des Ofens viel CO und CO₂, welche auf das Bor unter B. von Kohlenstoffborid einwirken. Das Aussehen und die Eigenschaften der Schmelzen wechseln mit deren Borgehalt. Reines Mo besitzt die D. 9,01 und ritzt Glas nicht. Schmelzen mit einem Borgehalt bis 20% sind weiß, brüchig und ritzen z. T. Quarz; ihre D. geht bis auf ca. 6 herab. Schmelzen mit noch höherem Borgehalt verlieren ihr metallisches Aussehen und bekommen eine bläulichgraue Farbe; ihre D. ermäßigt sich weiter, ihre Härte steigt so weit, daß sie z. T. Topas, aber nicht Rubin ritzen. Es lassen sich Schmelzen bis zu 45,6% Bor auf diese Weise darstellen, deren D. auf 3,3 sinkt.

Alle diese Schmelzen sind homogen, feinkörnig und manchmal von muscheligem Bruch; keine der Schmelzen enthält Kristalle oder Graphit; gebundener Kohlenstoff findet sich nicht anders, als in Form von Kohlenstoffborid. Fluor greift sie in der Kälte ohne Glüherscheinungen an, Chlor reagiert unterhalb Dunkelrotglut, beide unter Zurücklassung von um so mehr Kohlenstoffborid, je höher die M. im elektrischen Ofen erhitzt worden war. In fein pulverisiertem Zustande oxydieren sich die Schmelzen beim Erhitzen an der Luft und verbrennen im O-Strom. HF, HCl und Alkalilaugen sind ohne Einfluß auf diese borhaltigen Schmelzen, konz. H₂SO₄ löst sie in der Hitze, verd. HNO₃ langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, konz. HNO₃ greift sie in der Kälte lebhaft unter Entw. von roten Dämpfen an, schm. Alkalien und Alkalinitrate oxydieren sie, im letzteren Falle unter Glüherscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 169—72. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

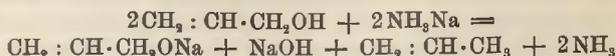
Francesco Ranfaldi, *Kristallographisches Studium einiger neuer organischer Substanzen. Natriumsalz der 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure*, $C_9H_3(NO_2)_2^{2,5}(COONa)^4[NHC_6H_3(CH_3)^5(NO_2)^4]^3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (vergl. CUTTITTA, S. 347). Die Verb. verbrennt beim Erhitzen im Ölbad heftig u. bildet trikline, gelbe Kristalle; $a : b : c = 1,52579 : 1 : 0,94494$; $\alpha = 76^\circ 11'$; $\beta = 81^\circ 27'$; $\gamma = 93^\circ 29'$; beobachtete Formen $\{100\}$, $\{001\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Vf. beobachtete auch einfache Zwillingsbildungen. Das ebenfalls von CUTTITTA (l. c.) beschriebene entsprechende *Pyridinsalz* $C_6H_3(NO_2)_2(COOC_5H_5N)[NHC_6H_3(CH_3)NO_2]$ bildet trikline, rote, glänzende Kristalle, F. 200° , $a : b : c = 1,35414 : 1 : 1,09430$; $\alpha = 87^\circ 16'$; $\beta = 76^\circ 36'$; $\gamma = 92^\circ 14' 6''$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{0\bar{1}\bar{1}\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. — Pt-Salz von *i-Lupanin*, $(C_{15}H_{24}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, vgl. SOLDANI u. BORRACCIA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 7. 12; Arch. der Pharm. 230. Heft 1). Gelbe, glänzende, monokline Kristalle, bei 185° sich bräunend, bei etwa 197° schm. u. gegen 210° sich zers. $a : b : c = 2,6124 : 1 : 1,3428$; $\beta = 83^\circ 46' 33''$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{210\}$. — *Äthylnaphtalat*, $C_{10}H_8(CO_2C_2H_5)_2$. Diese Verb., über die ERRERA nähere Mitteilungen machen wird, bildet monokline, gelbliche, glänzende, bezw. weiße opake Kristalle, F. $58-60^\circ$. $a : b : c = 1,0555 : 1 : 3,1814$; $\beta = 70^\circ 45' 27''$. Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{\bar{1}\bar{1}3\}$, $\{\bar{1}\bar{1}4\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{011\}$ und $\{012\}$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 715—24. 17/6. Messina. Mineralog. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Giuseppe Oddo und Efsio Mameli, *Über den Trichloräthyläther-1,2,2*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 480—90. — C. 1906. I. 442.)
ROTH-Cöthen.

Louis Henry, *Über die sekundären Alkohole des dichotomischen Oktans $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2$* . Von den 4 sich vom n. Nonan ableitenden, isomeren sekundären Alkoholen sd. der α -Alkohol bei $197-198^\circ$, der s. δ -Alkohol bei 193° . Die Verhältnisse ändern sich, sobald die beiden Enden der Kohlenstoffkette nicht gleich sind. Die 4 sich vom dichotomischen Oktan ableitenden, isomeren sekundären Alkohole, welche von Buelens und Muset aus den entsprechenden Aldehyden und Brommagnesiumverb. dargestellt worden sind, zeigen einen um so höheren Kp., je weiter sich die CHOH-Gruppe von der Verzweigungsstelle entfernt. Kp. des α -Alkohols 153 bis 154° , des β -Alkohols $160-161^\circ$, des γ -Alkohols $165-166^\circ$, des δ -Alkohols 171 bis 172° . Der α -Alkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot C_4H_9$, isomerisiert sich auf dem Wege über seine Haloidester in das isomere *Dimethylpentylcarbinol*, $(CH_3)_2COH \cdot C_6H_{11}$, Kp. 162° . Das Verhältnis der Flüchtigkeit der sekundären Alkohole $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot C_nH_{2n+1}$ zu den isomeren tertiären Alkoholen $(CH_3)_3COH \cdot CH_2 \cdot C_nH_{2n+1}$ ändert sich in dem Maße, wie der Kohlenstoffgehalt der Kette steigt. Bei den beiden Alkoholen C_6 beträgt die Differenz $+10^\circ$, bei den Alkoholen C_8 $+6^\circ$, bei den Alkoholen C_7 $\pm 0^\circ$, bei den Alkoholen C_9 -8° . In diesen beiden Alkoholreihen steigt der Kp. regelmäÙig, und zwar in der sekundären Reihe von C_6 zu C_3 von 102 auf 122, auf 142, auf 162° , in der tertiären Reihe von 112 auf 128, auf 142, auf 154° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 102—4. [9/7.*])
DÜSTERBEHN.

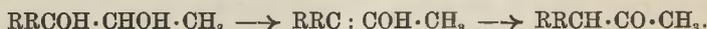
E. Chablay, *Über die Reduktion der primären ungesättigten Alkohole der Fettreihe durch die Metallammoniumverbindungen*. Während die Alkaliammoniumverb. mit den gesättigten Alkoholen Alkoholate bilden (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1343. 1396; C. 1905. II. 113), reagieren die ungesättigten Alkohole gemäß der Gleichung:

$2C_nH_{2n}O + 2NH_3Na = C_nH_{2n-1}ONa + NaOH + C_nH_{2n} + 2NH_3$. Es entsteht also neben dem Alkoholat der korrespondierende *Äthylen-KW-stoff*. Zur Darst. von *Propylen* läßt man *Allylkalkohol* in eine auf -40° abgekühlte Lsg. von Natriumammonium in fl. NH_3 eintropfen. 116 g Allylkalkohol liefern im Sinne der Gleichung:



22,32 l Propylen, bezogen auf 0° und 760 mm Druck. — Bei Einw. der Metallammoniumverbb. auf *Citronellol* reagiert nur ein Teil des H in der oben angegebenen Weise unter B. von *Dimethyl-2,6-okten-2*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{760} . 168 bis 169° , D^{20} . 0,789, $D^{22,5}$. 0,777, $n_D^{22,5} = 1,4484$, Mol.-Refr. 48,27, ber. 47,73. Ausbeute gering. — Die freien Alkalimetalle wirken weniger energisch; so liefert Allylkalkohol bei der Einw. von Na ein Gemisch von H und Propylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 123—26. [9/7.*].) DÜSTERBEHN.

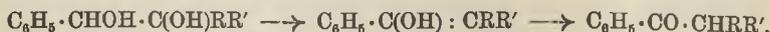
Tiffeneau u. Dorlencourt, *Umwandlung gewisser sekundär-tertiärer α -Glykole in Ketone und Umlagerung des Hydrobenzoin*. Die Umwandlung der Glykole und ihrer Halohydrine in Aldehyde oder Ketone ist einer Beobachtung von TIFFENEAU (S. 430) zufolge dann von einer molekularen Wanderung begleitet, wenn die erhalten bleibende OH-Gruppe einer C_6H_5 -Gruppe vicinal ist. Da die molekulare Umlagerung des Hydrobenzoin in Diphenylacetaldehyd unter den α -Glykolen einen besonderen Fall darzustellen scheint, haben Vf. nachzuweisen versucht, ob die eingangs erwähnte Bedingung stets notwendig und ausreichend ist. — Diäthylmethylglykol, $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_3$, und Diphenylmethylglykol, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_3$, verwandeln sich unter dem Einfluß von 25%ig. H_2SO_4 in die Ketone $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ u. $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$. Die Rk. wäre also wie folgt zu formulieren:



Bei den intermediär gebildeten Alkoholen befindet sich die OH-Gruppe also stets neben einem aliphatischen Radikal.

Diäthylmethylglykol, $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_3$, aus C_2H_5MgBr und Milchsäureäthylester, Kp . 194— 197° , D^{20} . 0,957. — *Diäthylaceton*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, Kp . 137 bis 138° ; *Semicarbazon*, F. 98° . — *Diphenylmethylglykol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_3$, aus C_6H_5MgBr u. Milchsäureäthylester, Kristalle aus A., F. 96° . — *Diphenylaceton*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, erhalten außerdem durch Oxydation von sekundärem Diphenylpropanol, F. 45— 47° ; *Semicarbazon*, F. 165— 166° .

Diäthylphenylglykol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, aus C_2H_5MgBr u. Phenylglykolsäureester, F. 89° , geht unter dem Einfluß von H_2SO_4 ohne Umlagerung in *Iso-pentylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$, Kp . 230— 236° ; *Semicarbazon*, F. 179° , über. — *Methylhydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$, aus CH_3MgJ und Benzoin, F. 104° , verwandelt sich unter dem Einfluß von H_2SO_4 ohne Umlagerung in *Methyldeoxybenzoin*, Kp_{25} . 193° ; *Semicarbazon*, F. 194° . — *Äthylhydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_2H_5)(C_6H_5)$, aus C_2H_5MgBr und Benzoin, F. 117° , bildet in gleicher Weise *Äthyldeoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$; *Semicarbazon*, F. 167° . — Bei diesen drei letzteren Glykolen erfolgt die Umwandlung wahrscheinlich in folgenderm Sinne:



Demnach ist die Umwandlung der disekundären oder sekundärtertiären α -Glykole in Ketone nur dann von einer molekularen Wanderung begleitet, wenn der intermediär

entstehende Alkohol ein aromatisches Radikal neben seiner OH-Gruppe enthält, u. diese wandernde OH-Gruppe außerdem keine Vinylfunktion besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 126—28. [9/7*]) DÜSTERBEHN.

F. Barmwater, *Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. III.* Während früher das Leitvermögen von Gemischen von Salzen in verd. Lsgg. (Z. f. physik. Ch. 28. 424; C. 99. I. 813) u. dasjenige von Gemischen von organischen Säuren (Z. f. physik. Ch. 45. 557; C. 1904. I. 3) untersucht wurde, werden nun Gemische beider Klassen von Elektrolyten, also von Säuren u. deren Salzen untersucht. Aus den *KK.* der Säuren und denen der Salze wird in analoger Weise wie in früheren Arbeiten die Leitfähigkeit des Gemisches berechnet, wobei der geringe Einfluss der S. auf den Dissoziationsgrad der Salze vernachlässigt wird. Die Werte für die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung werden bestimmt für *Essigsäure* Λ_{∞} 348,5, *Propionsäure* Λ_{∞} 343,0, *Glykolsäure* Λ_{∞} 347,9, *Buttersäure* Λ_{∞} 340,0. Die für die Gemische dieser Säuren mit ihren K- u. Na-Salzen (im Falle der *Buttersäure* auch mit dem *buttersauren Barium*) beobachteten u. berechneten Leitfähigkeiten stimmen hinreichend miteinander überein. Der Einfluss der Salze auf den Dissoziationsgrad der Säuren ist also der von der Theorie verlangte. (Z. f. physik. Ch. 56. 225—35. 17/7. [April.] Kopenhagen. Polytechnikum.) BRILL.

Albert Morel, *Verknüpfung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren.* (Vgl. HUGOUNENQ u. MOREL, C. r. d. l'Acad. der sciences 140. 150. 505. 859; C. 1905. I. 592. 863. 1225.) Lässt man auf das Chlorhydrat des Glykokoll-äthylesters COCl_2 in großem Überschuss in Ggw. von sd. Toluol einwirken, so bildet sich *Äthylglykokollisocyanat*, $\text{OC}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose Fl. von charakteristischem Geruch, $K_{p_{15}}$ 115—120°, liefert bei der Einw. von Anilin die *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 113—114°. Unter dem Einfluss von sd. W. verwandelt sich das Äthylglykokollisocyanat in *Carbaminodiessigsäure*, $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$, Kristalle aus W., F. 166—168°, bildet gut kristallisierende Salze. Mit einer alkal. Leucin-, bezw. Tyrosinlg. reagiert das Äthylglykokollisocyanat unter B. des *Glykokolleucin-harnstoffs*, $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kristalle aus verd. A., F. 183° unter Zers., l. in Alkalien, unl. in SS., bezw. des *Glykokolltyrosin-harnstoffs*, $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, Nadeln aus A., F. 214° unter Zers., l. in Alkalien, unl. in SS., färbt sich mit MILLON'S Reagens rot. Pepsin und Pankreassaft sind auf diese Harnstoffe ohne Wirkung.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 119—21. [9/7*]) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Spaltung der α -Aminoisovaleriansäure in die optisch-aktiven Komponenten.* Um die früher gezogenen Schlüsse zu prüfen, nach welchen die im Horn, im Kasein, in den Keimlingen von Lupinus, sowie die bei Hydrolyse der Protamine gefundene und die in der Bauchspeicheldrüse entdeckte Aminovaleriansäure wahrscheinlich die aktive α -Aminoisoverb. sei, gleichzeitig um die Synthese der natürlichen aktiven Aminovaleriansäure zu verwirklichen, hat Vf. die künstliche Racemverb. in die optischen Komponenten gespalten. Das gelingt mittels der Formylverb. (vgl. E. FISCHER, WARBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3997; C. 1906. I. 186) sehr leicht. Der Wert der einen für die spezifische Drehung einer Lsg. in 20%ig. HCl, $[\alpha]_D^{20} = +28,8^\circ$, stimmt mit dem von E. SCHULZE (Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 300 u. J. f. pr. Chem. [2] 27. 353) bei einer solchen aus Keimlingen von Lupinen gefundenen, 27,9°, hinreichend überein, so dass an der Identität des künstlichen und natürlichen Produkts kaum zu zweifeln ist. Vf. bezeichnet die natürliche Aminosäure als d-Verb., weil sie im Gegensatz zum natürlichen l-Leucin in wss. Lsg. nach rechts dreht. Aus Zweckmäßigkeitsgründen schlägt Vf. im Ein-

verständnis mit E. SCHULZE für die Aminosäure die abgekürzte Bezeichnung „Valin“ vor, für das Radikal $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}$, das in Polypeptiden enthalten ist, die Bezeichnung „Valyl“.

Experimenteller Teil. *d-l-Valin* (*racemische α -Aminoisovaleriansäure*). Wird am besten nach CLARC u. FITTIG aus käuflicher *α -Bromisovaleriansäure* (Reinigung dieser durch Auflösen in etwa $\frac{1}{2}$ Vol. PAe. und Auskristallisieren durch Abkühlen in der Kältemischung) dargestellt. Für die Umwandlung in die Aminosäure ist das Verf. von SLIMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 400; C. 1902. I. 574) geeignet. — *Formyl-d-l-valin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, dargestellt aus d-l-Valin bei dreimaligem Erhitzen mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge wasserfreier Ameisensäure wie beim Formylleucin. Rhombenähnliche Tafeln (aus W.), F. 139–144° (140–145° korr.); ll. in h. W., A., Aceton, wl. in Essigester, Ä., Bzl., fast unl. in PAe., ll. in Alkalien und NH_3 ; schmeckt sauer. — Löst man 20 g davon mit 54,5 g Brucin in 600 ccm h. Methylalkohol und läßt 2 Stunden bei 0° stehen, so scheidet sich das *Brucinsalz des Formyl-l-valins* in Nadelchen (aus Methylalkohol kristallisiert) aus; das Brucinsalz der d-Verb. bleibt in Lsg. — Die Darst. des freien *Formyl-l-valins* aus dem Brucinsalz (mittels NaOH und HCl, ist im Original ausführlich beschrieben; es bildet Prismen (aus h. W.), sintert bei 150° und ist bei 153° (korr. 156°) geschmolzen; Löslichkeit wie bei der Racemverb.; ist, wie alle diese Formylkörper, leicht hydrolysierbar; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in alkoh. Lsg. = –12,93 bis –13,07° ($\pm 0,2$), in wss. Lsg. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,9^\circ$ ($\pm 0,2$). — *Formyl-d-valin*, Darst. siehe Original; F. und sonstige Eigenschaften wie die l-Verb.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in alkoh. Lsg. = +12,8 bis +13,27°.

Zur Hydrolyse der Formylverb. kocht man diese mit der 10-fachen Menge HBr von 10% 1 Stunde unter Rückfluß, verdampft unter stark vermindertem Druck zur Trockne, bis das HBr-Salz auskristallisiert, löst dies in kaltem A., fällt die Aminosäure mit einem kleinen Überschufs von konz. wss. NH_3 , filtriert, wäscht bis zur völligen Entfernung des NH_4Br mit h. A., löst in der 10-fachen Menge von h. W. und fällt mit viel absol. A. — Beide Aminosäuren bilden, so gewonnen, feine, silberglänzende, mkr., meist sechseckige Blättchen. — *d-Valin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; F. 306° (315° korr.); sublimiert und zers. sich beim Erhitzen unter Anhydridbildung; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 20%ig. HCl = +28,7 bis +28,8° ($\pm 0,4$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in W. = +6,42° ($\pm 0,3^\circ$); schmeckt schwach süß und gleichzeitig etwas bitter. — *l-Valin*, l. in 17,1 Tln. W. bei 25° (d-l-Valin löst sich in 14,1 Tln. W. bei 25°); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 20%ig. HCl = –28,4 bis –29,04° ($\pm 0,4^\circ$); schmeckt stark süß. — *Phenylisocyanat-d-valin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$; man setzt zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 2 g d-Valin in 17 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 80 ccm W. 2,3 g Phenylisocyanat allmählich und unter Schütteln zu; mkr. kleine Prismen (aus W.), F. 140–145° (korr. 142–147°) unter schwachem Aufschäumen; l. in etwa 130 Tln. h. W. — *d-Phenylisopropylhydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$; man löst gepulvertes Phenylisocyanat-d-valin in 20%ig. HCl durch kurzes Aufkochen, verdünnt dann mit W. und läßt kristallisieren. Prismen (aus Ä.), F. 131 bis 133° (korr.), swl. in h. W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in absol. A. = –97,5° ($\pm 0,4^\circ$). — *Phenylisocyanat-l-valin*; Darst. und Eigenschaften wie bei der entsprechenden d-Verb. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in absol. A. = –19,02°. — *l-Phenylisopropylhydantoin*; Darst. und Eigenschaften wie bei der d-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2320–28. 7/7. [25/6.*] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

H. Ost, *Studien über Zelluloseacetate*. Zelluloseacetate werden hergestellt nach CROSS u. BEVAN (DRP. 85329 u. 86368), nach LEDERER (DRP. 118538, 120713 u. 163316), nach BAYER & Co. (DRP. 159524) u. nach der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (Franz. Pat. 347906). Angestellte Unterss. brachten den Vf. zur Überzeugung, daß nach allen Verff. identische Acetate, und zwar Triacetate der Zellulose entstehen, d. h. Ester, welche auf je 6 Atome 3 Acetylgruppen enthalten, u. daß diese

Triacetate sich nicht von der Zellulose selbst ableiten, sondern von einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Analog der Stärke wird auch die Zellulose bei der Hydrolyse Abbauprodukt von der allgemeinen Zus. $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ mit chemisch gebundenem W. liefern, und eine oder mehrere, den Erythroextrinen entsprechende hochmolekulare Hydrozellulosen bilden acetyliert die technisch wertvollen *Zelluloseacetate*. Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde, technisch wertlose Acetate u. als Endprodukt das kristallisierende Oktoacetat der Zellobiose, $(C_8H_{16}O_2)_2 \cdot H_2O = C_{12}H_{24}O_{11}$, u. das Pentaacetat der Glucose.

Hydrozellulose. Am sichersten gelangt man zu Prodd. von konstanten Eigenschaften, wenn man (vgl. GIRARD, Ann. Chim. Phys. [5] 24. 337) Watte mit Eg., dem 2–5% konz. H_2SO_4 zugesetzt sind, bei mäßiger Temperatur hydrolysiert. (Aschefreies Filtrierpapier ist etwas ärmer an C als Watte, es läßt sich auch schneller acetylieren; gegen FEHLINGSche Lsg. sind beide ohne Wrkg., von kochender Fuchsinlsg. werden beide schwach angefärbt.) Leichter als bei Zellulose ist die Hydrolyse bei Stärke nachzuweisen. Stellt man 5 g reine Kartoffelstärke mit 20 g Eg. u. 1 g konz. H_2SO_4 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist fast alles als Erythroextrin in Lsg. gegangen. Eg. allein, ohne H_2SO_4 , wirkt unter gleichen Bedingungen weder auf Stärke, noch auf Zellulose ein. Die Unterscheidung von *Zellulosehydrat* und *Hydrozellulose* (nach CROSS u. BEVAN) hält Vf. für unbegründet.

Zellulosetriacetate. Gute Films erhält man nach LEDERER so: Man tränkt 5 g Verbandswatte (Papier) mit 3%iger H_2SO_4 , preßt zwischen Filtrierpapier ab und trocknet an der Luft, so daß das Gewicht etwa 5,3 g beträgt. Dann erwärmt man in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 50–70°, vermischt 5 g dieser „Hydrozellulose nach GIRARD“ mit der darin enthaltenen H_2SO_4 mit 20 g Essigsäureanhydrid, anfangs unter Eiskühlung, so daß die spontane Erwärmung 30° nicht überschreitet, stellt dann bei Zimmertemperatur hin, verrührt die allmählich entstehende, durchscheinende Gallerte mit kaltem W., wäscht das sich körnig auscheidende Acetat sorgfältig aus u. trocknet. Oder man hydrolysiert mit Eg. u. H_2SO_4 , setzt dieser Mischung direkt Essigsäureanhydrid zu und scheidet die entstehenden fließenden Sirupe durch Eingießen in W. als durchsichtige, zähe Fäden ab, die feinst gemahlen u. nochmals sorgfältig ausgewaschen werden müssen. — Die Acetylierung nach BAYER & Co. dauert etwas länger; es findet unter Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 , mit oder ohne Eg., gleichzeitig Hydrolyse statt.

Analyse. Best. der Acetylgruppen. Aus dem Zelluloseacetat entstehen durch Kalilauge, namentlich durch kochende, nicht flüchtige SS. noch bevor alle Essigsäure abgespalten ist, eine quantitative Verseifung ist auf diesem Wege nicht möglich. Dazu verwendet man am besten kalte konz. H_2SO_4 , mit dem gleichen Vol. W. verd.; sie löst nach einigen Stdn. Triacetat klar u. farblos auf u. nach zweekmäßigem Stehen, vielleicht schon früher ist alle Essigsäure abgespalten; man verd., die Lsg. darauf mit W., destilliert im Dampfstrom u. titriert mit $\frac{1}{5}$ -n. Barytwasser und Phenolphthalein als Indikator; hält man die destillierende Lsg. genügend verd. und ist das den Dampfstrom liefernde W. durch Aufkochen von CO_2 befreit, so ist nach 4-stdg. Destillieren die flüchtige S. fast erschöpft. Die verseiften Zelluloseacetate liefern aber bei der Destillation Spuren weiterer flüchtiger Säuren, offenbar Zersetzungsprodukt der Zellulose, Ameisensäure und homologe Fettsäuren. — Verdünntere H_2SO_4 , 1:2 Vol. W., verseift die Triacetate in der Kälte nicht vollständig, löst sie in der Kälte auch nur zum Teil, während die Diacetate (s. unten) dadurch glatt gelöst und verseift werden. Sirupdicke Phosphorsäure von 65% H_3PO_4 löst langsamer als H_2SO_4 1:1, verseift aber vollständig. — Zur Elementaranalyse verwendete Vf. dünne Films, durch Lösen u. Filtrieren gereinigte, bei 110–125° bis zur Konstanz getrocknete Substanz (die Films enthalten wechselnde Mengen Feuchtig-

keit und sind ziemlich hygroskopisch). Die Zahlen stimmen vortrefflich auf *Triacetylzellulose*, $C_{71}H_{98}O_{49}$.

Diacetylzellulosen. Acetyliert man Zellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid u. wenig H_2SO_4 mit Eg. als Verdünnungsmittel, so läßt sich der Prozeß unter 30° halten und zu einem Zeitpunkt unterbrechen, wenn vorwiegend Diacetate entstanden sind. Ohne Eg. gelingt die Isolierung von Diacetat nur, wenn die Acetylierung unterbrochen wird, ehe alle Fasern aufgelöst sind. Die Gemenge von Di- u. Triacetat lösen sich in reinem Chlf. schwierig und unvollständig, leicht in alkoholhaltigem Chlf.; die Lösung gibt in der Regel elastische Films. Zum Entwässern vertragen die Films nur $105-110^\circ$, ohne sich gelb zu färben; sie werden durch Fuchsinlg. leichter angefärbt als die reinen Triacetate. — Zur Verseifung ist H_2SO_4 , 1:2 Vol. W., ausreichend. Interessante Acetate entstehen mit mehr H_2SO_4 , z. B. bei Zusatz von 1—1,25 ccm H_2SO_4 auf 5 g Substanz, 20 g Essigsäureanhydrid und 25 g Eg.; unterbricht man die Acetylierung, nachdem alles zu einem klaren Sirup gelöst ist, innerhalb der ersten 20 Stdn., so werden durch W. schleimige Massen gefällt, welche sich in A. u. teilweise schon in W. lösen und weniger als 50% Essigsäure u. weniger als 47% C enthalten; ihre Löslichkeit in Alkohol-Wasser geht beim Trocknen allmählich verloren; sie bestehen aus gemischten Schwefelsäure-Essigestern.

Die Tetraacetate von CROSS u. BEVAN; bearbeitet von H. Ost u. O. Voigt. Die Acetylierung nach CROSS u. BEVAN steht der nach LEDEBER u. BAYER & Co. in Bezug auf Einfachheit u. Sicherheit des Gelingens erheblich nach. Leichter u. sicherer als mittels Zinkacetat oder Magnesiumacetat und Chloracetyl gelingt die Acetylierung der Verbandwatte mit Essigsäureanhydrid und nicht zu wenig geschmolzenem, gepulvertem $ZnCl_2$ bei 30° , am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Eg.; die so entstehenden Films sind von hoher u. bleibender Elastizität. Das nach CROSS und BEVAN hergestellte, technisch wertvolle Zelluloseacetat ist aber nicht Tetraacetat, sondern, wie die Acetate von LEDEBER und BAYER & Co. auch, das Triacetat einer durch Hydrolyse schwach gespaltenen Hydrozellulose, etwa $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$, Bruttoformel, $C_{36}H_{42}O_{31}$.

Wahrscheinlich findet vollkommene Analogie zwischen Zelluloseacetaten und Zellulosenitratn statt; beiderseits sind im Höchsthalle 3 H-Atome auf je 6 C-Atome durch Säurereste ersetzbar. Die Nitrozellulosen werden danach auch von einer hochmolekularen Hydrozellulose abstammen; dem Nitrierprozeß geht die beginnende Hydrolyse voraus, u. die Ursache davon, daß die *Trinitrozellulose* immer weniger N enthält, als der Formel $C_6H_7O_6(NO_2)_3$ entspricht, ist, daß diese als Trinitrohydrozellulose chemisch gebundenes W., dazu wahrscheinlich auch Trinitrooxy- oder Trinitrooxyhydrozellulose beigemischt, enthält. (Z. f. angew. Ch. 19. 993—1000. 1/6. [30/4.])

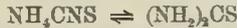
BLOCH.

Edmond Bauer, *Über die Dissociationskonstanten schwacher Säuren.* Aus der Absorption von CO_2 in reinem W. und in Lsgg. von Salzen solcher SS. werden nach einer von NERNST angegebenen, von SAND zuerst angewandten Methode (Z. f. physik. Ch. 48. 611; C. 1904. II. 499) die Werte von K. zunächst zur Kontrolle der Methode für einige organische SS. und dann für *salpetrige Säuren* bestimmt. Die Absorption der CO_2 wird durch Wägung des reinen W. resp. der Lsg. in einem Literkolben vor und nach der Sättigung mit CO_2 bestimmt. Für den durch den Ersatz der Luft durch CO_2 im Kolben veränderten Auftrieb, sowie für die im W. ursprünglich gelöste und dann durch CO_2 vertriebene Luftmenge werden genau berechenbare Korrekturen an den Resultaten angebracht. Die Löslichkeit von CO_2 in reinem Wasser bei 25° wird so zu 0,826 (Verhältnis der Konzentrationen in der Lsg. und im Gaszustande) bestimmt. Für *Buttersäure* ergibt sich nach diesem Verf. $K. 1,45 \cdot 10^{-5}$ bei 25° (OSTWALD $1,49 \cdot 10^{-5}$) *Benzoesäure* $K. 7,3 \cdot 10^{-5}$

bei 25° (was mit dem OSTWALDSchen Wert $6,5 \cdot 10^{-5}$ nicht, wohl aber mit dem von STEINITZ zu $7,28 \cdot 10^{-5}$ ermittelten übereinstimmt). *Salpetrige Säure*: $K. 6,4 \cdot 10^{-4}$. Dieser letztere Wert ist, wie die eingehende Fehlerdiskussion zeigt, bis auf $8-10\%$ unsicher. Die salpetrige S. ist also keine sehr schwache S.; die Lsgg. des reinen Kaliumsalzes erfahren demnach keine merkliche Hydrolyse, wie durch Leitfähigkeitsvers. bestätigt wird.

Indem die Leitfähigkeiten von KNO_2 - und von KCl -Lsgg. gleicher Konzentrationen verglichen werden, und das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung gleich dem Mittelwert 1,06 der ermittelten Verhältnisse gesetzt wird, berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2' -Ions zu 58. (Z. f. physik. Ch. 56. 215—22. 17/7. [Juli 1905] Berlin. Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

Paul Dutoit u. Léon Gagnaux, *Kinetik der Umwandlung Thioharnstoff* → *Ammoniumsulfocyanid in verdünnter wässeriger Lösung*. Die Vf. haben beobachtet, daß die Leitfähigkeit einer Lsg. von *Rhodanammonium* im Aceton mit der Zeit abnimmt. Sie vermuteten, daß eine Umwandlung in *Thioharnstoff* eintritt. Diese Annahme bestätigte sich nicht, trotzdem wurden sie angeregt, die Rk.:



in wss. Lsg. zu studieren. Es ergab sich, daß sich *Rhodanammonium* in $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. zwischen 140 u. 175° nicht in *Thioharnstoff* umwandelt, die umgekehrte Rk. tritt dagegen quantitativ ein. Zur kinetischen Unters. des Systems wurden die Lsgg. in Ölthermostaten bei Temperaturen zwischen 120 u. 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und nach bestimmten Zeiten bei Ggw. von wenig H_2SO_4 mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. titriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft monomolekular; sie wird durch verd. NaOH gehemmt, durch verd. H_2SO_4 beschleunigt. Der Temperaturkoeffizient beträgt 2,9 für 10°. (Journal de Chimie Physique 4. 261—66. 12/7. 1906. [Nov. 1905] Lausanne, Phys. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

D. Ackermann, *Benzolsulfomethylguanidin*. 0,9 g Methylguanidinnitrat, in 10 ccm W. gel., werden mit 8 ccm 33%iger NaOH und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Umschütteln erwärmt; beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die aus sd. W. umkristallisiert und mit A. gewaschen werden. F. 184° (unkorr.); in 100 Tln. W. von Zimmertemperatur lösen sich 0,04 Tle. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 332. 21/7. [19/6.] Marburg. Physiol. Inst.) BONA.

H. Gaudechon, *Wirkung der elektrischen Entladung auf Cyan*. Vf. hat unter Benutzung der BERTHELOtschen App. von neuem die Einw. des elektrischen Effluvioms auf reines, trockenes Cyan studiert und gefunden, daß sich keine einfachen Polymerisationsprodd. des Cyans bilden, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung von gasförmigem N feste, l. kohlenstoffreichere Kondensationsprodd. entstehen, deren Zus. mit dem Gasdruck, der elektrischen Ladungsfähigkeit der Apparate etc. wechselt. Nach Beendigung der elektrischen Entladungen bestand der Gasrückstand aus N oder einem Gemisch von N u. $(CN)_2$, er enthielt aber kein CO, keine CO_2 u. keine KW-stoffe. Die festen, braunen Körper waren teilweise oder völlig l. in W. u. A., stets völlig l. in verd. Alkalien, sie entwickelten beim Erhitzen stets etwas Cyan u. begannen sich bei Dunkelrotglut unter Abspaltung neuer N-Mengen zu zers., wobei sie gleichzeitig unl. in W. und mehr oder weniger swl. in Alkalien wurden. — Diese Körper nähern sich gewissen, von BERTHELOT bei der Einw. von Cyan auf A. und KCN-Lsgg. erhaltenen Kondensationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 117—19. [9/7.*]) DÜSTERBEHN.

Robert Luther u. Emanuel Goldberg, *Beiträge zur Kinetik photochemischer*

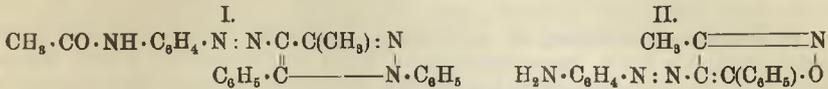
Reaktionen. I. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung. (Z. f. physik. Ch. 56. 43—56. 17/7. [März] Phys.-Chem. Inst. Leipzig. — C. 1906. I. 1693.) SACKUR.

P. Farup, *Über elektrolytische Reduktion.* (Of. Z. f. physik. Ch. 54. 231; C. 1906. I. 552.) Die sekundären elektrolytischen Vorgänge an der Kathode lassen sich in drei Einzelvorgänge zerlegen: 1. Transport des zu reduzierenden Stoffes zur Kathode hin, 2. die eigentliche Reduktion, 3. Wegdiffusion des Reduktionsprod. von der Kathode weg. Die Geschwindigkeit von 1. ist gegeben durch $v = k \cdot \frac{c - c_0}{\delta}$ pro Kathodenoberflächeneinheit; c u. c_0 sind die Konzentrationen des zu reduzierenden Stoffes in der Lsg. und an der Elektrode, δ die Dicke der Diffusionsschicht nach NERNST. Für Verss. mit *Azobenzol* in alkoh. Lsg. und einer rotierenden Spiralkathode ergab sich δ bei 100 Umdrehungen pro Min. = 0,02 mm, bei 1000 Umdrehungen zu 0,01 und bei 6000 zu 0,003 mm. Die Geschwindigkeit von 2. ist nach HABER (Z. f. physik. Ch. 47. 257; C. 1904. I. 1051) $v' = k' \cdot c[H]$, wenn $[H]$ die Konzentration des entladenen Wasserstoffs an der Kathode ist. Im stationären Zustande ist $v = v'$, also $v = k'[H]c \cdot \frac{k}{k'[H] + k}$, und für konstant gehaltenes Potential $v = k'c \cdot \frac{k}{k'\delta + k}$. Diese Gleichung ist für kathodische wie für anodische Depolarisationsvorgänge anwendbar. (Pharmacia 3. 1—16. Januar—Mai 1906. [Dez. 1905.*]) SACKUR.

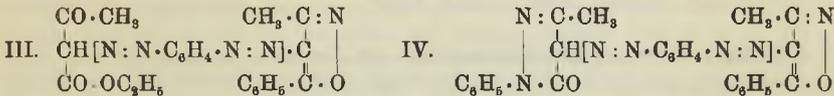
Carl Bülow u. Fritz Busse, *Fettaromatische, gemischte Disazoverbindungen des p-Phenylendiamins mit heterocyklischen Seitenketten.* Nach dem von NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 343. 1350) angegebenen Verf. zur Darst. von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen des p-Phenylendiamins (vgl. SCHRAUBE, DRP. 42011) hat BÜLOW (DRP. 42814) das Violett-schwarz dargestellt und später die Reaktion auf die Acetessigesterkombination übertragen. Die Verfasser berichten über Azoverbb. des p-Phenylendiamins, an dessen Seitenketten heterocyklische Isoxazol-, Pyrazol- u. Pyrazolonringe hängen. — Die Diazoniumlsg. des Acet-p-phenylendiamins (BÜLOW, ISSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2447. 4013; C. 1903. II. 669; 1904. I. 292) gab mit einer alkoh. Lsg. von Benzoylacetone und einer konz. wss. Lsg. von Na-Acetat das [Acet-p-phenylendiamin-azo]-benzoylacetone, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}] \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Goldgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 171°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Ä. und Lg., swl. in sd. W. und verd. Säuren; wird aus der tiefroten Lsg. in verd. NaOH durch überschüssige CO_2 gefällt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt. — Durch Kochen der Azoverb. mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. oder bei kurzem Erhitzen der Komponenten auf 120° wurde neben dem [Acet-p-phenylendiamin-azo-4]-1,5-diphenyl-3-methylpyrazol (I.) das [Acet-p-phenylendiaminazo]-benzoylacetone-diphenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als Hauptprod. erhalten. Die Verb. wurden durch Auslesen der Kristalle getrennt. — Die Pyrazolverb. kristallisierte aus A. in orangefarbenen Kristallen und schm. bei 229° unter Zers.; ll. in sd. A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Ä., Lg. und W., unl. in verd. Alkalien. — Das Diphenylhydrazon schied sich aus A. in gelben, bei 206° schm. Nadelchen ab; ll. in sd. A., Bzl., Chlf. und Eg., unl. in Ä., Lg., W. und verd. Ätzalkalien.

Bei 3-stünd. Kochen einer alkoh. Lsg. von Acet-p-phenylendiaminazobenzoylacetone mit Hydroxylaminhydrochlorid und der erforderlichen Menge n. KOH entstand das [Acet-p-phenylendiaminazo-4]-3-methyl-5-phenylisoxazol, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$; gelbe Nadeln aus A.; schm. bei 228° unter Zers.; l. mit goldgelber Farbe in A., Bzl.,

Chlf.; wl. in Ä. u. Lg., kaum l. in W. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. — Durch 4-stünd. Kochen mit alkoh.-wss. NaOH wurde die Acetylverb. zum [*p*-Phenylendiaminazo-4]-3-methyl-5-phenylisoxazol (II) verseift; gelbrote Nadeln aus A., F. 191°; unl. in Ä., Lg. und W., l. in verd. HCl, A., Aceton, Bzl.



und Eg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rot gefärbt. — Die Base liefs sich in salzsaure Suspension mit NaNO_2 diazotieren. — Die Diazoniumchloridlsg. gab mit einer alkoh. Lsg. von Acetessigester nach Zugabe von Na-Acetat den 3-Methyl-5-phenylisoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiaminazo-4]-acetessigester (III.); orangefarbene Nadelbüschel aus viel A., F. 151°; l. in A., Aceton, Bzl., Chlf. und Eg., fast unl. in Ä. und Lg.; in h. verd. NaOH mit rotvioletter Farbe, in konz. H_2SO_4 unl. mit dunkelroter Farbe. — Aus der Acetessigesterverb. und Phenylhydrazin in sd. Eg. wurde das 3-Methyl-5-phenylisoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiaminazo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IV.) erhalten; hellrote Nadelchen aus Nitrobenzol durch A. oder Eg.; schm.



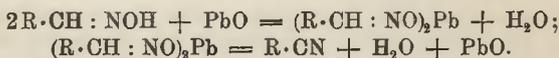
bei 205–206° unter Zers., unl. in Ä., Lg. und W., zll. in viel sd. A., Aceton, Bzl. und Chlf., ll. in Nitrobenzol; unl. in konz. HCl und in NaOH; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotviolett gefärbt.

Zum Beweis, daß die Formulierung des Disazofarbstoffs (IV.) die richtige ist, stellten die Vf. ihn in der umgekehrten Reaktionsfolge dar. Durch Überführung des [*p*-Phenylendiaminazo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (BÜLOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 177; C. 1900. I. 463) in sein Diazoniumsalz u. durch Kombination des letzteren mit Benzoylacetone wurde das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiaminazo-4]-benzoylacetone, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_6$ erhalten; kugelig gruppierte Nadelchen aus viel sd. A., schm. bei 231–232° unter Zers.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in NaOH sind rot gefärbt; aus der letzteren Lsg. fällt die Substanz durch überschüssige CO_2 . — Bei 4-stünd. Kochen der Benzoylacetoneverb. in A. mit Hydroxylamin entstand der oben beschriebene Disazofarbstoff, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2459–66. 21/7. [2/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

E. O. Sommerhoff, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens der Trinitrobenzol-derivate mit cyclischen Aminen.* Pikrinsäure zeigt nicht nur gegen Wolle das eigentümliche Verhalten, je nach der Behandlungsweise verschieden gefärbte Verbb. zu geben (vergl. v. GEORGIEVICIS, S. 37), sondern auch gegenüber aromatischen Aminen. In alkoh. Lsg. gibt Pikrinsäure mit Dimethylanilin sofort das gelbe Pikrat, in Benzollsg. dagegen zuerst eine momentane Rotfärbung. Betupft man Pikrinsäure mit Anilin, so färbt sie sich zuerst rot und erst nach einiger Zeit gelb. Färbt man Wolle mit Pikrylchlorid, so wird sie beim Kochen zunächst orangerot, beim Trocknen wird sie allmählich gelb. Die Eigenschaft der Trinitrobenzoesäure, mit 1 Mol. Pseudocumidin eine farblose und eine gefärbte Verb. zu geben, ist von NÖLTING und SOMMERHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 76; C. 1906. I. 664) beschrieben worden. Auch von Trinitrobenzol, Pikrylchlorid und Pikramid sind Verbb. mit cyclischen Aminen bekannt. Wie es scheint, vermag ein Amin im Maximum so viel Moleküle Trinitrobenzol (oder Derivate desselben) aufzunehmen, als es selbst Benzolkerne enthält. Die Färbung der Verbb. Trinitrobenzol + Amin

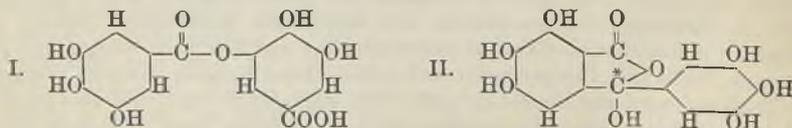
wird mit Zunahme des Mol.-Gew. des Amins vertieft. Der Eintritt einer Methylgruppe in den Trinitrobenzolkern bewirkt Farbaufhellung, in das Amin dagegen Farbvertiefung der Molekularverb. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 270—71. 15/7. [20/6.] Le Havre.) PRAGER.

W. Borsche, *Überführung der Aldoxime in Säurenitrile*. Aldoxime, R·CH : NOH, werden durch die Einw. wasserentziehender Mittel in Säurenitrile, R·CN, übergeführt. Als Dehydratationsmittel hat der Vf. erfolgreich trocknes PbO verwendet. Die Rk. verläuft in 2 Phasen:



Um die Rk. zu mildern, wird dem Reaktionsgemisch Sand beigemischt. Es wurden aus Benzaloxim, Anisaloxim, Cuminaloxim, Önanthaldoxim und Furaldoxim die entsprechenden Nitrile dargestellt. — Ketoxime zers. sich mit PbO in komplizierter Weise; sie geben neben W., (NH₄)₂CO₃ u. undefinierbaren Prodd. reichliche Mengen an regeneriertem Keton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2503. 21/7. [10/7.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Dekker, *Über die Konstitutionsformel des Tannins*. Gelegentlich der Unters. von Gerbstoffen hat der Vf. sich mit der Frage nach der Konstitution des Tannins beschäftigt. Da das Tannin optisch-aktiv ist, so genügt nicht die SCHIFFSche Digallussäureformel (I), die kein asymm. C-Atom aufweist. SCHIFF versuchte, die optische Aktivität durch die Annahme von Diagonallbindungen in den Benzolkernen zu erklären. Vorzuziehen ist eine Formel nach der KEKULÉSchen Benzolauffassung. — Für das Tannin (Tanninum levissimum purissimum Schering) fand der Vf. $\alpha_D = 65^\circ$ (FLAWITZKI: ca. 60°; GÜNTHER: 75°; WALDEN: 15—75°). — Beim Kochen einer wss. Tanninlg. mit 1/4 Volumen 10%ig. H₂SO₄ verringert sich die Drehung, und zwar nach einer Stunde auf $\alpha_D = 22^\circ$, nach 2 Stdn. auf 7°, nach 6 Stdn. auf 6°. Diese Abnahme wird durch den Übergang des Tannins in Gallussäure veranlaßt. — Die Tanninformel muß ein asymm. C-Atom aufweisen, ferner sind für sie die folgenden Daten maßgebend: 1. die empirische Zus. C₁₄H₁₀O₉; 2. das Tannin durch Hydrolyse fast völlig in Gallussäure übergeführt werden kann; 3. die B. von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation; 4. die Darst. einer Hexamethylverb. (s. u.); 5. die Best. der elektrischen Leitfähigkeit, die so geringe Zahlen gab, das in dem Tannin kaum eine S. vorliegen kann; 6. BÖTTINGERS Unters. des Benzoylderivats, das ebenfalls die Abwesenheit einer CO₂H-Gruppe und die wahrscheinliche Anwesenheit einer CO-Gruppe zeigte. — Das von HERZIG u. TSCHERNE beschriebene Methylderivat von der Zus. C₂₄H₃O₇(OCH₃)₃, bezw. C₂₅H₁₀O₇(OCH₃)₃ kann auch als Hexamethylverb., C₁₄H₄O₄(OCH₃)₃, aufgefaßt werden. — Ein weiteres Hilfsmittel für die Ermittlung der Struktur des Tannins bietet nach der Ansicht



des Vfs. das Acetyltannin, das er durch 6-stdg. Kochen von Tannin mit Acetanhydrid und Na-Acetat neben Triacetyl-gallussäure erhielt; Körnchen aus A., F. 129°; unl. in W., ll. in sd. A., sl. in Aceton, unl. in NaOH, $\alpha_D = 64,4^\circ$ (in Aceton). Beim Kochen mit alkoh. KOH wird es verseift. — Die Acetylverb. enthält also keine COOH-Gruppe und ist nach der Acetylbest. ein Hexaacetyltannin.

Der Vf. diskutiert verschiedene Formeln für das Tannin, die aus zwei Resten $C_6H_2(OH)_3 \cdot C$ gebildet sind, und kommt zu dem Schlufs, dafs die Formel II. mit dem asymm. C-Atom (*) die oben gestellten Forderungen erfüllt. Der Vf. schlägt für Tannin die Bezeichnung „Gallusgerbstoff“ oder „Gallotannid“ und für die Körperklasse die Bezeichnung „Gerbstoffe“ oder „Tannide“ vor. (Ber. Dtsch. ehem. Ges. 39. 2497—2502. 21/7. [30/6.] Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Bemerkungen über Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte*. Polemik gegen LUNDÉN (Z. f. physik. Ch. 54. 532; C. 1906. I. 1014. cf. auch die Polemik des Vfs. gegen EULER S. 324.) Die von LUNDÉN beanstandete qualitative Schätzung der Hydrolyse und die Darst. von Neutralsalzlsgg. durch Titration hat Vf. nur in Notfällen angewandt, wenn die festen Salze wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht zu isolieren waren. Die Annahme LUNDÉNS, dafs die abnorme Hydrolyse darauf zurückzuführen sei, dafs die betreffenden Verbb. amphotere Elektrolyte sind, kann die Abnormitäten für die Oximidoketone erklären; aber da diese von LUNDÉN auf ihre amphotere Natur nicht geprüft wurden, ist seine Annahme, dafs alle Pseudosäuren nur amphotere Elektrolyte sind, unwahrscheinlich und vielfach unmöglich. Die vom Vf. beobachtete langsame Neutralisation läfst sich nicht mit der Saponifikation vergleichen und beruht sicher auf intramolekularer Umlagerung. Ebenso die B. von farbigen Ionen u. farbigen Alkalisalzen aus farblosen, konstitutiv unveränderlichen H-Verbb. Dafs elektrische Ladung die Farbe hervorruft, ist unwahrscheinlich, weil Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1084; C. 1906. I. 1546) gezeigt hat, dafs auch farbige Ester durch die Umlagerung entstehen. Die Ammoniakmethode ist zur Unterscheidung der Enole von den isomeren Ketonen sehr wohl geeignet.

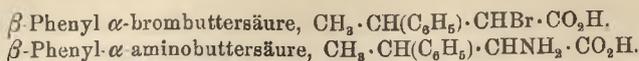
Vf. verwarft sich dagegen, dafs er abnorm hohe Temperaturkoeffizienten als ausschließliche Kennzeichen für Pseudosäuren betrachtet hat. Die vom Vf. gefundenen Neutralisationsphänomene bleiben, selbst wenn einzelne der untersuchten Verbb. sich auch als amphotere Elektrolyte erweisen sollten, charakteristisch für Pseudosäuren. (Z. f. physik. Ch. 56. 57—64. 17/7.) BRILL.

Emil Fischer u. Wilhelm Schmitz, *Über Phenylbuttersäuren u. ihre α -Amino-derivate*. Da die γ -Phenyl- α -aminobuttersäure von KNOOP u. HÖSSLI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1477; C. 1906. I. 1882) von anderen Eigenschaften ist als das gleichbenannte Präparat der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 351; C. 1906. I. 915), so haben die letzteren folgenden Weg zur Aufklärung der Differenz eingeschlagen: sie stellten fest, dafs aus der von ihnen beschriebenen Phenäthylmalonsäure durch CO_2 -Abspaltung eine Phenylbuttersäure, u. zwar eine von der γ -Phenylbuttersäure verschiedene entsteht, dafs die Malonestersynthese auch bei den Halogenderivaten des Äthylbenzols in normaler Weise verläuft, und dafs — dieses bildet die Ursache der Differenz — das in der üblichen Weise durch *Einw. von Chlor auf sd. Äthylbenzol* bei Tageslicht dargestellte sogenannte ω -Chloräthylbenzol in überwiegender Menge das α -Chloräthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$, enthält, denn es gibt bei 10-stünd. Kochen mit W. und Kupfernitrat mindestens 60% der Theorie an Acetophenon. — Unterscheidet man die isomeren Radikale $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$ und $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot$ als primäres, resp. sekundäres Phenäthyl (statt des Ausdruckes Phenyläthyl), so sind die von den Vff. aus Chloräthylbenzol dargestellten und früher beschriebenen Derivate der Malonsäure und Phenylbuttersäure wie folgt zu formulieren und zu benennen:

sek. Phenäthylmalonester, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$,

sek. Phenäthylmalonsäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$,

sek. Phenäthylbrommalonsäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2H)_2$,



Experimenteller Teil. *prim. Phenäthylmalonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$; man versetzt 6,5 g Na, gelöst in 90 ccm absol. A., mit 45 g Malonester und 30 g β -Bromäthylbenzol, erhitzt 6 Stunden am Rückfluschkühler und verseift je 23 g des Esters mit 25 ccm KOH (D. 1,32) auf dem Wasserbad; farblose, lanzettähnliche Nadelchen (aus h. W.) oder kleine Nadeln (aus h. Bzl. oder Toluol), F. 130—131° (korr.) unter CO_2 -Entw., ll. in A. u. h. W. — *Äthylester*; farbloses, dickes Öl, Kp_{16} . 178—182°. — *γ -Phenylbuttersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$; entsteht durch Erhitzen von *prim. Phenyläthylmalonsäure* bei 140° bis zum Aufhören der Gasentw. glänzende Blättchen (aus h. W.), F. 51°; ist bei gewöhnlichem Druck destillierbar; zwl. in h. W. — Ca-Salz; Nadeln. — *prim. Phenäthylbrommalonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$, entsteht aus 11 g *prim. Phenäthylmalonsäure*, gelöst in 110 ccm reinem Ä., und 10 g Br. — Feine Nadeln (aus h. W.), F. 158° (korr.) unter CO_2 -Entw.; ll. in h. W., sl. in Ä. und A., zwl. in k. Bzl. und Toluol. — *γ -Phenyl- α -brombuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$; entsteht aus *prim. Phenäthylbrommalonsäure* beim Erhitzen auf 160—165°, bis die Gasentw. beendet ist. Dickes Öl, $\text{Kp}_{0,5}$. gegen 150°, swl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl. u. PAe. — *γ -Phenyl- α -aminobuttersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; man erhitzt *γ -Phenyl- α -brombuttersäure*, in der fünffachen Menge von wss. NH_3 von 25% gelöst, 3 Stunden auf 100°. — Cu-Salz; flockiger, schwach blauer Nd.; swl. in W. — *β -Phenylbuttersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus sek. Phenäthylmalonsäure bei 140—145°; kleine Nadeln (aus h. W.), Prismen (aus PAe.), F. 38 bis 39° (korr.), Kp . 270°, Kp_{16} . 160°; wl. in h. W.; sl. in h. PAe. — Ca-Salz, Öl, in k. W. löslicher als in warmem; seine Lsg. gibt mit Bleiacetat einen weissen, amorphen Nd. — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$. Nadeln (aus h. W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2208—15. 7/7. [12/6.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

J. Kondakow und J. Schindelmeiser, *Über das schwedische Terpentinöl*. Die Vf. haben im schwedischen Terpentinöl *p-Cymol* aufgefunden. Kp . 174—176°; D^{19} . 0,854; $n_D = 1,490$ 13. (Chem.-Ztg. **30**. 722—23. 25/7. Dorpat.) FRANZ.

Alb. Vesterberg, *Zur Kenntnis des Elemiharzes*. V. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1242; **23**. 3186; **24**. 3834. 3836.) Von den durch BAUP (Jahresber. f. Chem. 1851. 528) aus dem Elemiharze gewonnenen Substanzen: Amyrin, Brein, Breidin und Bryoidin sind bisher nur die beiden Amyrine (VESTERBERG, l. c., TSCHIRCH, SAAL, Arch. der Pharm. **242**. 361; C. **1904**. II. 526) und das Broyidin (FLÜCKIGER, N. Rep. Pharm. **24**. 220; VESTERBERG, l. c., TSCHIRCH, CREMER, Arch. der Pharm. **240**. 293; C. **1902**. II. 235. 651) näher untersucht. Durch Aufarbeitung von Rückständen der Myrindarst. hat der Vf. eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich dem Brein von BAUP entspricht. — Das *Brein*, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}(\text{OH})_2$ (?), wurde aus den Rückständen, welche die alkoh. Mutterlaugen bei der Myrindarst. lieferten, durch Extraktion mit Bzl. erhalten. Neben dem in Tafeln kristallisierenden Brein schieden sich gelbliche, prismatische Kristalle aus, die zwischen 170 und 180° schm. u. ein nicht ganz reines Brein oder vielleicht eine besondere Modifikation desselben sind. — Das Brein kristallisiert aus A. in Prismen, schm. bei 216—217°; aus Bzl. scheidet sich in schmalen, spitzigen Blättern aus, die 2 Mol. Kristallbenzol enthalten und an der Luft verwittern; zl. in k. Bzl., zwl. in A., leichter beim Erwärmen. 100 Tle. A. von 97,5% lösen bei 14,2° 2,7 Tle. Brein. $[\alpha]_D = +65,5^\circ$ (in A.). Es gibt mit Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., die sich beim Erwärmen schwarzbraun färbt. — Das durch Kochen des Breins mit Acetanhydrid

dargestellte Acetat, $C_{30}H_{46}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, wurde aus Lg. in spitzen Tafeln, die oft zu Drusen vereinigt waren, oder in mehr „isodiametrischen“ Kristallen erhalten; F. 196°; wl. in A., ll. in Bzl., zl. in h. Eg. u. k. Lg. Es entfärbte Bromlsg. unter HBr-Entwicklung. — Das Brein ist vielleicht ein Oxyamyrin, das nicht mit dem synthetisch erhaltenen Oxyamyrin, $C_{30}H_{47}O \cdot OH$, identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2467—72. 21/7. [2/7.] Ultuna b. Upsala.) SCHMIDT.

J. Biehringer und **W. Borsum**, *Über die schwefelsauren Salze des o-Tolidins und die Titrierung des schwefelsauren Benzidins*. Neutrales o-Tolidinsulfat wird aus der salzsauren Lsg. des Base durch viel konz. H_2SO_4 gefällt. Das Salz, swl. in W., wird beim Schütteln mit W. vollständig gespalten, so daß man es mit NaOH in Ggw. von Phenolphthalein glatt titrieren kann. Das saure Sulfat gibt bereits an A. oder Amylalkohol Säure ab. — Das neutrale Benzidinsulfat wird bei seiner geringen Löslichkeit nicht völlig zerlegt, was erst bei höheren Temperaturen eintritt. Soll in der Kälte titriert werden, so muß Chlorbarium hinzugesetzt werden. (Chem.-Ztg. 30. 721—22. 25/7. Braunschweig. Techn. Hochschule.) FRANZ.

Gustav Heller, *Über mineralisaure Salze der Phtaleinreihe. I.* (In Gemeinschaft mit **Otto Langkopf**.) Das durch Verschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol entstehende *Gallein* vermag mit Mineralsäuren zu salzartigen Verb. zusammenzutreten. Dieses Verhalten läßt sich zur Reinigung des Handelsprod. benutzen. Man erwärmt 1 Tl. Handelsprod. mit 10 Tln. 96%ig. A. und 1 Tl. konz. HCl gelinde, wobei schnell fast vollständige Lsg. eintritt. Aus der filtrierten Lsg. wird das *Gallein* durch W. wieder gefällt; von dem so erhaltenen Prod. wird 1 Tl. in 4 Tln. A. und 2 Tln. alkoh. HCl bei Zimmertemperatur gel.; nach 12 Stdn. wird das auskristallisierte Salz abfiltriert, ausgewaschen, in konz. H_2SO_4 gel. und die durch Glaswolle filtrierte Lsg. mit W. versetzt, wodurch das *Gallein* in reinem Zustande gefällt wird. Dieses Präparat wird von A. und Aceton mit nur ganz schwach gelbroter Farbe gel. — *Salzsaures Galleinalkoholat*, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_6O$, braune, vierseitige Säulen oder Tafeln mit abgeschrägter Ecke, l. in A. u. Aceton. — *Salzsaures Galleinacetonat*, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$. B. aus in Aceton gel. *Gallein* und konz. HCl. Blauschwarze, rhombische Nadeln. — *Salzsaures Galleinmethylalkoholat*, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_4O$, Nadeln aus Methylalkohol + Ä. — *Schwefelsaures Gallein*, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$. B. aus der Lsg. von *Gallein* in Aceton durch verd. H_2SO_4 . Harte Krusten, ll. in A., Aceton. — *Bromwasserstoffsäures Galleinacetonat*, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot HBr \cdot C_3H_6O$.

Zur Darst. von *Galleinäthylester* erhitzen die Vff. 1 Tl. *Gallein* mit 6 Tln. absol. A. und 2 Tln. gesättigter alkoh. HCl 6 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler; man gießt dann in W. und behandelt das abfiltrierte Prod. mit ziemlich konz. Sodalsg., wobei der Äthylester in ein wl. Na-Salz verwandelt wird. Dieses wird abfiltriert, mit W. ausgewaschen und durch verd. HCl zerlegt. — *Salzsaurer Galleinäthylester*, $C_{22}H_{16}O_7 \cdot HCl$. B. aus dem Ester, A. und alkoh. HCl. Braunrote Nadeln, l. in A., swl. in Aceton. — *Schwefelsaurer Galleinäthylester*, $C_{22}H_{16}O_7 \cdot H_2SO_4$, rotbraune Nadeln, fast unl. in Aceton.

Gallein bildet zwei verschiedene *Hydrate* der Zus. $C_{30}H_{12}O_7 \cdot H_2O$. Gießt man die alkoh. Lsg. eines mineralisauren *Galleinsalzes* in sd. W., so erhält man ein rotbraunes, kristallinisches Pulver, $C_{30}H_{12}O_7 \cdot H_2O$, welches bei 180° wasserfrei wird u. von 240° ab sintert. In feinerer Verteilung (und mit deshalb anscheinend größerer Löslichkeit) entsteht dieses Hydrat, wenn man die alkoh. Salzlsg. in kaltes W. gießt, oder wenn man die Alkalisalze des *Galleins* durch Mineralsäure zersetzt. Übergießt man dieses Hydrat mit wenig Aceton oder A., so entsteht eine vio-

lette Lsg., die bei Zusatz von mehr Aceton, bezw. A. oder beim Erwärmen in Rot umschlägt.

Ein anderes Hydrat der Formel $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2O$ entsteht, wenn man die Lsg. von Gallein in Aceton mit Chlf. versetzt. Es ist ein schwärzlich rotes Kristallpulver, welches sich auch in wenig A. sofort rötlich und nicht zunächst violett löst. Diese rote Form entsteht auch, wenn man die Alkalisalze des Galleins mit Essigsäure zersetzt.

Von *Oxyhydrochinonphtalein* stellten die Vf. folgende Salze dar: *Salzsaures Oxyhydrochinonphtaleinalkoholat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_6O$, Nadeln, ll. in A. u. wasserhaltigem Aceton. — *Salzsaures Oxyhydrochinonphtaleinacetat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$, Nadeln. — *Schwefelsaures Oxyhydrochinonphtalein*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$, Nadeln.

Cörulein liefert ebenfalls mit Mineralsäuren Salze; die Menge der gebundenen Säure betrug ca. $\frac{3}{4}$ Mol. auf 1 Mol. Cörulein. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 265 bis 269. 15/7. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) PRAGER.

R. Padova, *Kondensationen mit Anthranol*. Wird ein Gemisch von 5,8 g Anthranol, 4,3 g Benzoylchlorid und 25 ccm Pyridin 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so entsteht neben Anthrachinon ausschliesslich *Benzoylanthranol*, weisse Nadeln, F. 163—165°, ohne eine Spur eines Anthronderivates. — Die Verss., durch Kondensation von Anthranol mit Anilinsalzen oder Dimethylanilin in Ggw. von Eg. oder konz. H_2SO_4 zu γ -monosubstituierten Anthracenderivaten zu gelangen, oder Anthranol in Ggw. von Piperidin, Natriumäthylat oder -amylat mit Benzophenon zu kondensieren, schlugen sämtlich fehl. Dagegen reagierte Anthranol lebhaft mit Benzophenonchlorid, wenn man 1 Mol. des ersteren, gel. in möglichst wenig Xylol, $2\frac{1}{2}$ Stunden mit der äquimolekularen Menge Benzophenonchlorid am Rückflusskühler erhitzte. Das Reaktionsprod., welches durch sd. Aceton zerlegt werden konnte, bestand aus einem Gemisch von *Dianthranol*, weisse Nadeln aus Xylol und Eg., zers. sich zwischen 243 u. 249° (Bad: 230°), unl. in sd. Aceton, mit viel *Diphenylanthrachinomethan* oder *Diphenylmethylenanthrachinon*, $(C_{27}H_{18}O)_3 = [(C_6H_5)_2C:C < (C_6H_4)_2 > CO]_3$. Letztere Verb. kristallisiert aus Eg. und Bzl. in kaum gelblichgefärbten Nadeln, F. 195—197° (Bad: 190°), l. in Bzl., Xylol, Chlf., Eg., Pyridin, Amylalkohol u. Aceton mit citronengelber bis roter Farbe, wl. in A. und Holzgeist, unl. in Lg. und PAe., l. ohne Zers. in konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe. Ausbeute 50%. Der Körper depolymerisiert sich unter dem Einfluss des Lösungsmittels, und zwar um so mehr, je stärker die Konzentration der Lsg., und je höher der Kp. des Lösungsmittels ist, im Einklang mit der Farbe der Lsg. Mit Bzl. verbindet sich der Körper zu einer bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum leicht zerfallenden Verb. von der Zus. $(C_{27}H_{18}O)_3 + 2C_6H_6$. In Ggw. von Chinolin, oder $CaCO_3$ verläuft die Einw. des Benzophenonchlorids auf Anthranol in der gleichen Weise. — Dihydroanthracen-9,10 liefert beim Erhitzen mit 2 Mol. Benzophenonchlorid auf 250° neben Anthracen eine geringe Menge einer in weissen Nadeln kristallisierenden Verb. vom F. oberhalb 300°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 121—23. [9/7.*]) DÜSTERBEHN.

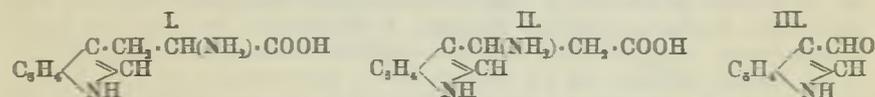
Walther Hausmann und **O. Wozasek**, *Über die Entgiftung des Solanins durch Kohlensäure*. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die hämolytische Wrkg. des Solanins aufgehoben. Vertreiben der Kohlensäure durch Luft stellt die hämolytische Wrkg. des Solanins wieder her. Solaninhydrochlorat und Solanincitrat verhalten sich gleich. Solaninhämolyse tritt auch in sauerstoffreier Atmosphäre auf. Es ist also die Entgiftung des Solanins durch Kohlensäure nicht auf Sauerstoffmangel zurückzuführen. Sapotoxin wird durch Kohlensäure nicht entgiftet.

(Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 304—9 28/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.)
ABDERHALDEN.

O. Carrasco u. M. Padoa, *Über die Bildung und Zersetzung des Indolkerns durch die katalytische Einwirkung von Nickel* (vgl. PADOA Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 219; C. 1906. I. 1436). Nach den vorliegenden Unters. wird der Indolkern durch Nickel bei 200° aufgespalten unter B. von *o*-Toluidin als Endprod. *Monomethyl-o-toluidin* lässt sich dagegen bei 300° bei Ggw. von Nickel zu Indol kondensieren, so dass man also mit ein und demselben Mittel die entgegengesetzte Rk. ausführen kann. Auch wird *Monomethyl-o-toluidin* und wahrscheinlich auch andere N-methylierte Verb. unter der katalytischen Einw. von Nickel z. T. entmethylert.

Experimenteller Teil: Geschmolzenes Indol wurde in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr gebracht, das reduziertes Nickel enthielt, und ein Strom von H bei 200° durchgeleitet. Aus dem basischen Reaktionsprod. wurde *o*-Toluidin, identifiziert durch sein Pikrat $C_7H_7NC_3H_3O_7N_3$, F. 212—215° unter Zers., isoliert. Als Zwischenprod. ist wahrscheinlich die B. von *Monomethyl-o-toluidin* anzunehmen: ein hydriertes Indolderivat entstand dabei nicht. Auch *Methylketol* liefert unter den gleichen Bedingungen *o*-Toluidin. — Beim vorsichtigen Zutropfen von *Monomethyl-o-toluidin* auf reduziertes Nickel bei 300—330° bildet sich in einer Ausbeute von etwa 6%, *Indol*, identifiziert durch sein Pikrat $C_8H_7NC_3H_3O_7N_3$, neben *o*-Toluidin. Indolin entsteht nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 699—708. 17/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

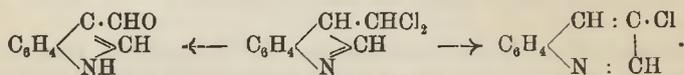
Alexander Ellinger, *Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß*. III Mitteilung: *Oxydation des Tryptophans zu β -Indolaldehyd* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1801; Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 325; Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2884; C. 1904. I. 1610; 1905. I. 265; II. 1256). In seiner letzten Mitteilung hat der Vf. aus theoretischen Gründen für das Tryptophan die Konstitution I. bzw. II. angenommen. Weitere Ergebnisse waren durch die Oxydation des Tryptophans zu erwarten. — Die aus diesem durch $FeCl_3$ erhaltene Verb. C_8H_7ON (HOPKINS, COLE, Journ. of Physiology 29. 451; C. 1903. II. 1011) hat der Vf. durch $KMnO_4$ in alk. Lsg. bei 50—60° zu der β -Indolcarbonsäure, $C_8H_7O_2N$ (CIAMICIAN, ZATTL. Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1933; ZATTL. FERRATINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2296), oxydiert, sowie durch Synthese als β -Indolaldehyd (III.) charakterisiert. —



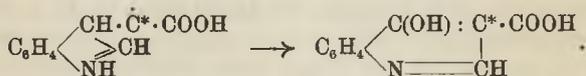
Aus dem Tryptophan wurde der β -Indolaldehyd durch einstünd. Erwärmen der wss. Lsg. mit der fünffachen Menge $FeCl_3$ in 10%ig. Lsg. auf dem Wasserbade und nachfolgendem $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen erhalten. Tafeln aus A. F. 159°; besaß die von HOPKINS und COLE angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen seiner Lsg. mit der gleichen Menge 20%ig. H_2SO_4 oder HCl färbt sich die Lsg. intensiv gelbrot; beim Erkalten scheidet sich aus ihr ein roter Farbstoff aus, der in gewundenen Nadeln kristallisiert u. unscharf bei ca. 175° schm. — Mit Hippursäure, Na-Acetat u. Acetanhydrid gibt der Aldehyd ein Azlakton (vgl. ERLISMAYER JUN., LIEBIGS Ann. 275. 3; 307. 138; 337. 265; C. 1905. I. 376). — Die β -Indolcarbonsäure zerfiel beim Erhitzen über ihren F. in CO_2 und Indol.

Zur Synthese des β -Indolaldehyds wurde eine alkoh. Lsg. des Indols mit Chlf. zum Sieden erhitzt und zu der sd. Lsg. innerhalb 2 Stdn. eine 10%ig. alkoh.

KOH hinzugegeben. Der nach dem Abdestillieren des A. und Chlf. verbleibende Rückstand wurde durch Dest. mit Wasserdampf vom Indol und dem gleichzeitig mit dem Aldehyd entstehenden β -Chlorchinolin, C_9H_8NCl (EDINGER, LUBBERGER, J. f. pr. Chem. [2] 54. 340; C. 97. I. 242), befreit. Aus der in dem Kolben verbleibenden wss. Lsg. kristallisierte der Aldehyd in schwach gelblichen Nadeln. — Die Trennung des Indols und des β -Chlorchinolins wurde durch Ausschütteln ihrer äth. Lsg. mit 2%ig. HCl bewirkt. — β -Chlorchinolin, Kp_{16} . 141°; Kp_{764} . 256–257° (unter geringer Zers.). — $AuCl_3 \cdot C_9H_8NCl \cdot HCl$, F. 173°, nach dem Umkristallisieren aus HCl. — Für die Synthese ergibt sich unter Annahme eines Cl-haltigen Zwischenprod. das Schema:



Die B. des Chlorchinolins vollzieht sich unter HCl-Abspaltung und gleichzeitigem Übergang des Indol-Fünfringes in den Sechsering des Chinolins. In ähnlicher Weise muß man sich auch die Entstehung der Kynurensäure aus dem Tryptophan im Tierkörper vorstellen, das nämlich die dreigliedrige Seitenkette des Indolringes zu einer zweigliedrigen oxydiert wird, und das mit dem Carboxyl verbundene C-Atom (*) der Seitenkette sich bei der Schließung des Chinolinringes beteiligt:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2515–22. 21/7. [12/7.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmak.) SCHMIDT.

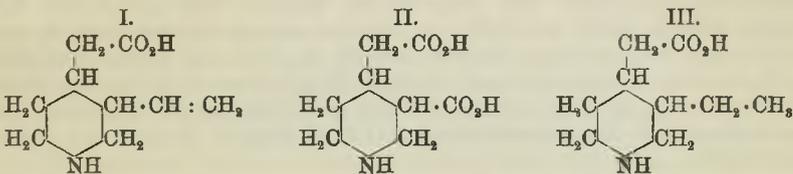
G. Mazzara und A. Borgo, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrazol*. Pyrazol liefert mit SO_2Cl_2 das bereits von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 715) erwähnte 4-Chlorpyrazol, $C_4H_3ClN_2$, das auf diesem Wege zuerst rein erhalten werden konnte. — Zur Darst. des Pyrazols empfehlen Vf. die Methode von PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2950; C. 99. I. 197), indem sie Acetylen unter einem höheren Druck auf Diazomethan einwirken ließen. (Ausbeute fast 85%) 10 g des Pyrazols wurden in 100 g absolutem Ä. gel., vorsichtig mit 24 g SO_2Cl_2 bei 0° versetzt (Ausbeute 8 g). Das so erhaltene 4-Chlorpyrazol bildet aus PAe. trimetrische (C. VIOLA), farblose Kristalle, F. 77° (KNORR: 69–71°), von aromatischem Geruch. a:b:c = 0,8026:1:0,8284 — 1-Methyl-4-chlorpyrazol, $C_5H_3ClN_2CH_3$. B. bei kurzem Erhitzen von 4 g Chlorpyrazol in Methylalkohol mit 2,5 g KOH in Methylalkohol u. etwas überschüssigem CH_3J . Gelbe Fl. von durchdringendem Geruch, bei längerer Einw. des Lichtes sich rötend, Kp_{765} . 167°, noch bei –10° flüssig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 704–10. 17/6. Parma. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Amé Pictet, *Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks*. Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Chemie der Tabakalkaloide. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. I—XXIII. 5–20/6.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Koenigs, *Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darstellung der Erkenntnisse, durch welche die Konstitution der Chinaalkaloide, insbesondere des Chinins, Conchinins, Cinchonins u. Cinchonidins, aufgeklärt worden ist. Bezüglich dieses ersten Teiles der Abhandlung muß auf das Original verwiesen werden. Der experimentelle Teil

der Abhandlung enthält Ergänzungen zu den früheren, in den Ber. Dtsch. chem. Ges. veröffentlichten Mitteilungen des Vfs. Es werden genaue Angaben gemacht für die Darst. des *Merochinens*, $C_9H_{15}O_2N$ (s. Formel I.), nach folgenden Verfahren: 1. aus *Cinchen* u. Phosphorsäure bei 170–180°; 2. aus saurem weinsauren Cinchen und W. bei 170–180°; 3. aus *Chinen* und Phosphorsäure bei 170–180°; 4. aus *Cinchonin* durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure; 5. aus *Cinchotoxin* durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure. Letztere B. war von SKRAUP (Monatshefte f. Chemie 24. 298; C. 1903. II. 297) bestritten worden. Die bequemste Darst. des Merochinens ist die unter 4. genannte. Aus der methylalkoh. Lsg. scheidet sich das Merochinen auf Zusatz von Essigäther in farblosen Kristallen ab, die bei 223–224° unter Zers. schm. Ll. in W., swl. in k. A., kl. in Ä., Chlf. Die 10%ige wss. Lsg. zeigte $[\alpha]_D^{20} = +27,58^\circ$. Chlorhydrat, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$, Kristalle, sil. in W. und A., F. 146–148°. Au-Salz, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. ca. 142° (Zers.). — *Merochinenmethylester*, $C_{10}H_{17}O_2N$, wird aus Merochinen, $CH_3 \cdot OH$ und H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhalten, ist ölig, bildet aber ein kristallisiertes Chlorhydrat. — *Merochinenäthylester*, $C_{11}H_{19}O_2N$. B. aus Merochinen, absol. A. und HCl-Gas. Öl, bei 254–255° teilweise unzers. destillierbar. Chlorhydrat, $C_{11}H_{19}O_2N \cdot HCl$, Nadeln, F. 165°, l. in Chlf. Au-Salz, gelbe Nadeln, F. 102° (Zers.). Bromhydrat, Kristalle, F. 158°. — Beim Kochen von Merochinen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetylmerochinen*, $C_{11}H_{17}O_3N$, farblose Warzen oder Tafeln aus Ä., F. 110°, l. in W. Es besitzt schwach basische u. ausgeprägt saure Eigenschaften. Der *Äthylester des Acetylmerochinens*, $C_{13}H_{21}O_3N$, ist ölig. — *Nitroso-merochinen*, $C_9H_{14}O_3N_2$. B. aus Merochinen, $NaNO_2$ -Lsg. und verd. H_2SO_4 . Fast farblose Kristallmasse, F. 67°. Ca-Salz, $Ca(C_9H_{13}O_3N_2)_2 + 2H_2O$, farbloses Kristallpulver.

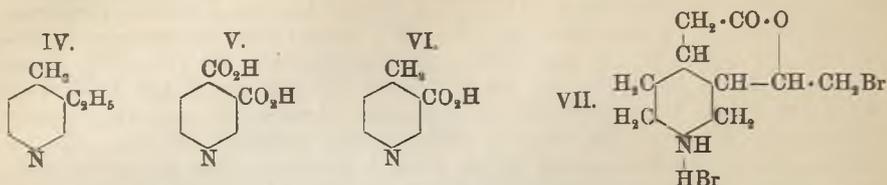
Der oxydative Abbau des Merochinens zu *Cincholoiponsäure* (s. Formel II.) u. Ameisensäure gelingt am besten, wenn man eine Lsg. von 4 g Merochinen in 50 g W. u. 6 g H_2SO_4 unter Eiskühlung innerhalb $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden mit 500 cem 2%iger $KMnO_4$ -Lsg. versetzt. — Die Reduktion von Merochinen zu *Cincholoipon* (s. Formel III.) wird in folgender Weise ausgeführt: Man löst 20 g Merochinen 8–14 Tage mit 200 cem rauchender HJ (D. 1,96) stehen; dann versetzt man die Lsg. im



Kältegemisch portionsweise mit Zinkstaub und 100 cem eiskaltem W. u. digeriert 2–3 Tage unter Kühlung. — Das *salzsaure Salz des Cincholoiponäthylesters* ist in Chlf. ll.; auf Zusatz von Essigäther fällt es in Kristallen, F. 158°, aus. — Die Überführung von Merochinen in β -Äthyl- γ -methylpyridin (sog. β -Collidin) (s. Formel IV.) verläuft befriedigend, wenn man 2 g Merochinen mit 12 cem verd. HCl (1 Tl. HCl, D. 1,19, + 2 Tle. W.) und 13 g Sublimat 9 Stunden auf 250–260° erhitzt. Das β -Äthyl- γ -methylpyridin hat den Kp_{713} . 190–191°, das Pikrat schmilzt bei 148 bis 150°, das Au-Salz, $C_9H_{11}N \cdot HAuCl_4$, bei 140–141°, das Pt-Salz gegen 220°, das $HgCl_2$ -Doppelsalz bei 105–106°. Durch Erwärmen mit $KMnO_4$ -Lsg. wurde die Base oxydiert wobei Cinchomeronsäure (s. Formel V.) und Homonikotinsäure (siehe Formel VI.) erhalten wurden.

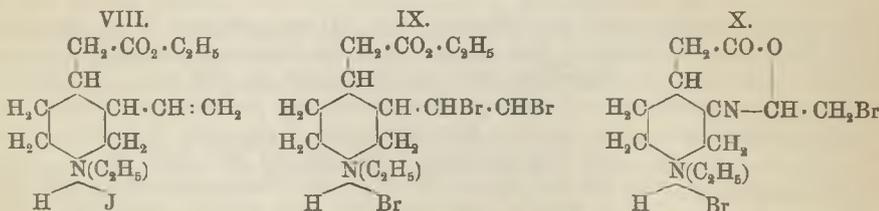
Versetzt man die wss. Lsg. von Merochinen mit Bromwasser bis zur eben beginnenden Ausscheidung eines Perbromids (welches man durch etwas SO_2 wieder

zersetzt), so erhält man beim Einengen bromwasserstoffsaurer Brommerochinen, $C_9H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ (F. 248—250°), dessen Konstitution durch Formel VII. auszu-



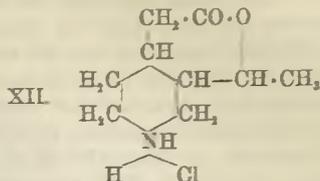
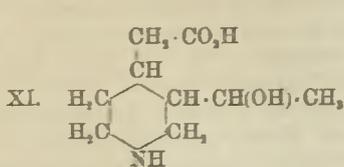
drücken ist. Dieses Salz ist identisch mit demjenigen, welches COMSTOCK und KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1992) durch Oxydation von Chinin u. Cinchonin mit Chromsäure und darauffolgende Behandlung der sirupösen Mutterlaugen der Chinin- und Cinchoninsäure mit Bromwasser erhalten hatten; dem Salze wurde damals die Formel $C_9H_{13}ONBr_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ zugeschrieben, welche also jetzt durch $C_9H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ zu ersetzen ist. — GRIMAUZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 575; C. 98. I. 782) hat bromwasserstoffsaurer Brommerochinen nitrosiert und so ein Nitrosamin vom F. 87,5—88° erhalten. Vf. hat diese Verb. nach den Angaben von GRIMAUZ dargestellt; sie hat die Zus. $C_9H_{13}O_3N_2Br$, schm. in reinem Zustande nach vorherigem Sintern bei 98°, ist in k. A., Ä., Lg. wl., in A., Bzl., Chlf. bedeutend leichter l., in k. Soda ist sie unl., in k. verd. NaOH und Barytwasser aber l., hat also Laktonecharakter. — Kocht man bromwasserstoffsaurer Brommerochinen 24 Stdn. mit W. u. schüttelt dann mit AgCl, so erhält man beim Eindampfen der filtrierten Lsg. salzsaures Oxymerochinen, $C_9H_{15}O_3N \cdot HCl$, Nadeln aus ($CH_3OH + \dot{A}$), F. 208 bis 210°; das zugehörige Pt-Salz, $(C_9H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. gegen 240°, das Au-Salz gegen 184°. Das freie Oxymerochinen kristallisiert mit $1H_2O$ und schm. bei 254°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es acetyliert, das Acetyl-derivat wurde in Form des Au-Salzes, $C_{11}H_{17}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Kristalle, F. ca. 214°), isoliert.

Durch Vermischen von 3 g Merochinenäthylester mit 2,4 g C_2H_5J wurde jodwasserstoffsaurer N-Äthylmerochinenäthylester, $C_{13}H_{24}O_2NJ$ (s. Formel VIII., Nadeln, F. 156—157°), dargestellt. Das entsprechende salzsaure Salz $C_{13}H_{24}O_2NCl$ bildet Prismen, F. 220—221°, ll. in W., A., das bromwasserstoffsaurer Salz Kristalle, F. 194°. Aus letzterem Salz entsteht mit Br in Chlf. das bromwasserstoffsaurer N-Äthylmerochinenäthylesterdibromid, $C_{13}H_{24}O_2NBr_2$ (s. Formel IX.), farblose Nadeln, F. 182°. Wird dieses durch Kochen mit sehr verd. HBr verseift, so entsteht bromwasserstoffsaurer N-Äthylbrommerochinen, $C_{11}H_{19}O_2NBr_2$ (s. Formel X.), Nadeln, F. 218—220°.



Bei $1\frac{1}{2}$ —2-stdg. Erhitzen von Merochinen mit 85%ig. wss. Arsensäurelösung auf 180—190° entsteht Oxydihydromerochinen, $C_9H_{17}O_3N$ (s. Formel XI.), farblose Prismen mit $2H_2O$, F. ca. 220°. Diese Verb. vereinigt sich mit Salzsäure zu salzsaurem Merochinenlaktone, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$ (s. Formel XII.), Kristalle, F. 255—256°, ll. in W., h. $CH_3 \cdot OH$, wl. in absol. A.; optisch-inaktiv; gibt mit $Br + NaOH$ CBr_4 ,

mit $J + NaOH CHJ_3$, enthält also wohl eine CH_3 -Gruppe. Das zugehörige Pt-Salz, $(C_9H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei 189—190°. Salze des Merochinenlaktone entstehen



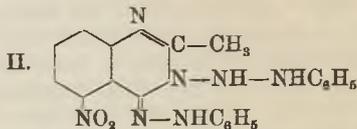
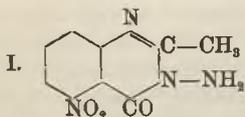
auch, wenn man Merochinen mit Halogenwasserstoffsäure auf 140—145° erhitzt. Daneben entsteht das linksdrehende Salz einer Base, welche von saurer $KMnO_4$ -Lsg. sofort angegriffen wird, u. vielleicht Allo- oder β -Isomerochinen ist. (LIEBIGS Ann. 347. 143—232. 28 5. [6 3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) PRAGER.

H. Fühner, *Ein physiologischer Beitrag zur Frage der Konstitution der Farbammoniumbasen*. Die Farbstoffe der Methylenblaugruppe und die Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe besitzen nach HANTZSCH in freier Form die Konstitution von Ammoniumbasen mit dem Unterschiede, daß die Basen der beiden letzten Gruppen unbeständig sind und schnell in Pseudobasen übergehen, die der ersteren dagegen sich als beständige Verbb. erweisen. — Die charakteristische physiologische Wrkg. methylierter Ammoniumverbb. ist die Curarewirkung. Ebenso wie die von POHL (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 13. 479) untersuchten Papaverinderivate, zeigen das *Cotarnin* und *Hydrastinin*, sowie das *Auramin*, *Malachitgrün* und *Methylviolett* (Kristallviolett) keine Curarewirkung. Die genannten Prodd. gehören zu den umlagerungsfähigen Ammoniumbasen. Dagegen besitzt das *Methylgrün*, dessen freie Ammoniumbase beständig sein muß, typische Curarewirkung. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den HANTZSCHSchen Anschauungen. — Beim *Methylenblau* fehlt die Curarewirkung; ihm kommt vielleicht die KEHRMANNsche orthochinoidie Azthioninmformel und nicht die Ammoniumformel zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2437—38. 21 7. [30 6.] Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

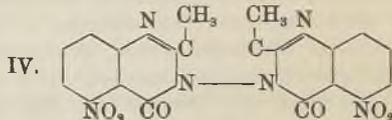
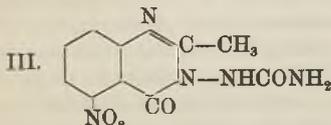
Marston Taylor Bogert und Harvey Ambrose Seil, *Untersuchungen über Chinazoline*. 15. Mitteilung. *Über ein 3-Aminochinazolin und das entsprechende 3,5-Dichinazolyl aus 6-Nitroacetylanthranil und Hydrazinhydrat*. 6-Nitroacetylanthranil gibt mit Hydrazin analog wie mit primären Aminen (vgl. BOGERT u. SEIL, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1305: C. 1905. II. 1502) ein Chinazolinderivat. Bei Überschuß an Nitroacetylanthranil können beide NH_2 -Gruppen des Hydrazins in gleicher Weise reagieren, so daß ein Dichinazolyl gebildet wird.

Experimenteller Teil. 2-Methyl-3-amino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_9H_9O_5N_4$ (L). B. 6-Nitroacetylanthranil wird mit der ber. Menge 33%ig. Hydrazinhydratlsg. einige Minuten lang gekocht, die Lsg. fast zur Trockene verdampft und filtriert. Der Rückstand wird zuerst mit verd. Essigsäure gewaschen, dann einige Male mit W. und schließlich mit einem Gemisch aus A. und W. extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ein kleines Volumen eingedampft. Lange, farblose Prismen (aus verd. A.), F. 152—153° (korr.), l. in W., A., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., fast unl. in Äther. Hydrochlorid, flache, glitzernde Platten (aus verd. HCl), F. 253—254° (korr.), unl. in W., l. in verd. HCl. Wird durch sd. W. nicht hydrolysiert. Pt-Salz, gelbe Platten, die nicht analysiert werden konnten, da sie immer durch etwas Pt verunreinigt sind. — Wird das Aminochinazolin in überreichlichem Essigsäureanhydrid gelöst, so entsteht 2-Methyl-3-diacetylamino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{13}H_{12}O_5N_4$. Lange Nadeln (aus A.), F. 233° (korr.), unl. in W., l. in

h. A., unl. in k. A. Verss., das Aminochinazolin zu bromieren, verliefen negativ. Dagegen entsteht glatt *Brom-2-methyl-3-diacetyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{18}H_{17}O_5N_4Br$, wenn eine Lsg. des Aminochinazolins in Essigsäureanhydrid bis zur Entfärbung mit einer Lsg. von Brom in Essigsäureanhydrid versetzt wird. Kleine, gelbe Kristalle (aus verd. A.), die bei 105° erweichen u. bei 110° (korr.) schmelzen. — Beim Kochen des Aminochinazolins mit Phenylhydrazin, direkt oder in essigsaurer Lsg., entsteht das *Phenylhydrazon des 2-Methyl-3-phenylhydrazino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolins*, $C_{21}H_{18}O_2N_7$ (II). Grofse, glänzende Platten (aus A. und Tierkohle), F. $124-125^\circ$ (korr.). — *2-Methyl-3-uramino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{10}H_9O_4N_5$ (III), kann aus dem Aminochinazolin u. Kaliumcyanat nicht



erhalten werden. Dagegen entsteht diese Verb., wenn Semicarbazin, analog wie Hydrazin, auf 6-Nitroacetylanthranil einwirkt. F. $236-264^\circ$ (unkorr.). — Analog wurde aus 4-Nitroacetylanthranil *2-Methyl-3-uramino-7-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{10}H_9O_4N_5$, dargestellt. Krusten weißer, seidenglänzender Kristalle (aus Wasser),



F. 266° (korr.). Verss., eine Schließung der Uraminoseitenkette zu einem neuen Trazining herbeizuführen, verliefen negativ. Beim Kochen des Uraminochinazolins mit Essigsäureanhydrid entsteht *2-Methyl-3-diacetyluramino-7-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{14}H_{13}O_8N_5$. Weiße Kristalle; F. $229-230^\circ$ (korr.).

2,2'-Dimethyl-5,5'-dinitro-4,4'-diketodihydrochinazolin, $C_{18}H_{12}O_8N_6$ (IV). Bildung. 33%ig. Hydrazinhydratlsg. wird unter beständigem Rühren fein gepulvertem, überschüssigem 6-Nitroacetylanthranil zugesetzt und die Lsg. gelinde erwärmt. Das Reaktionsprod. bildet eine gelbe M., die mit verd. A. ausgekocht und dann mit verd. KOH gewaschen wird. Kleine, körnige Kristalle (aus A. + Aceton) F. 306° . Wird durch SS. und Alkalien nicht angegriffen und scheint kein Bromderivat zu geben. Dasselbe Dichinazolyl entsteht in schlechter Ausbeute, wenn das Aminochinazolin mit einem 2. Mol. des Acetylanthranils kondensiert wird. Beim Kochen des Dichinazolyls mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird ein, wahrscheinlich 1 Mol. Essigsäureanhydrid enthaltendes *Additionsprod.* gebildet. Kubische Kristalle, die bei 223° erweichen u. bei 228° (korr.) schmelzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 884—93. Juli. [April.] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

L. Hugouenq und J. Galimard, *Über die vom Ovalbumin herstammenden Diamin säuren*. Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 wurden gefunden 2,14% Arginin, 2,15% Lysin. Aus der Mutterlauge des Arginins konnte kein Histidin, sondern zwei neue Verbb. (eine durch Quecksilbersulfat fällbar, die andere nicht) isoliert werden. Die erste ist eine vollkommen weiße, in kleinen Nadeln kristallisierende Substanz, l. in W., unl. in A. Zus. $C_{11}H_{18}N_6O_4$, vielleicht eine Verb. von Arginin mit einer Aminosäure. Das durch Quecksilbersulfat nicht fällbare Prod. kristallisiert in Form des Chlorhydrats in kleinen, weißen Prismen. Zus. $C_{10}H_{19}N_5O_6 \cdot 2HCl$, vielleicht eine Verb. des Arginins und der Asparaginsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 242—43. 23/7.*)

RONA.

Physiologische Chemie.

H. Strunk, *Über den Latex der Kickxia (Funtumia) elastica*. Der Milchsafte der *Kickxia elastica* enthielt, je nachdem ob er durch Einschnitte in die Rinde 20 cm oder $2\frac{1}{2}$ m über dem Boden, oder durch Einschnitte an dünnen Zweigen 4 m über dem Boden, oder aus den Blattstielen gewonnen worden war: 49,09, 44,17, 35,38, 52,02%, Trockenrückstand und 44,84, 35,94, 22,84, 44,94%. Reinkautschuk. Die Trockensubstanz enthielt wiederum 91,48, 81,37, 64,57, 86,41% Reinkautschuk. Der Kautschukgehalt des Milchsaftes nimmt also mit der Höhe des Baumes ab. Die Eingeborenen Kameruns stellen den Kautschuk meistens in der Weise her, daß sie den frisch gesammelten Latex mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Volumen W. versetzen und dann in Tontöpfen kochen. Eine Koagulierung des Milchsaftes erfolgt aber auch ohne Kochen, wenn man den Latex in die fünffache Menge W. gießt (nicht umgekehrt) und kräftig rührt. Durch das Fällen des Kautschuks mit k. W. gelingt es übrigens nicht, die Eiweißstoffe von dem Kautschuk zu trennen. Ein Zusatz von 0,1 und 0,5% Citronensäure und 0,25% Essigsäure beeinflusste das Gerinnen des Kautschuks nicht, ein solcher von 1 ccm 25%ig. HCl verhinderte das einheitliche Gerinnen beim Kochen, ein solcher von 3 ccm 32%ig. HCl beschleunigte es dagegen derart, daß die Koagulation bereits bei 45—50° eintrat. Der so gewonnene Kautschuk neigte weniger zur Zers. als alle anderen gleichaltrigen Proben.

Das aus dem Fällungsprozesse resultierende, verd. Serum enthielt pro 100 g Milchsafte 5,05 g Trockenrückstand mit 0,79% Asche. Das Serum reduzierte FEHLINGSche Lsg., und zwar zu verschiedenen Tageszeiten verschieden stark; die Reduktion war am stärksten, wenn der Latex an sonnigen Tagen in den Nachmittagsstunden gewonnen worden war. — Die D²⁰ des Latex betrug im Mittel 0,9961, der Trockenrückstand desselben im Mittel 46,88% mit 0,606% Asche. Letztere enthielt 7,82% CaO, 4,02% P₂O₅, 42,30% MgO und 17,05% K₂O. Der Harzgehalt des frischen Kautschuks betrug 5,31—7,41%; beim Weichwerden des Kautschuks nahm der Gehalt an Reinkautschuk ab, der Harzgehalt zu. Das Weichwerden ist durch Oxydationsvorgänge zu erklären. Die Anzapfung der *Kickxia*-bäume sollte durch möglichst lange, senkrechte Schnitte vorgenommen werden. Der Beweis dafür, daß der Milchsafte noch keinen eigentlichen Kautschuk enthält, sondern daß derselbe erst durch Polymerisation eines öligen Diterpens entsteht, konnte vom Vf. bei der *Kickxia elastica* nicht erbracht werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 214—26. [7/6.*] Victoria [Kamerun].) DÜSTERBEHN.

Kohn-Abrest, *Über die Cyanwasserstoff entwickelnden Stoffe des Phaseolus lunatus*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 586; C. 1906. I. 1273.) Vf. isolierte aus 1500 g Javaerbsen ca. 5 g eines kristallinischen Prod., welches durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester in 3 Fraktionen vom F. 132—134°, 125—129° und 118—119° zerlegt werden konnte. Die letztere Fraktion war stärker gefärbt als die beiden ersteren. Der erstere Körper von der Zus. C₁₀H₁₉O₈N bestand aus mkr. Nadeln, der zweite von der Zus. C₆H₃₀O₈N aus mkr. tafelförmigen Kristallen. Diese 3 Körper, von denen jeder wieder ein Gemisch vorstellen dürfte, sind ll. in W., l. in A., Holzgeist, Essigester, swl. in A., wl. in Chlf. und PAe.; sie werden durch HCl, H₂SO₄ und ein aus den Javaerbsen auf übliche Weise erhältliches Enzym in HCN und Glucose gespalten. HCl entwickelt aus dem ersten Körper 8,3, aus dem zweiten 8,6, aus dem dritten 7,3% HCN.

Das Enzym der Javaerbsen ist in W. mälsig l. zu einer gegen Lakmus neutral

reagierenden, Helianthin gelb färbenden Fl.; es wird durch Kochen der wss. Lsg. zerstört, durch trockenes Erhitzen auf 122° in seiner Wrkg. nur geschwächt. Das Enzym wirkt auf H_2O_2 weit energischer als Emulsin und zersetzt Amygdalin nur sehr langsam, während Emulsin andererseits auf die Glucoside der Javaerbsen ohne Wrkg. zu sein scheint. Die Wrkg. des Enzyms auf die Phaseolusglucoside ist anscheinend mehr eine verseifende als eine rein katalytische. — Eine B. von Aceton, wie sie von DUNSTAN und HENRY bei der Zers. des Phaseolunatins durch HCl beobachtet worden ist, konnte Vf. nicht bemerken, dagegen stellte er nach der Zers. der Glucoside die Ggw. geringer Mengen von A. fest. — In den Javaerbsen existieren also zahlreiche, Cyanwasserstoff abspaltende Glucoside, vermutlich ebenso viele, als es Varietäten von Phaseolus lunatus gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 182—84. [16/7.*])

DÜSTERBEHN.

E. Vahlen, *Clavin, ein neuer Mutterkornbestandteil*. Vf. ist es gelungen, aus dem Mutterkorn eine einheitliche, chemisch reine Substanz, das *Clavin*, darzustellen, die befähigt ist, die Gebärmutter zur Kontraktion anzuregen, während sie der gangrän- u. der krampferzeugenden Wrkkg. völlig entbehrt. Zur Darst. des Clavins wird der wss. Mutterkornauszug mit heifsgesättigter Barytsg. gefällt, das Filtrat nach Entfernung des Baryts mit CO_2 zum Sirup eingedampft und der Rückstand mit h. A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wird bis zur beginnenden Kristallisation vorsichtig verdunstet; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Kristallmasse, die aus h. A. umkristallisiert werden kann. Als das günstigste Verhältnis von A. und W. beim Verf. erwies sich ein A. von 75 Vol.-%. Die Ausbeute an Clavin beträgt einige Gramm pro Kilo Mutterkorn. — Clavin ist eine N-haltige, in W. ll. Substanz; wss. Lsg. reagiert neutral und wird weder durch Ätzalkalien, noch durch kohlen-saure Alkalien gefällt; in absol. A. in der Kälte kaum, in der Hitze wl. In verd. A. um so leichter l., je verd. der A. ist. Unl. in Ä., Essigäther, PAe. — Kristalle, sehr leicht aus h. A. von 75 Vol.-%, bilden beim raschen Abkühlen mehrere Millimeter lange Nadeln, beim langsamen perlmutterglänzende Blättchen, aus zarten, rhombischen Tafeln zusammengesetzt. Im zugeschmolzenen Kapillarrohr F. 262 bis 263°. Vorsichtig erhitzt, sublimiert es; das Sublimat ist aus zarten, oft sternförmig vereinigten Prismen zusammengesetzt. Zus. $C_{11}H_{22}O_4N_2$. Mol.-Gew. (Best. in Eg.) 247,5. In wss. Lsg. ist das Clavin in zwei Bestandteile von annähernd gleicher Molekulargröße gespalten. Das Clavin läßt sich, durch Versetzen der wss. Lsg. mit Kupferhydroxyd oder mit einer Kupferacetatlg., leicht in zwei N-haltige SS. zerlegen, von denen die eine ein l., die andere ein unl. Kupfersalz gibt. Beide Kupfersalze sind kristallisierbar. — Die wss. Clavinlg. hat einen faden Geschmack, wird durch die Alkaloidreagenzien nicht gefällt. Clavin ist in Ätzalkalilaugen, wie in Mineralsäuren viel leichter l. als in W. — Verdampft man es mit verd. HCl zur Trockne, so entstehen zarte Prismen des Chlorhydrats. Wird durch wiederholtes Lösen in absol. A. und Fällen mit Ä. umkristallisiert. Zus.: $C_{11}H_{22}O_4N_2 \cdot 2HCl$. Ist in W. viel leichter als Clavin l. Die Allgemeinwrkkg. des Clavins sind äußerst gering (cf. Original), hingegen zeigen Tierverss. wie Beobachtungen an Menschen, daß es eine spezifische Wrkg. auf den Uterus besitzt, den es zu mehr oder weniger heftigen Kontraktionen anregt. Angewendet wurden bisher Gaben von 0,02 g subkutan (oder in Tabletten), Steigerung der Dosis ist wohl unbedenklich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 131—63. 26/7. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) ROMA.

W. Zopf, *Zur Kenntnis der Sekrete der Farne. I. Drüsensekrete von Gold- und Silberfarnen*. Um die bisher widersprechenden Ansichten über die Natur der genannten Sekrete zu klären, hat Vf. die durch momentanes Eintauchen der Farnwedel in Ä. gel. Stoffe untersucht und gefunden: Bei den Goldfarnen, Gymno-

gramme chrysophylla Kaulf. u. *G. sulphurea* Desv., wurde im Rückstand des äth. Auszuges neben einem bei 63—64° schm. neutralen und farblosen Wachs, das möglicherweise auch von den Epidermiszellen abgeschieden sein kann, ein aromatisch riechender, chromroter Körper von der Zus. $C_{18}H_{18}O_5$ nachgewiesen, den Vf. *Gymnogrammen* nennt, und der sich durch Lsg. in wenig sd. Bzl. isolieren läßt. Rote, plattenförmige, wahrscheinlich monokline (BUSZ) Prismen aus Ä., die starken Pleochroismus zeigen. F. 159°. Unl. in W., swl. in k. Ä., Chlf., Bzl., ll. in k. Aceton und A. Optisch inaktiv. Wird von wss. Sodalsg., NH_3 und KOH unter Zers. gel. Konz. H_2SO_4 löst mit intensiv goldgelber Farbe. Reagiert in alkoh. Lsg. neutral, wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot bis braunrot und durch Kochen mit absolutem A. unter B. von farblosem *Gymnogrammidin* zers., das lange feine Nadeln vom F. 114—115° aus h. 70%ig. A. bildet, geruchlos u. in schwachem A. ll. ist. Aus dem Silberfarn, *Gymnogramme calomelanos* Klfs., wurde ein farbloser, schwach kampferartig riechender Körper, *Calomelanos*, $C_{20}H_{22}O_8$, isoliert. Nadelchen aus h. Bzl. vom F. 141—142°. Swl. in PAe. und Bzl., ll. in Ä. u. A. Rötet in alkoh. Lsg. Lakmuspapier nicht, wird von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe gel. und durch Spuren von Eisenchlorid rot bis rotbraun. Wird durch sd. W. gespalten unter B. eines flüchtigen, ebenfalls kampferartig riechenden, nicht näher untersuchten Prod. Demnach gehören *Gymnogrammen* und *Calomelanos* nicht zu den echten Fetten und auch nicht zu den Harzen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 264—72. 27/6. [24/5.] Münster. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

Th. Peckolt, Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens. (Fortsetzung von S. 136.) Euphorbiaceen: (Forts.). — *Hura crepitans* L. var. *genuina* Müll.-Arg.: Die Samenkerne enthalten ohne Zweifel ein Toxalbumin. Der Milchsaft, D²⁵. 1,0655, lieferte 11,01% Trockenrückstand und 1,833% Asche; die Trockensubstanz, welche unter Entw. stark reizender, kotähnlich riechender Dämpfe verbrennt, enthielt 0,2% kristallinisches Hurin. Der Saft lieferte 0,537% einer guttaperchaähnlichen Substanz, 0,58% kristallinisches Harz, 8,0% α -Harz, 1,9% β -Harz, 0,2% Fett, aber keinen Kautschuk.

Dalechampia Peckoltiana Müll.-Arg.: Die Pflanze enthielt 55,0% W., 13,75% Asche, 0,005% einer kristallinischen Substanz, 0,222% Dalechamptannoid, 1,45% Fett, F. 36°, 1,0% Harz, 1,333% Harzsäure.

Euphorbia prunifolia var. *genuina* Müll.-Arg.: Die Pflanze enthielt 83,75% W., 3,75% Asche, 0,083% amorphen Bitterstoff, 0,63% Kautschuk, 0,828% Harz, 0,125% α -Harzsäure, 0,332% β -Harzsäure.

Euphorbia Tiracalli L.: Der Milchsaft, D²⁵. 1,0438, enthielt 67,0% W., 3,996% Asche, 3,996% einer kristallinischen Substanz, 4,737% α -Harz, 18,048% β -Harz, 1,76% Kautschuk.

Pedilanthus retusus Bth.: Stengel und Blätter enthielten 85% W., 3,75% Asche, 0,01% einer kristallinischen Substanz, 0,12% Fett, 0,866% Harz, 0,570% Harzsäure. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 231—43. Rio) DÜSTERBEHN.

B. Gosio, Über die Möglichkeit, Arsen in den Früchten einiger Pflanzen anzuhäufen. Vorläufige Mitteilung. Nach Vorvers. mit *Mais* u. *Bohnen* hat Vf. auf eine *Kürbisart*, *Cucurbita pepo*, varietas *verrucosa*, forma *aurantiaca*, ganz verdd. Arsenlsgg., zunächst 1:100000, dann nach 4 Wochen 1:10000, einwirken lassen. Sowohl Blätter wie Blüten u. endlich auch die Früchte gaben positive biologische Rk. auf Arsen, das sich am stärksten in den Früchten fand, und zwar zu etwa 0,0041% As. Danach vermögen also Pflanzen beim Benetzen mit verdd. As-Lsgg. dasselbe in ihren Früchten anzuhäufen. Vf. hofft, auf diese Weise das für medizinischen Gebrauch bestimmte As in eine wirksamere Form zu bringen, u. erwähnt

noch zum Schlufs, dafs er ähnliche Verss. auch mit Erfolg zu Anreicherung von *Eiern* an As gemacht hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 730—31. 17/6. Rom. Mikrobiolog. Lab. des öffent. Ges.-Amt.) ROTH-Cöthen.

E. Schulze, *Über den Abbau und den Aufbau organischer Stickstoffverbindungen in den Pflanzen*. Eine zusammenfassende Darst. der vom Vf. u. seinen Mitarbeitern bisher erhaltenen Forschungsergebnisse, soweit sie sich beziehen auf den Abbau der *Eiweifsstoffe* und der primären *Eiweifsersetzungsprodd.*, sowie die B. von *Asparagin* und *Glutamin* in den Keimpflanzen, die Verwendung dieser beiden Verbb. zur Eiweifsbildung, auf die B. von *Ricinin* in Keimpflanzen von *Ricinus communis*, die den Vf. zu Bemerkungen über die Entstehung von *Alkaloiden* veranlassen, auf den Abbau phosphorhaltiger N-Verbb. (*Lecithin*) in den Keimpflanzen, und den Abbau von Eiweifsstoffen in Pflanzen, die sich nicht im Keimungsstadium befinden. Vf. behandelt schliesslich die Frage, in welcher Weise sich die Eiweifsstoffe in der Pflanze bilden. (Landw. Jahrb. 35. 621—66. 9/7.) MACH.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure*. Aus der zum Teil schon veröffentlichten Arbeit (Z. f. Elektroch. 11. 745; C. 1905. II. 1609) ist nachzutragen: 1. Bei den Systemen CO und W., sowie CO, H₂ und W. konnte nach längerer Einw. der stillen elektrischen Entladung als weiteres Reaktionsprod. *Glykolaldehyd*, das nach FENTON leicht in höhere Zucker übergeht, nachgewiesen werden. — 2. Acetaldehyd und W. gibt CO und CH₄, das durch weitere Zers. H₂ liefert. CO reagiert zum Teil mit W. und bildet CO₂, H₂, bezw. HCOOH, auch CH₂O tritt auf. — 3. Der bei dem System A., CO₂ und W. gewonnene Zucker hat sich als *β-Akrose* erwiesen, die jedoch erst sekundär aus Glykolaldehyd entsteht. Letzteres wird auch erhalten, wenn CO₂ durch CO ersetzt wird. Ebenso ist wss. Acetaldehyd zur B. von Glykolaldehyd befähigt. — 4. Bei Essigsäure und W. werden in Abhängigkeit von der Konzentration schwankende, aber etwa gleich große Mengen von CH₄ und CO₂ gebildet, daneben CO und H₂, die in Ggw. von viel W. Hauptprodd. werden. — 5. Aus Methan und W. entsteht neben höheren KW-stoffen und H₂ stets CO (Umkehrung des ursprünglich die B. von CH₄ veranlassenden Vorganges: CO + 3H₂ = CH₄ + H₂O). In Ggw. von CO₂ ist die Zers. hauptsächlich die in CO und H₂.

Vf. berichtet des weiteren über die bei seinen Verss. ermittelten quantitativen Umsetzungsverhältnisse und erörtert schliesslich eingehend die Übertragbarkeit der von ihm erhaltenen Resultate auf biologische Vorgänge (Assimilation des CO₂ und Kohlehydratabbau). (Landw. Jahrb. 35. 541—78. 9/7. Bonn. Chem. Inst. der landw. Akad.) MACH.

A. Möller, *Mykorrhizen und Stickstoffernährung*. Vf. hat wie bei früheren Verss. mit der gemeinen Kiefer und der Eiche (Zeitschr. f. Jagd- u. Forstwesen 1903. Heft 5) auch bei der Bergkiefer, die sich in humusfreien, alle Nährstoffe ausser N enthaltenden Nährmedien gut entwickeln kann, gefunden, dafs die Mykorrhizen nicht im Stande sind, die N-Versorgung der Pflanze zu bewirken. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 230—33. 27/6. [15/5.] Eberswalde. Mykol. Lab. d. Forstakad.) MACH.

Engel und Plaut, *Art und Menge des Fettes in der Nahrung stillender Frauen und die Wirkung seiner Entziehung auf das Milchlakt*. Die Unterss. beweisen, dafs man für eine stillende Frau den Fettgehalt der Nahrung nicht unter ein bestimmtes Minimum gehen lassen darf, falls man nicht die Qualität des Sekrets gefährden will. Übermäßige Steigerung des Fettgehalts ist insofern ohne Zweck, als sich hierdurch der Fettgehalt der Milch, wenn überhaupt, so doch nur in sehr engen

Grenzen erhöhen läßt, oftmals aber ein Nachlassen der Sekretion herbeigeführt werden kann. (Münch. med. Wchschr. 53. 1158—60. 12/6. Dresden. Säuglingsheim.)

PROSKAUER.

A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner, *Über die Wirkung des Lichtes auf Fermente (Invertin) bei Sauerstoffabwesenheit.* Die früheren Unters. über die Schädigung des Invertins durch Sonnenlicht, das durch Glas filtriert, demnach frei von ultravioletten Strahlen war (Arch. f. klin. Med. 85. 386; C. 1906. I. 487), wurden auf das gesamte Licht (sichtbares + ultraviolettes) ausgedehnt, indem Vff. Quarzgefäße benutzten. Eine quantitativ bestimmbare Schädigung des Invertins zeigte sich nunmehr auch in den Belichtungsgefäßen, die mit H, N oder CO₂ gefüllt waren. Die Gase wurden außer der üblichen Waschung vorher zur Absorption eventuell vorhandener O-Spuren über glühende Cu-Spiralen geleitet. Die Schädigung blieb unverändert bestehen, wenn sich in den Belichtungsgefäßen während der Belichtung O-absorbierende Mittel, wie NaHSO₃ oder Phosphor, befanden. Kontrollvers. im Dunkeln ergaben, daß diese Stoffe in der angewandten Menge das Invertin nicht schädigend beeinflussen. Die schädigende Wrkg. des Lichtes in O-freier Atmosphäre wird durch Zusatz von fluoreszierenden Stoffen (Eosin, dichloranthracendisulfosaures Na) zur Fermentlg. nicht beschleunigt, in sehr bemerkenswertem Gegensatz zum Verhalten bei Ggw. von O, wo eine Beschleunigung der Lichtwrkg. um das Vielfache statthat. (Münch. med. Wchschr. 53. 653. München. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Walther Hausmann, *Zur Kenntnis der Arsengewöhnung.* Befolgt man bei Hunden genau den Modus der Arsengewöhnung der Arsenikesser, so läßt sich auch bei ihnen eine erhebliche Giftgewöhnung erreichen. Der Arsenik wurde bei Beginn der Arsenfütterung zu 70—80% im Kote ausgeschieden. Nach längerer Dauer der Arsenfütterung nahm die im Kot ausgeschiedene Menge ab und sank bis auf 29,5% der verabreichten Arsenikmenge. Die Ausscheidung des Arsens im Harn blieb unverändert zwischen 3—5%. Auch nach jahrelanger Arsengewöhnung treten bei plötzlicher Entziehung nie irgend welche Abstinenzerscheinungen bei gesunden Tieren auf. (PFLÜGERS Arch. 113. 327—40. 23/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.)

ABDERHALDEN.

Arthur F. Hertz, *Über Filtration durch tierische Membranen und den Salzgehalt des Blutes, verglichen mit dem anderer seröser Flüssigkeiten.* Die Verss. zeigen, daß es eine Filtration durch tierische Membranen gibt (vgl. FILEHNE u. BIBERFELD, PFLÜGERS Arch. 111. 1; C. 1906. I. 486). Der Eiweißgehalt von Lsgg. nimmt bei der Filtration durch tierische Membranen ab. Der Salzgehalt von eiweißfreien wie von eiweißhaltigen Salzlsgg. bleibt bei der Filtration durch tierische Membranen unverändert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 347—64. 21/7. [13/6.] München. Mediz. Klinik.)

RONA.

Ludwig Pincussohn, *Die Wirkung des Kaffees und des Kakaos auf die Magensaftsekretion.* Die stärkste Sekretion tritt bei Kaffee und fettarmem Kakao, als den Stoffen, die zugleich das Alkaloid in konzentriertester Form enthalten, ein; bedeutend ist diese Wrkg. durch das Fett des fettreichen Kakaos abgeschwächt. Malzkaffee steht dem echten Kaffee nur wenig nach und dürfte darum wohl als Ersatz dafür gelten können. Im Gegensatz zu der Kaffeewrkg. beansprucht die hemmende Wrkg. des Tees ein ganz besonderes Interesse. (Münch. med. Wchschr. 53. 1248—49. 26/6. Berlin. Experim.-biolog. Abtlg. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

F. UMBER und Th. BRUGSCH, *Über die Fettverdauung im Magendarmkanal mit besonderer Berücksichtigung der Fettspaltung.* Vff. unterzogen die Prefsäfte der-

jenigen Organe, die zu der Darmverdauung in Beziehung stehen, einer vergleichenden Prüfung ihrer fettspaltenden Eigenschaften gegenüber einer natürlichen Fettemulsion (Eigelbaufschwemmung) und fanden, daß sämtliche untersuchte Prefsäfte (die des Pankreas, der Leber, der Dünndarmschleimhaut, der Milz), wie das Blut und die Galle (vom Hund) an sich beträchtlich Fette zerspalten können. Die höchsten Werte der Fettspaltung überhaupt erreichten Vff. durch Kombination von Pankreas- und Milzsaft. Es ließen sich aber auch deutliche Hemmungsvorgänge der fermentativen Fettspaltung durch bestimmte Kombinationen beobachten, so z. B. Pankreassaft u. Blut oder Pankreas- und Darmmucosasaft beim nüchternen Tier. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 164—78. 20/7. Altona. Innere Abt. des städt. Krankenhauses.)
RONA.

B. Magnus, *Die Wirkung synthetischer Gallensäuren auf die pankreatische Fettspaltung*. Die Natriumsalze synthetisch dargestellter Gallensäuren (vgl. BONDI und MÜLLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 499; C. 1906. I. 1733) verstärken die Wrkg. der Pankreaslipase in kräftigster Weise. Aus diesem Befunde folgt, daß die verstärkende Wrkg. der Galle auf die Fettspaltung durch Pankreassaft auf ihrem Gehalt an gallensauren Alkalien beruht. Die Gallensalze sind jedoch keine allgemeinen Aktivatoren für alle Arten fermentativer Fettspaltung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 376—79. 21/7. [26/6.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst.)
RONA.

Vandeweyer u. Wybauw, *Über die Wirkung der Stahlwässer auf den Stoffwechsel*. Durch den Gebrauch von Stahlwässern (hier das W. der Quelle Pouhon du Prince de Condé in Spa mit 0,12 g FeHCO_2 , i. l.) wurde die Resorption des N deutlich vermehrt; das gleiche gilt für die Kohlehydrate. Die Fette wurden schlechter resorbiert. Unter dem Einflusse des Stahlwassers entstand eine deutliche Zunahme des Eiweißzerfalles. Im Verhältnis zum Gesamt-N wurde weniger Harnsäure ausgeschieden. Die Stahlwässer üben demnach eine wichtige Wrkg. auf den Stoffwechsel aus. (Münch. med. Wchschr. 53. 1152—53. 12/6. Brüssel. Inst. Solvan f. Physiol.)
PROSKAUER.

A. Durig, *Beiträge zur Physiologie des Menschen im Hochgebirge. II. Mitteilung*. Die ausgedehnten Unterss. umfassen Fragen des Stoffwechsels im Hochgebirge und vor allem des Gasaustausches. (PFLÜGERS Arch. 113. 213—316. 23/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.)
ABDERHALDEN.

Charles Bolton, *Über die physiologische Wirkung des jüngst entdeckten afrikanischen Pfeilgiftes*. Das aus Ghasi (Gongola-Fluß, Nordnigeria) erhaltene Gift, eine im frischen Zustande halbflüssige, schwarze, zähe Substanz, wahrscheinlich der Saft einer Feigenart, lähmt die willkürlichen Muskeln und ruft den Tod durch direkte Wrkg. auf den Herzmuskel hervor. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 13—50. 23/7. [5/4.*] London. Patholog. Lab. Univ.-College.)
RONA.

A. Imbert u. H. Marqués, *Färbung der Kopfhaare und des Bartes durch X-Strahlen*. Schon fast weiß gewordene Haare pigmentieren sich allmählich unter dem Einflufs von X-Strahlen und erhalten eine Färbung, die etwas dunkler ist, als die ursprüngliche. Diese Erscheinung wurde bei einem 55jährigen Manne beobachtet, der zur Heilung von Lupus radiotherapeutisch behandelt wurde. Werden die Haare abgeschnitten, so wachsen sie wieder in der dunklen Farbe nach. Es handelt sich also um eine andauernde Wirkung der Strahlen, die durch die Haut hindurchgedrungen sind. Blonde Haare dunkeln ebenfalls etwas; doch läßt sich über den Mechanismus dieser Einw. noch nichts aussagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 192—93. [16/7.*])
SACKUR.

Ch. Bouchard und V. Balthazard, *Toxische Wirkung und Lokalisation der Radiumemanation*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1384; C. **1904**. II. 464.) Einführung eines 2 g radioaktives Bariumsulfat enthaltenden Kollodiumsackes (mit höchstens 5–6 mg Radiumsulfat) in die Peritonealhöhle von Meerschweinchen führte in 9–16 Tagen zum Tode. Die verschiedenen Organe enthalten verschiedene Emanationsmengen; besonders reich sind Lunge, Leber, Suprarenalkapsel. 5–6 Stdn. nach der subkutanen Injektion von 10 cem eines Emanation enthaltenden Gases enthält der Organismus keine Emanation mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 198–200. 23/7.*)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Meyer, *Apparat für die Kultur von Bakterien bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, sowie zur Bestimmung der Sauerstoffmaxima der Bakterienspezies und der Tötungszeiten bei höheren Sauerstoffkonzentrationen*. Der hier sehr eingehend beschriebene App. soll u. a. zur Best. der Maxima der O-Konzentration für Sporenbildung u. Keimung, sowie des Wachstums der Bakterien u. Pilze dienen, welche neben den Minima (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 337; C. **1906**. I. 67) gute Kennzeichen für die Bakterienspezies abgeben können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 386–98. 19/5. Marburg.)
PROSKAUER.

Carlo Foà, *Wirkung komprimierter Gase auf das Leben von Mikroorganismen und auf Fermente*. Vf. untersuchte die Wrkg. auf 2, 3, 4 u. 5 Atmosphären komprimierter Gase — O, H, CO₂ — auf *B. subtilis*, *Saccharomyces invertens*, *Sarcina aurantiaca*, *B. typhi* u. *Saccharomyces cerevisiae*. Während H von einem Druck von 4 Atmosphären, in Ggw. von O von n. Partialdruck keinerlei schädliche Wrkg. auf die Mikroorganismen, wie auf die Fermentwrkgg. ausübt, haben O und CO₂ eine hemmende Wrkg. auf die Entw. der Mikroorganismen, sind jedoch ohne schädliche Wrkg. auf Fermente u. Toxine. — Im Gegensatz zum Sauerstoff hemmt CO₂ von 4 Atmosphären die alkoh. Gärung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 53–58. [1/7.*] Turin. Physiolog. Inst.)
RONA.

B. Gosio, *Über fermentative Produktion von Cumarinen in der Entwicklung einiger Hyphomyceten*. Die Fähigkeit der Umwandlung der Fettreihe im Körper der aromatischen Reihe ist bei den Hyphomyceten genügend verbreitet; sie zeigen nicht blofs die Penicillium-, sondern auch die Aspergillusarten. Bei Kulturen dieser Pilze auf RAULINScher Fl. wird im Verlauf der Entw. derselben nicht blofs die S. neutralisiert, sondern eine große Menge freies Alkali gebildet. Die vom Vf. angegebenen Farbenrkk. (cf. Original) weisen mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Ggw. von Cumarinen hin, die auf Kosten der Kohlenhydrate während der Entwicklung der Pilze gebildet worden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 59–62. [1/7.*] Laboratorio bakteriolog. della Sanità pubblica.)
RONA.

Basilus Malenković, *Über die Ernährung holzerstörender Pilze*. Um echte holzerstörende Pilze von anderen Pilzen zu unterscheiden, ist die Reinkultur erforderlich. Vf. berichtet über Nährboden u. Ernährungsprodd. des *Merulius lacrimans* u. *Coniophora cerebella* (*Corticium putaneum*). Der letztere Pilz vermag fast alle aus Holz isolierbaren Stoffe zu verzehren; esterartige Verbb. müssen vorher durch „lignolytische“ Enzyme gespalten werden. Ausnahmslos für alle Holzerstörer kann gelten, daß mehr Holzsubstanz von ihnen gespalten wird, als zur Nahrung benötigt wird. Unter natürlichen Verhältnissen wird niemals durch einen Holz-

zerstörer allein alles Verzehrbare verzehrt, es bleiben stets viel Nährstoffe zurück. Die Wahrscheinlichkeit, daß irgend ein Bestandteil des Holzes vollständig für Nahrungszwecke verwertet wird und quantitativ verschwindet, ist geradezu ausgeschlossen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 405—16. 19/5. Wien.)

PROSKAUER.

Otto Rahn, *Ein Paraffin zersetzender Schimmelpilz*. Bei Unters. über die Frage, ob die Zersetzbarkeit der Fettsäuren durch Mikroorganismen lediglich auf der COOH-Gruppe beruhe, wurde eine Penicilliumart gefunden, welche ein kräftiges Paraffinzersetzungsvermögen besaß. Die dabei gebildeten Prodd. werden nicht angeführt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 382—84. 19/5. Göttingen. Milchwirtsch. Lab. des landw. Inst.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Nörner, *Empfindlichkeit der Milch gegen Gerüche*. Die Milch nimmt sehr leicht Gerüche auf. Vf. berichtet über einige Fälle, wo die Milch widerlichen Geruch und Geschmack annahm nur dadurch, daß Kühe an Kadavern vorbeigegangen waren oder in der Nähe eine Fabrik zur Herst. von Fischtran aus Fischabfällen lag. Unter Umständen kann die Ursache in der betreffenden Tieren selbst liegen, da einmal durch innerliche Eingabe eines auf das Blut wirkenden Mittels der schlechte Geschmack verschwand. (Nach Bayr. Molkereizeitung aus Milch-Ztg. 35. 279. 16/6.)

BLOCH.

Ferdinand Jean, *Notiz über Karite-Butter*. Neuerdings wird in England ein Pflanzenfett eingeführt, welches hauptsächlich zur Butterverfälschung dient. Dasselbe stammt von dem Butterbaum *Bassia butyracea*, welcher im Himalaya heimisch ist und sich an den subtropischen Gestaden Afrikas findet. Die Früchte dieses Baumes enthalten einen öligen Kern, aus welchem eine weiße, fast geruchlose Butter von folgender Zus. hergestellt werden kann: Oleorefraktometerzahl +18°, F. 30°, Titer der Fettsäuren 54,5°, freie SS. 0,009 KOH, VZ. 0,175 KOH, REICHERT-MEISSLSche Zahl 1,19 $\frac{1}{10}$ -n. S., Jodzahl 19,75 p. 100, flüchtige SS.: Spuren. Fettsäuren (Methode RENARD) 11,09, F. 67,8°, Fettsäure der Kaliumsalze 3,855, F. 65,4°, MOUGNAUDSche Rk.: 1 flüchtige S. 2,2, unl. flüchtige S. 0,5, Verhältniszahl beider 22,7. Karite-Butter enthält weder Capryl-, noch Capronsäure, gibt auch nicht, wie Kokosnussbutter, Silberk. Unl. Fettsäuren (HEHNERSche Zahl) 91,2 p. 100, Betrag an festen SS. 69,28, an fl. SS. 21,92. Gehalt an Glycerin 8,846. Verseifung: 100 Fett-säure gaben 210 harte Seife.

Eine Vermischung der Karite-Butter mit Kuhbutter bewirkt in letzterer Rechtsdrehung, Erniedrigung der Verseifungszahl, der REICHERT-MEISSLSchen Zahl und der Silberk. Erhöhung der HEHNERSchen Zahl und der Zahlen nach MUNTZ-COUDON-MOUGNAUD. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 201—3. 15/6.)

DITTRICH.

Leopold Nathan, Arthur Schmidt (Referent Willy Fuchs), *Über den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten*. 4. Mitteilung. (Vgl. C. 1906. I. 101.) Die vorliegende Abhandlung enthält die Verss. mit fertigem *Biere*, namentlich wurden die bei Metallberührung desselben auftretenden Trübungen berücksichtigt, deren Intensität durch eine Art Photometer bestimmt wurde. Die einzelnen Metalle, Legierungen und Metallpaare ordnen sich nach den dabei erlangten Resultaten in folgender von den giftigsten zu den weniger schädlichen abfallenden Reihe: Sn, Sn + Al, Sn + Cu, Fe, Sn + Zn, Nickelstahl, Zn, Fe + Cu, Ni, nickelplattierter Flußstahl, Weißblech, Sn + Pb, Zn + Cu, Ni + Cu. Vf. geben ferner die

Resultate hinsichtlich Geschmack und Nachweisung gel. Metalle an und kritisieren schliesslich die Angaben anderer Autoren, die über diese Frage gearbeitet haben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 482—88. 15/6. Zürich.) PROSKAUER.

E. Kayser u. E. Manceau, *Über das Zäherwerden der Weine*. Weitere Verss. über das Zäherwerden des Weines (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 725; C. 1906. I. 1448), wobei namentlich die B. von Mannit, Essigsäure, Milchsäure und Spuren von höheren Säuren bei Lävulose enthaltenden Weinen (22,21 g im l) hervorzuheben ist. Glucose enthaltende Weine (34,09 g im l) lieferten Milchsäure und flüchtige Säuren; Saccharose im Wein (33,57 g im l) wird invertiert. Die hauptsächlichste Nahrung der in Frage kommenden Mikroorganismen ist die Lävulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 247—48. [23/7.*].) RONA.

C. von Wahl, *Über Verderber von Gemüsekonserven*. Vf. suchte die Frage zu beantworten, ob es spezifische Konserven- u. besonders Gemüsekonservenzerstörer gibt; ferner sollten die biologischen Eigenschaften dieser Bakterien studiert werden. Zu diesem Zwecke wurde eine große Anzahl verdorbener Konserven eigener Kochung, sowie aus Großbetrieben bakteriologisch untersucht. Aus den Karotten wurde der darin am häufigsten vorkommende *Bacillus daucorum* morphologisch u. kulturell näher studiert. Aus Erbsenkonserven kommt der *Bacillus aerobius* hier zur Beschreibung, aus Spargeln der *Bacillus asparagi*, *malakofaciens* und *destruens*, aus Bohnen der *Bacillus phaseoli*, aus Champignons der *Bacillus mesentericus vulgar*. Flüge, aus jungen Erbsen der *Bacillus pisi* und aus Trüffeln der *Bacillus tuberis*. Alle diese Organismen wurden besonders auf ihr Verhalten in Gemüsen geprüft. Die obige Frage lässt sich nach den Beobachtungen dahin beantworten, dass eine Beschränkung der Flora auf bestimmte Gemüse oder Konserven nicht existiert, sondern dass in Konserven verschiedener Herkunft gleiche Bakterienspezies vorkommen und schon bekannte in W. u. Erdboden lebende Bakterien mit resistenten Sporen das Verderben hervorrufen können. Vf. bespricht dann den Zusammenhang der Gasentw., des Auftretens von Geruchs- u. Farbstoffen mit den Bakterienbefunden u. die Ursache der Erscheinung, dass nicht nur bei bestimmten Gemüsekonserven, sondern auch in gewissen Gegenden u. in manchen Jahren das Verderben von Konserven ganz unvermutet auftrate. Die Frage, ob dies etwa durch die verschiedene Resistenz der Sporen bedingt sei, und die Ursache der letzteren liefs sich trotz eingehender Verss. noch nicht endgültig beantworten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 489—511. 15/6.) PROSKAUER.

Eduard Hotter, *Die chemische Zusammensetzung steirischer Obstfrüchte*. Eingehende Unterss. der für die Marmeladenindustrie in Betracht kommenden Obstfrüchte haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Kernobstsorten: *Apfel*, *Birne*, *Quitte*, *Mispel*, *Speierling* (*Corbus domestica*) geben linksdrehende Säfte mit erheblich mehr Lävulose als Dextrose. Die 3 ersten Früchte enthalten oft ziemlich viel Rohrzucker. Die Aschen sind reich an K_2O (48—53%), aber arm an Erdalkalien. — 2. Die Steinobstfrüchte: *Kirsche*, *Aprikose*, *Pfirsich*, *Zwetsche*, *Pflaume* enthalten fast immer mehr Dextrose als Lävulose. Die Süß- und Sauerkirschen liefern linksdrehende, die Marillen, Pfirsiche, Zwetschen und die meisten Pflaumensorten rechtsdrehende Säfte. Die Aschen des Fruchtfleisches haben fast die gleiche Zus. wie die des Kernobstes. — 3. Das Beerenobst: *Johannis*, *Stachel*, *Erd*, *Him*, *Brom*- und *Heidelbeere* liefern sämtlich linksdrehende Säfte, die an Lävulose reicher sind als an Dextrose. Das Verhältnis zwischen den Zuckerarten ist hier ein viel engeres und mitunter wie 1:1. Rohrzucker ist nur in geringen Mengen, zuweilen gar nicht vorhanden. Das Beerenobst ist durch-

schnittlich zuckerärmer und säurereicher als das Kern- und Steinobst. Die Aschen sind ärmer an K_2O , aber reicher an CaO , MgO und P_2O_5 als die des Kern- und Steinobstes. Bezüglich der zahlreichen Einzelanalysen s. Original. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 747—800. 9/7. Graz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Medizinische Chemie.

Julius Baer und Leon Blum, *Über den Abbau von Fettsäuren beim Diabetes melitus*. Erste Mitteilung. Um die Quelle der Oxybuttersäure genauer zu studieren, stellten Vff. Verss. an zwei Fällen von Diabetes an, mit schwerer Form der Krankheit. Darreichung von *n. Valeriansäure* führte zu keiner Vermehrung der Oxybuttersäureausscheidung (Best. nach der Methode von MAGNUS LEVY). Nach früheren Angaben von LOEB u. SCHWARZ sind von den *n. gesättigten Fettsäuren* Buttersäure und Capronsäure Oxybuttersäure zu bilden befähigt. — Zur Prüfung des Verhaltens der Fettsäuren mit verzweigter Kette wurde zunächst gefunden, daß die *Isobuttersäure* (Dimethylessigsäure, α -Methylpropionsäure) keine Vermehrung der Oxybuttersäure im Harn veranlafte. Der Abbau der Isobuttersäure erfolgt unter Abspaltung einer CH_3 -Gruppe und Entstehung von d-Milchsäure (Nachweis mittels des Zn-Salzes). Die *Isovaleriansäure* (β -Methylbuttersäure) erhöhte hingegen die Oxybuttersäureausscheidung aufs deutlichste (die Vermehrung betrug ca. 50% der theoretisch möglichen Menge Oxybuttersäure). Der Vorgang beim Abbau beider Säuren ist demnach der gleiche: Abspaltung der einen CH_3 -Gruppe unter Eintritt einer OH-Gruppe an deren Stelle. Die *Äthylmethylessigsäure* (aus der Äthyläthylmalonsäure durch CO_2 -Abspaltung bei 180° gewonnen. Kp. 170 — 175°) führte ebenfalls zu einer deutlichen Zunahme der Oxybuttersäure. Diese erfolgt nicht über die Äthylmalonsäure, ob über die Methylbernsteinsäure oder durch Abspaltung der in α -Stellung befindlichen CH_3 -Gruppe wird noch untersucht. Einführung von *Leucin* vermehrte die Oxybuttersäureausscheidung bedeutend (ca. um 50% der theoretisch aus dem verfütterten Leucin möglichen Menge), womit die Frage nach der Entstehung dieser Säure aus dem Eiweiß entschieden ist. — Die Frage, ob auch unter *n. Umständen* bei gesunden Menschen der Abbau des Eiweißes u. verzweigter Fettsäuren über die Oxybuttersäure erfolgt, ist zurzeit nicht sicher zu entscheiden, doch läßt es sich zeigen, daß auch bei gesunden Menschen in Kohlehydratkarenz solche Substanzen (Vers. mit *Isovaleriansäure*; cf. Original) eine Acetonkörpervermehrung hervorrufen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 89 bis 115. 20/7. Straßburg. Med. Klinik.) RONA.

Georg Rosenfeld, *Studien über Organverfettungen*. I. Teil. *Experimentelle Untersuchungen über Herzverfettung*. (cf. Verh. d. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. H. 38; C. 1906. I. 692.) Unterss. am Herzfleisch des Hundes unter *n. Verhältnissen* wie bei Vergiftung mit Cantharidin, Chlf., A., Phlorhizin, Kalium bichr., Phosphor, Ol. Pulegii und bei Pankreasexstirpation. Die Skala der Verfettungsintensität entspricht ungefähr der erwähnten Reihe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 179—202. 20/7. Breslau.) RONA.

Schwenkenbecher u. Inagaki, *Über den Wassergehalt der Gewebe bei Infektionskrankheiten*. Das in der Nahrung in den Körper eingeführte W. wird vom Fiebernden in der Regel ebenso prompt wie vom Gesunden ausgeschieden. Der Wassergehalt des Körpers erfährt im Verlaufe zahlreicher Fieberkrankheiten eine mäßige, relative Erhöhung, in erster Linie infolge der Kachexie. Die Gewebswässerung bei akuten Infektionskrankheiten betrifft primär die Zellen selbst. Ab-

solute Wasserretentionen finden sich bei akuten Infektionen nur in sehr schweren Fällen und selten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 203—22. 20/7. Straßburg. Med. Klinik.)
 BONA.

Alberto Ascoli, *Zur Kenntnis der aktiven Substanz des Milzbrandserums*. Die Ergebnisse der Arbeit sind: Die Immuns substanz des Milzbrandserums geht durch BERKEFELDSche Kerzen hindurch. Die aktive Substanz des Milzbrandserums wird nicht wie ein Amboceptor an die Milzbrandbacillen verankert. Beim Milzbrandserum vom Esel und der Ziege wird die Immuns substanz zum größten Teile in der Pseudoglobulinfraktion, bei der Ziege zum geringeren Teile auch in der Englobulinfraktion wiedergefunden. Das wirksame Pseudoglobulin des Eselserums blüßt in was. Lag. mit der Zeit seinen Schutzwert ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 315—30. 21/7. [11 6.] Mailand. Serotherapeutisches Inst.)
 BONA.

Agrikulturehemie.

Berthold Heinze, *Einiges über den Schwefelkohlenstoff, dessen Wirkung auf niedere pflanzliche Organismen, sowie seine Bedeutung für die Fruchtbarkeit des Bodens*. Diese zusammenfassende Darst. ist nach der einschlägigen Literatur unter Verwertung eigener Beobachtungen und Unters. des Vfs. als vorläufige Mitteilung veröffentlicht. Vf. faßt seine Darlegungen über die Bedeutung des CS_2 für die gesamte N-Frage dahin zusammen, daß mit einer anfänglichen Unterdrückung der Amid-N-Bildung (durch Fäulnisprozesse) und der Nitrifikation zunächst im Allgemeinen günstige Bedingungen für N-sammelnde Organismen (besonders für Azotobakter) geschaffen werden, und daß späterhin durch eine im verstärkten Maße einsetzende Umwandlung von Organismeneiweiß und anderen N-haltigen organischen Stoffen in NH_2 - u. NH_3 -Verbb., bezw. weiterhin durch eine um so lebhaftere und intensivere Salpeterbildung den angebauten Pflanzen eine ausreichende, gleichmäßig zufließende, I. N-Quelle zur Verfügung steht. Durch die erörterte Bedeutung des CS_2 für den Boden findet nunmehr auch die Gründüngung mit Senf ihre Erklärung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 329—58. 1915.)
 PROSK.

E. Gutzeit, *Einwirkung des Hederichs auf die Nitrifikation der Ackererde*. Die Schädlung der Kulturgewächse durch ein Unkraut, wie den Hederich, erfolgt nicht nur durch Beschränkung der allgemeinen Wachstumsfaktoren und der gesamten Nährstoffe, sondern unter Umständen auch durch Beeinflussung des Bakterienlebens im Ackerboden, so durch Störung der Nitrifikation durch CaO- oder Wasserentziehung. Das Auftreten des Hederichs kann durch einmalige Besprengung mit $FeSO_4$ -Lsg., die ihn am Samentragen hindert, auf Jahre hinaus unterdrückt werden.

Die Methode der quantitativen Best. der Umsetzungsprodd. in Nährlsgg., die mit größeren Mengen Erde beimpft sind, besitzt eine große Zuverlässigkeit und Genauigkeit für die Lsg. agrikulturbakteriologischer Fragen. Die Anwendung von Erdextrakt als Nährlsg. ist auch für die Nitrifikation derjenigen einer rein mineralischen Lsg. vorzuziehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 358 bis 381. 1915. Königsberg i. P. Abteil. f. Pflanzenkrankh. u. Bodenbakt. am Versuchsfelde d. Univ.)
 PROSKAUER.

J. Dumont, *Die Phosphorhumineverbindungen des Bodens*. Vf. hat die verschiedenen Absorptionsmöglichkeiten der Phosphate durch die Huminsubstanzen, insbesondere die Fällung der vorher in Alkalilauge gel. Huminsäure in Ggw. von Phosphorsäure- oder Phosphatlsgg. studiert u. folgendes gefunden. Die Phosphor-

humilverbb. des Bodens bilden sich entweder durch die absorbierende Wrkg. des Humus auf die l. Phosphate der Bodenwässer oder durch die Einw. dieser Phosphate auf die durch die chemische Energie der Ackererde entstandenen Alkaliumate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 186—89. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Oscar Loew, *Kalkdüngung und Magnesiadüngung*. Vf. bespricht auf Grund der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Verss. (vgl. Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 583; C. 1905. II. 412) die Wrkgg. eines CaO-, bezw. MgO-Überschusses oder -Mangels auf die Kulturpflanzen und erörtert unter besonderer Berücksichtigung der von MAKI und TANAKA (s. S. 548) angestellten Verss. die bei der Kalkung der Böden zu berücksichtigenden Umstände. (Landw. Jahrb. 35. 527—40. 9/7.)

MACH.

H. Neubauer, *Lupinen*. Die vorliegende, zu den vom Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich veranlaßten Arbeiten über Futtermittel gehörige Monographie behandelt das Historische, die botanischen Merkmale der Pflanze, die kultivierten Varietäten, die chemische Zus. und die Bestandteile der Samen, ihre Giftwrkgg., die Entgiftungsverff. und ihren Wert, die Verdaulichkeit der Lupinenkörner, die bei der Verfütterung der Lupinen zu beobachtenden Mafsregeln und die mkr. Charakteristik der Samen. (Landw. Ver.-Stat. 64. 253—97. 7/7. Bonn. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Analytische Chemie.

O. v. Spindler, *Analytische Wägungen*. Während es bei den meisten analytischen Wägungen, wo nur relative Gewichtsänderungen festzustellen sind, überflüssig ist, den Luftauftrieb zu berücksichtigen, darf man denselben absolut nicht vernachlässigen, wenn es sich um Best. von absoluten Gewichten oder um die Nachprüfung von Gewichten handelt. Vf. zeigt, wie eine solche Vernachlässigung bei der Vergleichung von Platin- und Messinggewichtssätzen, bei der Best. von spezifischen Gewichten und bei der Eichung von Büretten und Pipetten zu groben Fehlern führen kann. Auch beim Abwägen von Substanzen für Urtilerlsgg. sollte der Luftauftrieb berücksichtigt werden. Eine Schweizer Firma legt deshalb ihren analytischen Gewichtssätzen Tabellen bei, die den Luftauftrieb in mg für jedes Gewichtsstück angeben. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 44. 489—91. 28/7. Zürich.)

BRILL.

G. Köck, *Ein neuer Hefetriebkraftapparat*. Der App. besteht aus einem starkwandigen Kolben von 1 l Inhalt, in dem eine Mischung von 40 g feinem Weizenmehl und 400 ccm W. nach Vorwärmung auf 45° mit 10 g der zu prüfenden, mit einem Teil des W. verriebenen Hefe versetzt und bei 45° gehalten wird. Durch den von einer Verschlussvorrichtung gehaltenen Kautschukstopfen des Kolbens geht ein einfaches Hg-Manometer, an dem der nach $\frac{1}{3}$, bezw. 3 Stdn. in der Gärflasche entstehende Druck in Bruchteilen von Atmosphären abgelesen werden kann. Der Stopfen trägt ferner ein Ventil, das zum Ablassen des Überdrucks nach beendetem Vers. dient. Der App., der von W. J. ROHRBECKS Nachfolger, Wien, hergestellt wird, hat sich besonders zur Unterscheidung von Bier- u. Presshefe bewährt. Über die angestellten Verss. soll an anderer Stelle berichtet werden. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 801—5. 9/7.)

MACH.

K. Friedrich, *Über einen Gastiegelofen für metallographische Untersuchungen*. Vf. beschreibt einen neuen, eigens für metallographische Unterss. geschaffenen Gastiegelofen, dessen Betrieb mit Leuchtgas unter Zuhilfenahme eines Gebläses

erfolgt. Der Ofenschacht aus Schamottemasse, von einem Blechmantel umkleidet, läßt sich auseinanderklappen. Durch Drehen eines vom Ofenschachte unabhängigen Halters für den Schmelztiegel kann nach Auseinanderklappen des Schachtes der Tiegel eingesetzt oder aus dem Ofen entfernt werden. An dem Halter ist auch das Thermoelementschutzrohr befestigt. Die vorbereitenden Arbeiten, wie Eintauchen des Elements, Befestigung des Schutzrohres, können außerhalb des Ofens vorgenommen werden. Tiegel samt Schutzrohr und Element können mit einem Griff gleichzeitig ohne großen Zeitverlust aus dem Ofen entfernt werden. Will man den Tiegel in den hochehitzen Ofen einsetzen, was bei der Herst. von Legierungen mit leicht flüchtigen Bestandteilen oft erwünscht ist, so kann man das Schutzrohr für das Element schon vorher in den Ofen ohne den Tiegel eindrehen und den Tiegel erst, wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist, einbringen. Vf. konnte trotz sehr hoher Temperaturen ein Verkleben der beweglichen Teile nicht wahrnehmen. Der Ofen ist auch lediglich für Tiegelschmelzungen zu verwenden und zu beziehen von CARL ISSEM, Berlin-Pankow. (Metallurgie 3. Heft 7. 4 Seiten. Sep. v. Vf. Freiberg i./S. Metallograph. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

P. Weimarn, Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten. Der in Fig. 31 abgebildete App. besteht aus zwei Glaszylindern *A* und *B*, die mittels des Röhrchens *C* aneinander angeschmolzen sind und in einen Thermostaten eingetaucht werden. In *A* kommt der zu untersuchende Körper, das Lösungsmittel bis zur Marke *M₁ N₁* und der Rührer *D*. Ist das Lösungsgleichgewicht erreicht, so hebt man den Rührer *D* über das Flüssigkeitsniveau, schließt sein offenes Ende *E* mit einem Kork zu und schiebt ihn wieder in die Fl. hinein. Hierdurch wird das Niveau derselben bis zur Marke *M₂ N₂* gehoben u. sie fließt durch das Röhrchen *C* und den Wattetampon *W* in das vorher abgewogene Aufnahmegefäß *H*. Nach Füllung des Wäagegläschens *H* wird es mit dem Glaspfropfen *L* verschlossen, aus dem Cylinder *B* herausgenommen u. gewogen. Nach Verdampfen der enthaltenen Fl. wird es abermals gewogen. Der App.

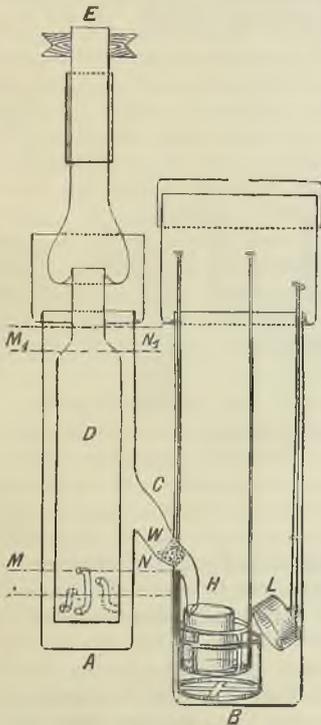


Fig. 31.

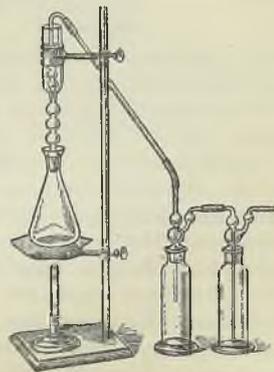


Fig. 32.

ist von A. EBERHARD in St. Petersburg zu beziehen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 228—34. 25/5. 1906. [Sept. 1903.] St. Petersburg. Lab. d. Berginst.) v. ZAWIDZKI.

v. Nostitz, *Apparat zur Bestimmung von Schwefel*. Der App., Fig. 32, ist hauptsächlich für Hüttenlaboratorien und solche Laboratorien bestimmt, in denen titrimetrische Schnellbest. von Sulfidschwefel mittels KOH und Jodlösung in gröfserer Zahl auszuführen sind. Man schaltet hinter den App. zweckmäfsig eine leere Vorlage, deren Eintrittsrohr etwa 7 cm über dem Boden endigt, zur Kondensation mitgerissener Dämpfe. In den App. bringt man 5 g des zu untersuchenden Materials, füllt den Füllcylinder bis zum Rand mit HCl (1 : 1) und die zweite Vorlage mit 50 ccm KOH (100 g auf 1000 ccm H₂O), dichtet ab und läfst unter gelindem Lüften des Gasaustrittsrohres aus dem Füllcylinder so viel (100 ccm) Säure einfliefsen, bis der zurückbleibende Rest der Flüssigkeitssäule in der Vorlage das Gleichgewicht hält. Der Rest dient zur Abdichtung u. wird bei der nächsten Best. mitbenutzt. Man kocht und fängt den H₂S in der Lauge auf. Nach beendigter Aufslg. setzt man ihr 1 ccm Stärkelsg. zu, säuert mit 40—50 ccm H₂SO₄ (1 : 3) an und titriert mit Jodlg. (7,9 g Jod + 20 g KJ + 1000 ccm H₂O) bis zur Blaufärbung. 1 ccm Jodlg. entspricht 0,0022 % S (in dieser Zahl ist der Korrektionsfaktor 1,1 enthalten, da das Verf. nur relative Genauigkeit zu erzielen hat). Dauer des Verf. 25 Minuten. — DRGM. — App. zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 460—61. 1/6.) BLOCH.

L. Fricke, *Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Eisen u. Stahl*. Mit nachstehendem App., Fig. 33, ist ein billigeres Arbeiten möglich, als mit den

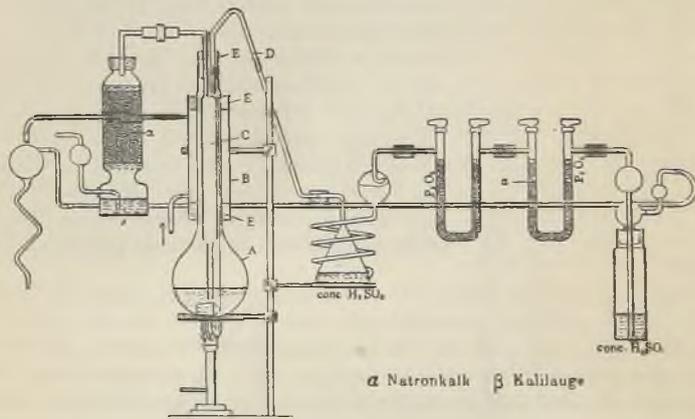


Fig. 33.

gebräuchlichen, besonders da, wo die C-Best. als Betriebsanalyse regelmäfsig u. in grofser Anzahl ausgeführt wird. Die Best. wird nach der Leitmethode zur Best. des C in Eisensorten (Stahl u. Eisen 13. 587) unter Fortlassung eines CuO-Rohres oder einer Platinkapillare ausgeführt. Man trägt die Substanz mittels des von Dr. v. REIS empfohlenen Glaseimerchens an einem dünnen Platindraht in den Kochkolben A aus widerstandsfähigem Glase. B ist ein Kühler, C das Innenrohr, D das Überleitungsrohr, E ein Kautschukstopfen. Ist die Best. beendet, was etwa 1—2 Stunden dauert, so zieht man das Eimerchen heraus und kann sogleich mit

derselben Chromschwefelsäurelg. die nächste Probe analysieren. Man kann nach im Original angegebenen Bestst. von Ferromangan dieselbe Chromschwefelsäure fünfmal benutzen, was das Umgehen mit dem App. sehr erleichtert. — Zu beziehen von Dr. GOERCKI u. Dr. SCHULTZE, Hannover. (Stahl u. Eisen 26. 666. 1/6. Peine. Chem. Lab. d. Walzwerkes.) BLOCH.

Buhler u. **Fickendey**, *Zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung.* Die von Vff. dafür angewandte Methode beruht auf dem REMYSchen Verf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 8. 657; C. 1902. II. 143), das in folgender Weise abgeändert wurde. Die Probenahme geschieht unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. 300—500 g des steril entnommenen Bodens werden mit 300—500 ccm Leitungswasser 5 Minuten lang gründlich geschüttelt. Von der Aufschwemmung werden zu den Verss. für die Nitrifikation und N-Assimilation 20 ccm, für die Denitrifikation u. Peptonspaltung 5 ccm entnommen. Dadurch kann man die den Nährsgg. bei den Impfungen zugeführten N-Mengen kontrollieren. Ferner geht man dadurch von einer vergleichsweisen großen Bodenmenge aus. Zur Peptonspaltung wird die obige Bodenaufschwemmung in eine 1½%ige Peptonlg. eingimpft. Die Denitrifikationsflüssigkeit besteht aus 1,5% Traubenzucker, 0,3% NaNO₃, 0,1% KH₂PO₄ in Leitungswasser. Vff. führen einige Verss. an, die sowohl das Ziel hatten, die angegebene Änderung des Impfverf. zu erproben, als auch den Einfluß der Durchlüftung auf das Bakterienwachstum, d. h. die REMYSchen Bodenrkk. festzustellen.

Von den Resultaten seien folgende angeführt. Der durchlüftete Boden hatte weniger NH₃ aus Pepton abgespalten, als der unbearbeitete, womit wohl auch die beobachtete Tatsache zusammenhängt, daß gebrachter Boden (Schwarzbrache) während des Sommers eine geringere Fäulniskraft entwickelt, als bestellter Acker. Die Bakterien der Brache verzehren weniger NH₃, als die von bestelltem Felde. — Durchlüfteter Boden zeigte unter den Versuchsbedingungen eine schnellere und stärkere Denitrifikation, als der unbearbeitete Boden, wahrscheinlich infolge reichlicherer Entw. von solchen Aeroben, die ihren O-Bedarf auch aus dem O der N₂O₆ decken können. Die Assimilation des N war ebenfalls im durchlüfteten Boden eine größere, dagegen hatten die Bakterien aus den durchlüfteten Parzellen weniger N₂O₆ gebildet, mit Ausnahme des Humusbodens; die Brache hat dieselbe Wrkg., wie die Durchlüftung. Die nitrifizierende Kraft erwies sich annähernd proportional dem Humusgehalte der betreffenden Bodenarten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 399—405. 19/5. Königsberg i/Pr.) PROSKAUER.

Mats Weibull, *Ein Beitrag zur praktischen Bodenanalyse.* Ein Vergleich zwischen Feldverss. und Bodenanalysen ergibt, daß der Kaligehalt kein Maß für den Nährstoffgehalt eines Bodens ist; die Zahl für Kali muß vielmehr in Beziehung zur Menge der vorhandenen, in konz. H₂SO₄ löslichen Tonerde gesetzt werden. Nun verlangt ein schwererer Boden einen größeren mittleren Kaligehalt, erst ein Überschufs ist den Pflanzen zugänglich. So kann ein kalireicher Boden auf Kali reagieren u. Kalidüngung verlangen, während ein ärmerer den Pflanzen genügend Nährstoff darbietet. Bei diesen Verhältnissen muß aber auch der Einfluß des Kalkes berücksichtigt werden. (Chem.-Ztg. 30. 722. 25/7. Alnarp.) FRANZ.

G. S. Fraps, *Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure des Bodens.* Bei Verss. zur Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung der chemisch ausnutzbaren Phosphorsäure des Bodens (vgl. Amer. Chem. J. 32. 1; C. 1904. II. 786) sind verschiedene Faktoren in Betracht zu ziehen, u. zwar 1. die Löslichkeit der Bodenphosphate im

Lösungsmittel, 2. die Löslichkeit anderer Bodenkonstituenten, 3. die Fixation durch den Boden und 4. die Ausnutzung der chemisch ausnutzbaren Pflanzennährstoffe.

Vf. hat die Löslichkeit einiger mineralischen und gefällten Phosphate in $\frac{1}{50}$ -n., $\frac{1}{500}$ -n., $\frac{1}{200}$ -n. HCl, $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ und 1% ig. Citronensäurelsg. bestimmt. Eine 0,2 g Phosphorsäure enthaltende Menge Material (= 100 g eines 0,2% P₂O₅ enthaltenden Bodens) wurden mit 1000 ccm Lösungsmittel in Berührung gebracht u. 5 Stdn. lang auf 40° erhalten. Dann wurde filtriert und in 100 ccm des Filtrates P₂O₅ volumetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß Aluminium-, Calcium- und Ferriphosphate, Phosphorit, Vivianit, Triplit u. Apatit in $\frac{1}{5}$ -n. HCl und HNO₃ unter den bei der Bodenanalyse obwaltenden Bedingungen vollkommen l. sind. Einige sind vollkommen, andere wl. in $\frac{1}{50}$ -n. u. $\frac{1}{200}$ -n. HCl u. in 1% ig. Citronensäure. Andere Bodenkonstituenten, die in Lsg. gehen, setzen physikalisch unverwertbare Phosphorsäure (siehe l. c.) der Wrkg. des Lösungsmittels aus, die dadurch als chemisch verwertbar erscheint. Es ist notwendig, die Böden nach der Menge l. Substanz, die sie an das zur Best. der verwertbaren Phosphorsäure benutzte Lösungsmittel abgeben, in Gruppen zu teilen. Wo Fixation eintritt, stellt die in Lsg. befindliche Phosphorsäure die gelöste Phosphorsäure weniger der fixierten dar. Der Boden fixiert P₂O₅ aus wss. Lsgg., CO₂-haltigem W. u. Essigsäure. Aluminium- u. Ferrihydroxyde fixieren Phosphorsäure aus $\frac{1}{50}$ -n. HNO₃ unter den Bedingungen der Bodenbehandlung und es ist möglich, daß bei Anwendung von $\frac{1}{50}$ -n. HNO₃ als Lösungsmittel etwas P₂O₅ durch den Boden aus der Lsg. entfernt wird. Da die Bodenphosphate in der Hauptsache unl. Mineralphosphate sind, muß die durch das Lösungsmittel extrahierte Phosphorsäure gegenüber der von der Pflanze aufgenommenen Menge beträchtlich im Überschufs sein.

Wenn angenommen wird, daß die Löslichkeit in $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ ein korrektes Maß der chem. verwertbaren P₂O₅ ist, so beträgt die Ausnutzung der chem. verwertbaren P₂O₅, die Vf. mit Hilfe von Topfverss. bei vier verschiedenen Böden ermittelte: 35, 60, 17, 28% für die ganze Pflanze, 18, 26, 15, 23% nur für die oberirdischen Teile. Bei den vier Verss. war die Größenordnung der durch die Topfverss. bestimmten Ausnutzung dieselbe wie bei der durch $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ bestimmten chemischen Ausnutzbarkeit.

Die physiologische Ausnutzbarkeit (l. c.) wurde bei Reis, Baumwolle, Roggen u. Saubohnen verglichen. Roggen hat das geringste Assimilationsvermögen, dann folgt Reis, während sich Baumwolle und Saubohnen nahezu gleich verhalten. Der Boden war arm an P₂O₅ für Reis, Baumwolle u. Roggen, aber nicht für Saubohnen. Während Baumwolle und Saubohnen dasselbe Lösungsvermögen besitzen, hat Baumwolle einen größeren P₂O₅-Bedarf während ihres Wachstums. Die Summe der im Boden nach dem Wachstum der Pflanzen enthaltenen Phosphorsäure plus der in der Pflanze enthaltenen ergibt nach Abzug der ursprünglich im Boden enthaltenen Menge verwertbarer P₂O₅, die durch die Pflanze verwertbar gemachte Menge. Sie variierte bei 8 Verss. des Vf. zwischen 24 u. 136% der ursprünglich vorhandenen Menge chemisch ausnutzbarer P₂O₅. Je nach Art des Bodens u. der Pflanze schwankt sie demnach innerhalb weiter Grenzen. Verschiedene Böden verhalten sich zweifellos in dieser Beziehung verschieden. Bei den Verss. des Vf. mit 15 Böden schien eine bestimmte Beziehung zwischen der durch $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ gemessenen chem. verwertbaren P₂O₅ und dem bei Topfverss. sich ergebenden P₂O₅-Mangel zu bestehen. Die Best. der chem. ausnutzbaren Pflanzennährstoffe gibt wichtige Fingerzeige für den Bedarf des Bodens an P₂O₅, wenn die Faktoren, welche die chemische Ausnutzbarkeit beeinflussen, sowie die anderen Faktoren der Ausnutzung in Betracht gezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 823—34. Juli. Texas. Exp. Stat.)

ALEXANDER.

P. Jumeau, *Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.* (Fortsetzung von S. 162.) Die Phosphate von „Plate Rock“ enthalten zwischen 75,04—77,64% Ca-Phosphat und 3,20—3,80% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, sind also geringer als die von Hard Rock; durch geeignete Einrichtungen lassen sie sich, zwar bei einem Abfall von ca. 30%, auf einen Gehalt von 77,40, bezw. 77,94 Ca-Phosphat und von 3,0 bezw. 3,05 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bringen. Sie dürften daher erst nach Verbrauch der Hard-rock-Phosphate wichtiger werden. Ebenso steht es mit den „gemischten Lagern“. Die „Soft-Phosphate“ sind infolge ihres geringen Gehaltes nicht exportfähig und werden in gepulvertem Zustande zu Düngezwecken mit bestem Erfolg verwendet; zu gleichem Zweck werden übrigens auch die Abfälle von der Aufarbeitung der übrigen Phosphate benutzt. Schliesslich sind noch die „Pebbles“ zu erwähnen; von diesen haben die „Land-pebbles“ gewöhnlich 65—75% Ca-Phosphat und 2—3,5% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, während die „River-pebbles“ 58—63% Ca-Phosphat und etwa 3% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 211—17. 15/6.) DITTRICH.

P. Jumeau, *Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.* (Fortsetzung von S. 162 und vorst. Ref.) Die Produktion der Phosphate von Tennessee beträgt nur halb soviel wie die von Florida; sie sind besonders in Europa weniger geschätzt, da sie trotz eines Ca-Phosphatgehaltes von 78 bis über 79% ziemliche Mengen $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3—4%) enthalten; bei entsprechender Behandlung können jedoch bessere Prodd. von 81 bis über 82% Ca-Phosphat und 1,59—1,79% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ gewonnen werden. — Die Lager von Carolina waren früher wichtig, nach der Entdeckung des V. in Florida sank ihre Bedeutung, da ihr Ca-Phosphatgehalt niedrig ist und etwa 53—57% beträgt. — Interessant sind die Lager von Wyoming; über dem Phosphat liegt eine Schicht Feuerstein, welcher regelmässig auf Phosphate in der Tiefe hinweist; der Gehalt an Ca-Phosphat schwankt zwischen 60—70%. — Die Lager von Porto Rico liefern nur Material für Düngezwecke. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 256—61. 15/7.) DITTRICH.

L. Michaelis, *Über das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie.* Es wird das Prinzip und die Konstruktion des Ultramikroskops durch ZSIGMONDY und SIEDENTOPF, auch eine Abänderung mit central abgeblendetem Objektiv, geschildert. Seine Anwendung erstreckte sich bisher auf die Unters. der kolloidalen Lsgg., wie Lsgg. von Eiweiss, Glykogen, manchen Farbstoffen und kolloidalen Metalllsgg. Von letzteren ist zuerst die kolloidale Goldlsg. studiert worden, ferner die Natur der gefärbten Steinsalzkrystalle.

Die *Farbstoffe* kann man ihrem optischen Verhalten nach in 3 Klassen einteilen: 1. Die Lsgg. verhalten sich wie eine Goldlsg., man sieht die Farbstoffkörnchen im Ultramikroskop meist in ihrer Komplementärfarbe auf dunklem Untergrund (lösliches Berlinerblau, Violett-schwarz, Inulin, Nigrosin). — 2. Die Farbstofflsgg. lassen sich im Ultramikroskop nicht in Körnchen auflösen (fluoreszierende Farbstoffe); man sieht nicht die Eigenfarbe des Farbstoffs, sondern die Fluoreszenzfarbe und diese völlig diffus. Die Teilchen, an denen die Fluoreszenz entsteht, sind offenbar noch von viel geringerer Größenordnung als die Teilchen einer kolloidalen Metalllsg. — 3. In der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen stehen die Farbstoffe, die im Ultramikroskop einen in Körnchen auflösbaren Lichtkegel zeigen, bei denen aber die Körnchen so spärlich sind, dass sie nicht den gesamten Farbstoffgehalt der Lsg. darstellen können (Fuchsin, Methylviolett). Der Farbstoff ist hier in 2 Phasen im wss. Medium enthalten, erstens als echte, homogene, optisch nicht auflösbare Lsg., zweitens in körnig suspendiertem Zustand. Die beiden Phasen stehen im Gleichgewichtszustand zueinander; durch Zusätze kann man die körnige

Phase vermehren, z. B. durch Kochsalz, bis bei einem höheren Kochsalzgehalt die „Aussalzung“ des Farbstoffs beginnt (auch durch Anilinwasser). — Das Färbvermögen haftet wahrscheinlich an den ultramikroskopisch nicht auflösbaren, also wirklich gelösten Anteilen des Farbstoffes; es hängt, wie die Kondensation des Farbstoffs zu ultramikroskopischen Körnchen auch, von der Leichtigkeit ab, mit welcher ein Farbstoff seiner wss. Lsg. entrissen werden kann. Eine sehr verd., blauviolette, wss. Lsg. von *Thionin* (*Lauthschem Violett*) zeigt im Ultramikroskop keine Körnchen, sondern nur eine völlig homogene, nicht polarisierte, rote Fluoreszenz, mit NaOH entsteht in sehr verd., wss. Lsg. kein Nd. der Base, sondern eine scheinbar homogene, rote Lsg.; diese erscheint unter dem Ultramikroskop aber nicht als Lsg., sondern als Suspension feinsten Partikel. Das Thionin bildet also in Form seiner Salze mit W. eine echte Lsg., die Thioninbase selbst eine ultramikroskopische Suspension. In Toluollsg. aber zeigt auch die freie Base eine Fluoreszenz, keine körnige Struktur. — Somit ist durch das Ultramikroskop bestätigt worden, daß die Farbstoffe einen gewissen Übergang von den kristalloiden zu den kolloidalen Stoffen bilden; sie geben zum Teil wirkliche, echte Lsgg., neigen aber sehr dazu, in feinste Teilchen überzugehen. — Über die feinere Struktur der tierischen Zelle und dergl. wird man durch das Ultramikroskop keinen genaueren Aufschluß erhalten. Bisher hat man auch die auf andere Weise nicht wahrnehmbaren, sehr kleinen Bakterien der Maul- und Klauenseuche u. des Gelbfiebers mit dem Ultramikroskop nicht sehen können. (Z. f. angew. Ch. 19. 948—53. 25/5. 1906. [18/10.* 1905].) BLOCH.

Everhart Percy Harding, *Beschreibung eines geprüften Apparates und einer Modifikation von Drehschmidts Methode zur Bestimmung des gesamten Schwefels im Kohlengas.* Bei der DREHSCHMIDTSchen Methode (Chem.-Ztg. 11. 1382) ist die Regulierung des Gaszuflusses und die Kontrolle des vollständigen Verbrauchs und der kontinuierlichen Verbrennung des Gases schwierig; auch der App. leidet an Unzutraglichkeiten. Die Methode des Vfs. beruht auf der Verbrennung des Gases in einem speziell konstruierten Hartglasbrenner in einer Retorte in Ggw. von Bromdämpfen, Durchsaugen der Verbrennungsprodd. zusammen mit Bromdämpfen durch eine 5%ige Lsg. von K_2CO_3 , und Fällung und Wägung des S als $BaSO_4$.

Im App. (Fig. 34) ist *G* ein Reinigungsturm von 45 cm Höhe und 6,3 cm im Durchmesser, der mit Bimsstein und Glaswolle bei *WW* gefüllt ist. *H* ist ein Tropftrichter mit einer kontinuierlich zufließenden Lsg. von KOH. *K* ist eine Retorte von 24 cm Tiefe, 16 cm Breite und einem Rohr von 46 cm Länge, das mittels *O* in die Flasche *L* taucht; *L*, *M* u. *N* sind Saugflaschen mit den Durchmessern 10, 8, 9 und 6,3 cm, *P* und *R* müssen dicht anliegen, durch Hahn *S* wird die Saugwirkung genau reguliert. *I* ist ein Brenner, der bei *Y* mit dem Messer, bei *V* mittels kurzen Gummirohres mit dem Reinigungsturm *G* verbunden ist und bei *a* in die Retorte geführt ist. Das Luftzufuhrrohr hat 9 mm Durchmesser bei *E* und 12 mm bei *Z*; Gaszufuhrrohr *D* hat 5,8 mm Durchmesser mit den einander gegenüberliegenden Löchern zur Zuführung von Luft bei *B* und zum Abziehen bei *A* von derartigem Kaliber, daß zwischen 0,35 u. 0,5 Kubikfuß Gas per Stunde durchgesaugt werden.

Zur Best. sättigt man den Bimsstein mit KOH von $33\frac{1}{8}\%$, läßt die Lauge langsam und kontinuierlich in *G* herabtropfen, verbindet den Brenner mit dem Messer und Turm, dreht das Gas auf, entzündet es und läßt es 15 Minuten lang brennen. Inzwischen reinigt man Retorte und Absorptionsflaschen und beschickt sie mit einer 5%igen Lsg. von K_2CO_3 , gibt 30 ccm in *N*, 30 ccm in *M* u. 50 ccm in *L* und 30 ccm, zusammen mit 4 ccm Br in *K*, verbindet sie, wie in der Figur angegeben, sperrt das Gas ab, schließt den Brenner in die Retorte und saugt für 10 Min. Luft durch den App. — Man unterbricht dann plötzlich das Ansaugen,

bringt den Brenner aus der Retorte, leitet Gas zu, entzündet und setzt das Einbringen des Brenners in die Retorte und die Regulierung mit dem Hahn *S* fort.

Nachdem $1\frac{1}{2}$ –2 Kubikfuß Gas verbrannt ist (0,35–0,5 Kubikfuß pro Stunde), wird das Gas abgedreht, das Saugen aber fortgesetzt, bis der App. Zimmertemperatur angenommen hat. Der Brenner wird dann aus der Retorte herausgenommen, ausgespült, desgleichen Retorte und Absorptionsflaschen, die Lsg. mit HCl angesäuert, auf 100 ccm konzentriert und der S als BaSO_4 gefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 537–41. [11/1.] Univ. of Minnesota.)

BLOCH.

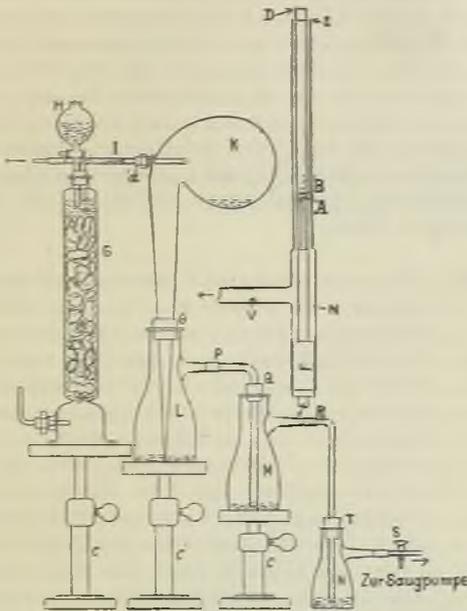


Fig. 34.

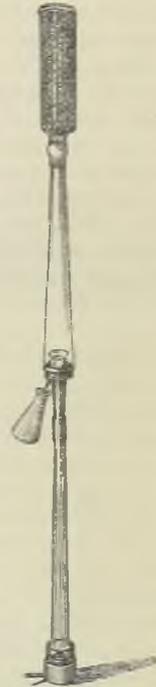


Fig. 35.

Charles D. Jenkins, *Bestimmung des Gesamtschwefels im Leuchtgas*. Nachstehender Apparat (Fig. 35), konstruiert von C. W. HINMAN und vom Vf. geprüft, ist tragbar, leicht auseinanderzunehmen und zusammenzusetzen und gestattet eine rasche u. genaue Best. des gesamten S auch in kleinen Proben von Leuchtgas. — Der App. besteht aus einem Bunsenbrenner, dessen Spitze eine Öffnung von 5 mm hat, ferner aus einem System von Kondensern. Das obere Gefäß von 300 mm Länge und 60 mm Durchmesser ist mit großen Glasperlen gefüllt, die durch Glasstücke so gehalten werden, daß der Durchzug nicht gehindert ist. Daran schließt sich mittels Kautschukverb. ein Gefäß von 410 mm Länge und 50 mm innerem Durchmesser, daran ein Verbindungsstück u. das untere Gefäß von 400 mm Länge und 40 mm unterem Durchmesser. Das Verbindungsstück trägt in 12 mm Höhe einen Kautschukstopfen, der das mittlere Gefäß abschließt und von einem von Platindrähten getragenen Uhrglasverteiler bedeckt ist. Am Stopfen hängt eine

Erlenmeyerflasche, in welche die Kondensationsfl. übergeführt wird, derart, daß immer etwas Fl. am Stopfen bleibt, um diesen zu kühlen u. etwas von den Gasen zu absorbieren. Um den Bunsenbrenner bildet ein Glasrohr von 20 mm Durchmesser die innere Wand eines Raumes, der mit 10%iger Ammoniaklag. gefüllt ist, und dessen äußere Wand ein Glasrohr von 50 mm Durchmesser bildet. In die Fl. taucht der untere Kondenser 10 mm tief ein.

Das zu bestimmende Gas wird in einem kleinen, trockenen Gasmesser gemessen u. dann, etwa 0,6 Kubikfuß per Stunde, auf dem Boden des App. verbrannt. Die dem Brennermischrohr und der Flamme zugeführte Luft muß das NH_3 am Boden des App. passieren, um so eine NH_3 -Atmosphäre im ganzen App. zu erzeugen. Für je 0,2 Kubikfuß verbrannten Gases sind 2–3 ccm 10%iges NH_3 nötig. Die verschiedenen S-Verbb. verbrennen so zu SO_2 u. SO_3 , welche, verbunden mit NH_3 , im kondensierten W. enthalten sind und gesammelt werden; der App. wird mit 200 ccm dest. W. ausgewaschen; zu den Lsgg. und Waschwässern setzt man 2 bis 3 ccm Bromwasser auf 0,8–1,0 Kubikfuß verbrannten Gases, konz. auf 30–40 ccm, fügt zur h. Lsg. einen Überschufs einer salzsauren Lsg. von BaCrO_4 , kocht gelinde, gibt überschüssige verd. NH_3 -Lsg. zu, kocht wieder eine Minute lang, filtriert, wäscht, kocht das Filtrat in einem starken Kolben mit Bunsenventil, um Luft auszutreiben, kühlt und titriert direkt mit SnCl_2 und Jodstärke als Indikator. Die Chromsäure des Filtrats ist äquivalent der H_2SO_4 der ursprünglichen Lsg. — Vf. gibt gut stimmende Beleganalysen an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 542–44. [20/12. 1905.] Boston. Gas Inspection Office.)

BLOCH.

N. Tarugi und G. Bianchi, *Ein neues, rasches und genaues Verfahren zur Bestimmung der Sulfate und der Bariumsalze.* Die bisherigen maßanalytischen Methoden zur Best. der H_2SO_4 können, auch das Verf. von WILDENSTEIN (Z. f. anal. Ch. 1. 432) eingeschlossen, den zu stellenden Ansprüchen nicht genügen. Dagegen hat sich die folgende Methode nach den mitgeteilten Beleganalysen zur Best. von H_2SO_4 und Bariumsalzen bewährt. Sie beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man ein Sulfat mittels BaCl_2 fällt und dann die trübe Fl. mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr von engem Durchmesser aufsteigen läßt, fast sofort eine Klärung der Fl. eintritt, so daß man sehr leicht einige ccm nehmen und mit BaCl_2 prüfen kann.

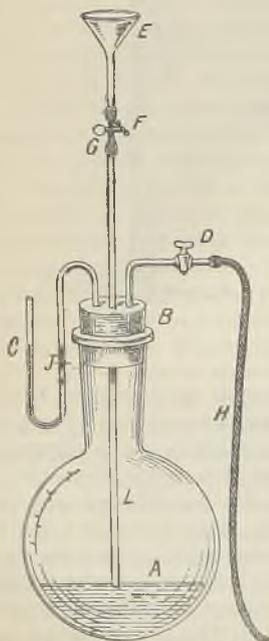


Fig. 36.

Bei dem von den Vf. benutzten *Apparat* (vgl. Figur 36) trägt der Kolben *A* (Inhalt etwa 300 ccm) einen Pfropfen *B*, durch den ein U-Rohr *C*, mit Hg gefüllt, das als Manometer dient, ein etwa 30 ccm Glasrohr *L* mit einem inneren Durchmesser von 5 mm und ein Glasrohr mit Hahn *D* und Gummischlauch *H* zum Saugen führt. Das Rohr *L* bleibt wenigstens 2 cm vom Boden des Kolbens *A* entfernt und ist etwa 5 cm über *B* mittels des Gummischlauches *G* und Klemme *F* mit einem möglichst gleichkalibrigen Trichter *E* verbunden. Man verfährt nun in der Weise, daß man die mit HCl oder HNO_3 angesäuerte Lsg. des Sulfats in *A* gibt, durch *E* aus einer graduierten Burette $\frac{1}{10}$ -n. BaCl_2 -Lsg.

fließen läßt, mit Wasser gut nachwäscht, derart, daß *L* in die Flüssigkeit taucht, mittels des Gummischlauches *H* die Flüssigkeit in *L* wenigstens bis *F'* ansteigen läßt, dann etwas Luft durch die Masse saugt und so die Flüssigkeit möglichst homogen macht. Sodann erhitzt man den Kolben im CaCl_2 -Bade auf 60—70°, schließt Hahn *D* u. Klemme *F*, wobei das Manometer *C* den entstandenen Druck anzeigt. Wenn derselbe genügt, um die Fl. in *L* aufsteigen zu lassen, öffnet man allmählich *F*, um wieder zu schließen, wenn die Fl. bis fast an *G* herangekommen ist. In der Praxis wird man mit einem Gummiring *J* an einem Manometerarm sich zweckmäßig den Stand des Hg anzeigen, der dem erforderlichen Druck entspricht. Nach einigen Augenblicken wird die Fl. im Rohr *L* sich in einer Zone von 2—3 cm ganz klar zeigen. Schließlich läßt man 2—3 ccm der klaren Fl. in den Hals des Trichters *E* treten, stellt im Kolben mittels des Hahnes *D* Gleichgewicht wieder her u. prüft die klare Fl. mittels eines Tropfens titrierter BaCl_2 -Lsg., ob die ganze H_2SO_4 gefällt worden. Bei eintretender Trübung verfährt man unter Zusatz neuer BaCl_2 -Lsg. genau wie vorher. Erfordert die Klärung der Fl. längere Zeit, so ist nach den Vff. stets ein starker Überschuss von H_2SO_4 oder BaCl_2 anzunehmen, da bei fast völliger Neutralisation die Fl. sich fast augenblicklich klärt. Zum Schluss zeigen Vff. an Beispielen von H_2SO_4 - und Na_2SO_4 -Lsgg. die Übereinstimmung ihrer Methode mit der gewichtsanalytischen. Die Ausführung einer einzigen, für technische Zwecke genügenden Best. erfordert unter Umständen nur 15 Minuten. (Gaz. chim. ital. 36. I. 347—58. 14/6. 1906. [5/7. 1905.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Georg Lockemann, *Über die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat.*

Während neuerdings GAUTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 207; C. 1906. I. 1630) wie schon 1876 das Pt für das geeignetste Aktivierungsmittel für Zn im MARSHSchen App. erklärt, hält ZOLTAN DE VAMOSSY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 24; C. 1906. I. 703) Cu und Pt für gleichwertig, zieht aber das letztere seiner schnelleren Wrkg. wegen vor. Demgegenüber weist Vf. auf seine eigenen Unterss. (Z. f. angew. Ch. 18. 416; C. 1905. I. 1337) hin, welche ergaben, daß die As-Probe bei Anwendung von CuSO_4 als Aktivierungsmittel am empfindlichsten ist, wenn man das Zn vor dem Einbringen in den App. in einer reinen CuSO_4 -Lsg. verkupfert und dann sorgfältig abwäscht. Anderenfalls wird, wie auch bei Verwendung von PtCl_4 , ein erheblicher Teil des As zurückgehalten. Vf. gibt nochmals die genauen Vorschriften für die Verkupferung an. Mit derartig verkupfertem Zn erhielt er noch bei 0,0001 mg As einen Spiegel, mit platinierterm Zn jedoch nur noch bei 0,001 mg As. Die Befürchtung GAUTIERS, daß durch das CuSO_4 Spuren von As in den App. gelangen könnten, weist Vf. auf Grund seiner zahllosen Verss. als völlig unbegründet zurück. Die Ergebnisse des Vfs. wurden durch die Unterss. von MAI und HURT (Z. f. anal. Ch. 43. 557; C. 1904. II. 1757), sowie von BISHOP (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 178; C. 1906. I. 1460) bestätigt. (Z. f. angew. Ch. 19. 1362. 3/8. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

HAHN.

Wilson H. Low, *Nachweis und Bestimmung kleiner oder großer Mengen Borsäure.* Vf. fand, daß der Nachweis von Borsäure mittels Kurkumapapier außerordentlich scharf ist, wenn das Kurkumapapier nicht bei 100°, sondern entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei 40—50° im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Der Nachweis gelingt dann auch bei Ggw. großer Mengen anderer Salze, selbst bei Ggw. von Nitraten u. Phosphaten. 0,000 001 g Borsäure in 1 ccm oder 0,000 0001 g in 10 ccm Lsg. können leicht nachgewiesen werden. Bei Fleisch und ähnlichen Prodd., die Borsäure in l. Form enthalten, verfährt Vf. folgendermaßen: 10 g der zerkleinerten M. werden mit 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Sodalsg. oder einer

äquivalenten Menge auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne verdampft. Die trockne M. wird über einem den ganzen Boden der Schale gleichmäßig erhitzen Brenner bei mässiiger Hitze verascht. Die M. muß vollständig verkohlt sein, aber es darf nicht zuviel von der Kohle verbrannt sein, weil sich Borverbb. bei Ggw. von Kohle verflüchtigen. Die kohlehaltige Asche wird mit ca. 10 ccm W., die 1 ccm konz. HCl enthalten, verrieben und durch ein kleines Filter in eine kleine flache Schale filtriert. Ca. 1 ccm der Lsg. wird auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade mit einem Stück Kurkumapapier zur Trockne verdampft. Ist die Probe absichtlich mit Borsäure versetzt, und sind keine störenden Agenzien, wie Salpeter zugegen, so fällt die Probe positiv aus. Die kleinsten Mengen Borsäure machen sich aber bemerkbar, wenn man die Hauptmenge der Lsg. im Exsikkator oder im Vakuumtrockenofen bei 40—50° mit Kurkumapapier zur völligen Trockne verdampft.

Bei der quantitativen Best. der Borsäure ist es nicht möglich, aus wss. Lsg. die S. durch Methylalkohol vollkommen überzutreiben, da die geringste Menge W. immer noch merkbare Mengen der S. zurückhält. Dagegen gelingt es, alle Borsäure überzutreiben, ohne dafs zu völliger Trockne verdampft werden muß, wenn wasserbindende Mittel, wie chemisch reines, granuliertes CaCl_2 angewendet werden.

Reagenzien: Borsäurefreier Methylalkohol, p-Nitrophenolindikator (1 g p-Nitrophenol wird in 75 ccm neutralem A. gelöst und mit 25 ccm W. versetzt), Phenolphthaleinindikator (5 g Phenolphthalein werden in 500 ccm A. gelöst u. mit W. zum Liter verd.), borsäurefreie HCl, chemisch reines granuliertes CaCl_2 , möglichst carbonatfreie NaOH und H_2SO_4 (je nach der vorhandenen Menge Borsäure n. oder $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg.). Das zu den Normallsgg. zu verwendende W. wird aus Zinngefäßen mit Zinnkühler destilliert und dann in einem anderen mit einem Natronkalkturm verbundenen Zinngefäße ca. 20 Min. lang stark gekocht. Das Siedegefäß ist innen mit einer Zinnschlange versehen, mit deren Hilfe das W. nach dem Kochen schnell abgekühlt werden kann. Der Luftzutritt zu dem Gefäße erfolgt nur durch den Natronkalkturm, so dafs das W. CO_2 -frei bleibt. Der Methylalkohol wird frisch destilliert, nachdem er durch sehr konz. NaOH oder KOH stark alkal. gemacht worden ist. Durch einen blinden Vers. wird er auf Borsäurefreiheit geprüft und event. nochmals nach Alkalizusatz destilliert.

Ausführung: 50 g der gut gemischten Probe (Fleisch oder andere Nahrungsmittel) werden in dünner Schicht in einer Schale ausgebreitet. Dann wird über einer möglichst den ganzen Boden der Schale berührenden Flamme vorsichtig in der Weise verascht, dafs die Asche noch kohlehaltig, aber frei von in W. l., braunen Prodd. ist. Die abgekühlte Asche wird in einem glatten Mörser, am besten aus Glas, zerrieben und in das Destilliergefäß übertragen. Die zur Veraschung benutzte Schale wird mit 10 ccm W. + 1 ccm konz. HCl ausgewaschen. Außer der Waschfl. werden noch 3—5 ccm konz. HCl und 10—15 g CaCl_2 in das Destilliergefäß gebracht. Durch einige Minuten langes Schütteln wird so viel CaCl_2 , als möglich in Lsg. gebracht. Durch das Destilliergefäß werden dann Methylalkoholdämpfe geleitet. Je 100 ccm des Destillats werden in folgender Weise geprüft, bis in den letzten 100 ccm keine Borsäure mehr nachweisbar ist: Das in einem Rundkolben befindliche Destillat wird mit 1 Tropfen der p-Nitrophenollsg. und dann tropfenweise mit n. NaOH-Lsg. versetzt, bis Gelbfärbung eintritt. Es ist dann praktisch alle übergegangene Mineralsäure neutralisiert. Nun wird ca. 1 ccm der Phenolphthaleinlsg. zugesetzt und n. NaOH bis zur schwachen Rotfärbung zufließen gelassen. Die Differenz der p-Nitrophenol- und Phenolphthaleinendpunkte entspricht der vorhandenen Menge Borsäure. Die doppelte Menge Alkali, die der vorhandenen Menge Borsäure entspricht, wird nun zugesetzt, damit sicher alle Borsäure in Na_3BO_3 übergeführt wird. In den Kolben wird ein Kapillarsiederöhrchen

gebracht und der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in ca. 25 cem W. gelöst u. n. H_2SO_4 zugefügt, bis die Lsg. farblos ist. Ist viel NaOH verwendet worden, so ist es besser, bis zur Entfärbung tropfenweise konz. HCl zuzusetzen. Der Kolben wird nun mittels einer Klammer einige Minuten lang in ein Dampfbad gehalten und dann schnell mit einer Saugpumpe verbunden. Es tritt lebhaftes Sieden ein, wobei alle CO_2 ausgetrieben wird. Erscheint es zweifelhaft, daß alle CO_2 entfernt ist, so wird das Erhitzen in gleicher Weise wiederholt. Wenn mechanische Verluste vermieden werden, liegt keine Gefahr eines Verlustes an B_2O_3 vor. Die Lsg. muß vor und nach dem Erkalten farblos sein. Ist dies nicht der Fall, so muß mehr S. zugesetzt und nochmals erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird bis zur Gelbfärbung n. NaOH und dann wieder bis zur Farblosigkeit n. H_2SO_4 zugesetzt. Nun werden 35 cem Glycerin einfließen gelassen und je nach der vorhandenen Menge Borsäure (worüber die Titration im Methylalkohol Auskunft gegeben hat) n. oder $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugesetzt, bis die durch das p-Nitrophenol hervorgerufene Gelbfärbung eine deutlich rötliche Nuance angenommen hat. Die Differenz zwischen dem Endpunkte gegen p-Nitrophenol u. gegen Phenolphthalein multipliziert mit 0,006 2024 gibt die vorhandenen Gramme B_2O_3 , wenn $\frac{1}{10}$ -n. NaOH angewendet worden ist.

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einem Gehalte von 0,0006% B_2O_3 .

Vf. erörtert noch die Wirkungsweise der verschiedenen Indikatoren und die Vorteile, die p-Nitrophenol vor Methylorange bietet, und weist auf die weite Verbreitung der Borsäure hin.

Der bei der Dest. mit Methylalkohol anzuwendende App. ist in Fig. 37 abgebildet. *A* ist ein Rundkolben von ca. 275 cem Fassungsvermögen, *B* und *H* sind Sicherheitsaufsätze, *D* ist aus einem 800 cem-Kjeldahlkolben durch Abschneiden des Halses hergestellt, *E* ist ein ca. 16 cm langes Siederohr mit kapillarer Bohrung, das ca. 1 cm über dem im Alkohol befindlichen Ende zugeschmolzen ist. *F* ist ein Verbindungsrohr, *G* ein kleines, mit Hg beschicktes U-Rohr, *I* ist innerhalb der punktierten Linie ca. 38 cm lang, die Vorlage *J* ist aus einem 200 cem-Erlenmeyerkolben durch Ausziehen des Bodens in ein Rohr hergestellt. *K* ist ein mit W. beschicktes Absorptionsrohr, durch welches Verluste an Methylborat vermieden werden sollen. Der Inhalt von *K* fließt jedesmal bei der Entnahme von 100 cem des Destillats zurück. *K'* ist eine Kantschukverbindung, *L* ein Quetschhahn. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 807—23. Juli. South Omaha. Neb. The Cudahy Packing Co.)

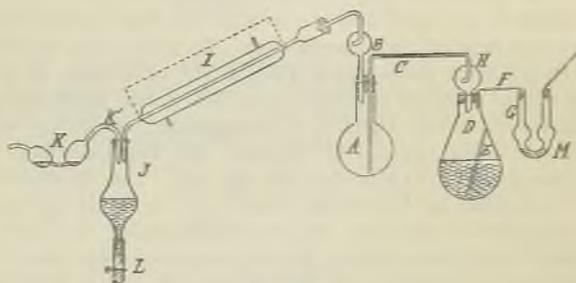


Fig. 37.

ALEXANDER.

Paul Jannasch und Willy Gottschalk, *Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen.* Bei Anwendung eines ziemlich kleinen Induktatoriums mit Wechselstromunterbrecher erhielten die Vf. aus Sauerstoff, der durch mehrere hintereinander geschaltete, nur mit Glas verbundene BERTHELOTSche Röhren geleitet wurde — der App. ist genauer im Original beschrieben —, recht hohe Ozonkonzentration. 5 Ozonröhren lieferten 4,9%, 6 Röhren 8% Ozon. — Bei einer Reihe orientierender qualitativer Rkk., die im wesentlichen mit den älteren

Angaben übereinstimmten, sowie Verss. über die Verwendbarkeit des Ozons zu analytischen Zwecken erwies sich, daß sehr geringe Quantitäten von *Mangan* in ammoniakal. Lsg. durch längeres Einleiten von Ozon als vorzüglich filtrierbarer und waschbarer Nd. gefällt werden konnten; das klare Filtrat hiervon zeigte keine Spur einer Permanganatbildung. Auch größere Mengen von Mn konnten gefällt werden, wenn die Lsg. des Mn-Salzes tropfenweise der Einw. des Gases ausgesetzt wurde. In 100 ccm NH_3 -Lsg. wurde ein lebhafter Ozonstrom eingeleitet. Sobald die entstandenen Ammoniumnitratnebel das Becherglas erfüllten, wurde dann aus einem Hahntrichter die Mn-Lsg. tropfenweise, in Intervallen von 12—15 Sek., zufließen gelassen, so daß sich jeder Tropfen vor dem Herabfallen erst mit einer dünnen Haut von Superoxyd überziehen konnte. Zum Schlusse wurde das Ozon noch $\frac{1}{4}$ Stde. lang eingeleitet. Diese quantitative Ausfällungsart wurde nun zur einfachen Best. des Mn in seinen Salzen, sowie zu dessen Trennung von anderen Metallen benutzt. Bemerkenswert war es, daß der Mangansuperoxydhydratniederschlag in der ammoniakal. Lsg. ein etwas anderes Aussehen hatte, als der mit H_2O_2 ausgefällte, da er grobflockiger und viel voluminöser war.

I. Best. des Mn im $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ war auf $+0,21\%$ und $+0,01\%$ genau. — II. Trennung des Mn von Na, in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ u. NaCl ausgeführt, machte keinerlei Schwierigkeiten. Im Filtrat des Mn-Nd. wurde nach Vertreibung der Ammoniumsalze durch konz. HNO_3 und etwas H_2O_2 Na_2SO_4 gefällt, völlig frei von Mn. — III. Trennung von Mn u. Mg in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ u. MgSO_4 . Um die Abscheidung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu verhindern, wurde die Lsg. der Salze und das NH_3 mit je 5 ccm konz. HCl versetzt. Bei der Ausfällung des Mn nach der Tropfenmethode fielen kleine Mengen Mg mit. Der Mn-Nd. wurde in H_2O_2 -haltiger HCl — Grenzmenge 12—15 ccm konz. HCl — wieder gel. und nach Einengung dieser Lsg. das Mn unter den gleichen Bedingungen, wie das erste Mal, nochmals gefällt. Zur Prüfung auf geringe Beimengungen von Mg wurde der Mn-Nd. mit 5 ccm W., 5 Tropfen Essigsäure (1 : 3) versetzt und in der Kälte das Ganze nicht länger als 1 Minute mit einem Glasstäbchen verrührt. Der Nd. im geklärten Filtrat mit Natriumphosphat und NH_3 wurde u. Mk. geprüft und als Mg-frei befunden. — IV. Trennung von Mn u. Ca. Isländischer Doppelspat u. reines Mn_2O_4 , in H_2O_2 -haltiger verd. HCl gel., wurden mit Ozon behandelt. Schon der erstmalige Mn-Nd. war frei von Ca. Im Filtrat wurde Ca als CaO bestimmt.

V. Zur Trennung von Mn u. Ni wurden die schwefelsauren Ammoniumdoppelsalze der beiden Metalle benutzt. Das Ni-Salz muß sicher frei von Co sein. Der erste Mn-Nd. reißt Ni mit. Nochmals wie bei III. gel., war das Mangansuperoxydhydrat völlig Ni-frei. Schon 0,0005 g Nickeloxydul machen dasselbe ungleichartig und dunkelfleckig. In den vereinigten Filtraten wurde mit NaOH das Ni gefällt, das völlig Mn-frei war. Bereits 0,0001 g Manganoxxydul sind in der Lsg. des Nickeloxxyduls mit NH_3 u. H_2O_2 deutlich fällbar. — VI. Die Trennung von Mn und Zn wurde mit Mn- u. Zn-Sulfat ausgeführt. Mn konnte schon durch einmalige Ozonbehandlung gefällt werden. Beimengungen von 0,001 g ZnO gaben in der Mn-Lsg. deutliche Flockenndd. Mit 0,0005 bis 0,001 g ZnO verunreinigt, zeigte das Mn_2O_4 im Tiegel an einzelnen Stellen helle Flecken und Streifen. Im Filtrat des Mn-Nd. wurde Zn mit Na_2CO_3 gefällt. Der weisse Nd. wurde schon durch 0,0005 g beigemengtes Mn gelblich gefärbt. — VII. Trennung von Mn und Cd, mit den schwefelsauren Salzen ausgeführt, mußte durch zweimalige Ozonbehandlung vorgenommen werden, da der erste Mn-Nd. stets kleine Mengen Cd mitriß. In den vereinigten Filtraten wurde Cd mit K_2CO_3 als Kadmiumcarbonat gefällt, das Mn-frei war. — VIII. Trennung von Mn und Cu geschah wie bei den vorhergehenden Trennungen; der erste Mn-Nd. mußte gelöst und nochmals mit Ozon behandelt werden, war dann Cu-frei. 0,0005 g CuO verleiht dem Nd. ein grau-

braunes, bis schwarzfleckiges Aussehen. In den zusammengegossenen Filtraten des Mn wurde Cu mittels NaOH gefällt, völlig frei von Mn. — Eine quantitative Trennung von Mn und Co gelang nicht, da der Mn-Nd. stets grössere Mengen Co beigemengt enthielt, wie solches auch bei der H_2O_2 -Methode beobachtet wurde.

In Anmerkungen geben die Vf. noch an, daß die von ihnen verwendeten, sehr rasch filtrierenden *Trichter* Röhren von 2—3 mm lichter Weite u. 15—30 cm Länge hatten, u. diese Enge unmittelbar am Trichterkonus begann. — Der *Geruch des Ozons* ist ein typischer, erfrischender; mancher nimmt ihn erst von einer gewissen Konzentration an wahr, dann aber gleich sehr stark. — Statt nitrithaltiger Salpetersäure, bezw. Königswasser, verwenden die Vf. neuerdings ein Gemisch von konz. HNO_3 mit etwas H_2O_2 . — Die Apparate sind von C. DESAGA, Heidelberg, zu beziehen. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 497—519. 9/6. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

BLOCH.

Klut, *Über die Lösungs-fähigkeit des Wassers für Blei und die quantitative Bestimmung kleinster Mengen Blei*. Zusammenfassende Abhandlung über die Erfahrungen u. Arbeiten, welche die letzten Jahre in Bezug auf die Schädlichkeitsgrenze von Blei, besonders über die bleilösenden Eigenschaften des W. u. die Best. von Blei im W. gebracht haben. (Pharm. Zeitung 51. 534. 16/6.)

BLOCH.

Henri Angenot, *Über die Trennung des Wolframs vom Zinn*. (Antwort an Herrn EDUARD DONATH. Z. f. angew. Ch. 19. 473; C. 1906. I. 1574.) Vf. erkennt an, daß DONATH bei der Trennung von SnO_2 u. WO_3 die Reduktion schon lange vor ihm mit Zn ausgeführt, aber des Vfs. Methode ist der DONATHS nicht ähnlich, er hat bei zinnreichen Gemengen nach DONATHS Verf. nie zufriedenstellende Resultate erhalten. Des Vfs. Methode ist nicht langwieriger als die DONATHS, im Gegenteil. (Z. f. angew. Ch. 19. 956—57. 25/5.)

BLOCH.

L. u. J. Gadais, *Bestimmung des Kochsalzes im Eigelb*. Durch Veraschen von Eigelb erhält man infolge Verflüchtigung gewöhnlich zu niedrige NaCl-Werte. Vf. bedeckt deshalb 1 g Eigelb in einem kleinen Schälchen von 70 mm Durchmesser mit 12 g KNO_3 , fügt 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. (Cl-freie) Soda hinzu und erwärmt mäsig; dadurch verbrennt das Eigelb ganz allmählich. Den Schmelzrückstand spült man mit warmem W. in ein Becherglas, neutralisiert die Lsg. genau mit HNO_3 und bestimmt das Cl durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 als Indikator. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 249. 15/7.)

DITTRICH.

Th. Fischer, *Der Erstarrungsgrad von Paraffin*. Der Vf. zeigt die Mängel des sog. Halleschen Untersuchungsverf., welches sehr schwankende Zahlen liefert. Es wird folgende Methode empfohlen: ca. 120 g Paraffin werden geschmolzen in ein Kölbchen gebracht, das zum Schutz vor äußeren Einflüssen in einen Kasten aus starken Bretchen gestellt wird. Die Temperatur wird an einem in $\frac{1}{8}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen, dessen Kugel sich in der Mitte des noch völlig flüssigen Paraffins befindet. In bestimmten Zeitintervallen wird abgelesen. Die Temperatur, welche mindestens 10' konstant bleibt, ist die Erstarrungstemperatur. (Z. f. angew. Ch. 19. 1323—26. 27/7. [18/5.] Reinsdorf. Wiss. Lab. d. Westph.-Anh. Sprengstoff-A.-G.)

FRANZ.

Hermann Grossmann und **Arthur Aufrecht**, *Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung*. Während sich freie Ameisensäure mit starken Basen bei Anwendung von Phenolphthalein leicht titrieren läßt, fehlt es an einer bequemen Methode zur Best. der Salze dieser S. Da sich bei der Methode von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 14.

746; C. 94. I. 356), der die Oxydation der Ameisensäure in alkal. Lsg. nach der Gleichung: $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}\cdot\text{COOH} = \text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausführt, der Endpunkt der Titration wegen des ausfallenden MnO_2 nicht leicht erkennen läßt, vollzogen Vff. die Oxydation in stark saurer Lsg., analog der *Best. von Formaldehyd* nach VANINO und SEITZER (Z. f. anal. Ch. 40. 587; C. 1901. II. 1217; vgl. auch TREADWELL, Handb. d. analyt. Chem., 2. Aufl., Bd. 2, S. 434). Nach diesen Autoren wird der Formaldehyd in der Kälte glatt zu CO_2 oxydiert, wobei als Zwischenprod. Ameisensäure auftritt. Vff. fanden diese Methode als brauchbar, halten es aber für notwendig, das KMnO_4 nicht nur 10 Minuten, sondern mindestens 1 Stunde lang wirken zu lassen. Sie glauben jedoch nicht, daß diese ziemlich schnell verlaufende Rk. über die Ameisensäure geht, da die Oxydation der letzteren nur die Hälfte Sauerstoff gegenüber dem Formaldehyd verbraucht und demnach noch schneller verlaufen müßte. Vielmehr nehmen sie die Existenz eines zwar intermediären, vorläufig hypothetischen, sehr labilen *Superoxyds* an, welches durch Anlagerung von 1 Mol. O_2 an 1 Mol. Formaldehyd entsteht [$\text{H}\cdot\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{H}(\text{HO})\text{C}:\text{O}:\text{O}$] und sehr leicht in CO_2 und W. zerfällt.

Die Oxydation der *Ameisensäure* selbst verläuft in der Kälte sehr langsam; selbst in stark schwefelsaurer Lsg. scheidet sich stets MnO_2 ab. Vff. ließen je 25 cem Ameisensäurelg. (= 0,0445 g) mit 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. und 50 cem konz. H_2SO_4 (3 Teile S. auf 5 Teile W.) in der Kälte verschlossen im Dunkeln stehen, spülten nach bestimmten Zeiten in einen Erlenmeyerkolben, erhitzten auf ca. 40° und titrierten mit Oxalsäure. Sie fanden, daß die Rk. unter diesen Bedingungen binnen ca. 6 Stdn., beim Erhitzen in Druckflaschen auf dem siedenden Wasserbade binnen 4 Stdn. beendet ist. Da in der stark schwefelsauren Lsg. eine Selbstzers. des KMnO_4 eintritt und infolgedessen zu hohe Werte gefunden werden, empfiehlt es sich, auf 1 Teil H_2SO_4 mindestens 5 Teile W. zu nehmen. Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen lassen sich sowohl die freie Ameisensäure, als auch ihre Salze genügend scharf bestimmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2455—58. 21/7. [11/7.] Berlin. Chem. Inst. von Dr. LEBBIN.) HAHN.

Albert P. Sy, *Bemerkung über die Analyse von Ahornprodukten. — Der Bleiwert.* Bei der Unters. von Ahornprodd. ist die Best. der Malonsäure von besonderem Interesse. Sie wird gewöhnlich ausgeführt, indem man mit neutralem Bleiacetat fällt, das Pb-Salz abfiltriert, mit H_2S zersetzt und die entstehende Malonsäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali titriert. Diese Methode führt jedoch nicht immer zum Ziel, weil sich das PbS häufig schlecht abfiltrieren läßt, und die Lsg. zum Titrieren zu dunkel ist. Zweckmäßiger ist es daher, das Pb gewichtsanalytisch zu bestimmen. Dazu muß das gefällte malonsaure Salz mehrfach mit HNO_3 und konz. H_2SO_4 abgeraucht und dann wie gewöhnlich als PbSO_4 gewogen werden. (Journ. Franklin Inst. 162. 71—72. Juli. [28/6.] Univ. of Buffalo.) SACKUR.

Talon, *Über die Bildung von Äthern der Glucosen und über die Fehlerquellen, die sie bei dem Nachweis und der Bestimmung der Zucker verursachen.* Die Ätherbildung ist eine Fehlerquelle bei der Zuckeranalyse, dieselbe entsteht immer bei Ggw. von A. und Spuren von S. und steigt mit der Temperatur und der Zeit. Die entstehenden Prodd. haben kein Reduktionsvermögen. Es ist deshalb die Ggw. von A., auch von Methylalkohol bei der qualitativen wie quantitativen Zuckeranalyse zu vermeiden. Glycerin wirkt ebenso esterifizierend wie ein einatomiger A. auf Glucose und Lävulose, doch ist sein Einfluss bei einiger Verdünnung wesentlich geringer. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 244—45. 15/7.) DITTRICH.

W. Mestrezat, *Bestimmung der Äpfelsäure und einiger fester Säuren in den*

vergorenen oder nicht vergorenen Fruchtsäften. Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des äpfel-, wein- u. bernsteinsäuren Ba in 75%ig. A. und der Löslichkeit der Ba-Salze der übrigen, in Fruchtsäften sich findenden, festen, organischen SS, wie Milchsäure, Glykolsäure etc., in dieser Fl. Ein bekanntes Volumen des betreffenden Saftes neutralisiert man mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, säuert die Fl. durch 3–4 Tropfen 3%ig. Essigsäure schwach an, konzentriert sie im Vakuum auf 15 ccm, setzt 2 ccm einer 30%ig. Bariumacetatlg. und darauf so viel A. hinzu, daß ein 80%ig. A. resultiert. Man sammelt den entstandenen Nd. u. wäscht ihn mit 80%ig. A. aus. Das Filtrat enthält den Zucker, das Glycerin, verschiedene l. Ba-Salze, einen Teil der Farbstoffe und die Hauptmenge der übrigen l. Bestandteile des Saftes. Der Nd. besteht aus äpfel-, wein- und bernsteinsäurem Ba, Gummi, Tannin, Pektin- u. Eiweißsubstanz. Diesen Nd. verteilt man samt Filter in 12–15 ccm W., säuert dasselbe mit H_2SO_4 an u. verdünnt das Gemisch mit konz. A. auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm. Auf diese Weise werden Gummi, Pektine u. Eiweißstoffe gefällt, während die SS. und das Tannin gel. bleiben.

Zur Best. der Weinsäure versetzt man 80 ccm der klaren, filtrierten Fl. mit KCl und Kaliumacetat, verdünnt die Fl. mit dest. W. auf 100 ccm, läßt das Gemisch 48 Stdn. bei 15° stehen, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit 65%ig. A. aus, trocknet und wägt. Das Filtrat enthält nur noch Spuren (0,01%) von Weinsäure; man neutralisiert es mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, säuert es wie oben mit Essigsäure schwach an und versetzt es mit so viel A., daß ein 80%ig. A. resultiert. Man löst den entstandenen Nd. mit Hilfe von etwas HCl in W., fällt das Tannin durch die LABORDESche Quecksilberlg. aus, titriert das völlig alkoholfrei gemachte Filtrat in Ggw. von H_2SO_4 mit $\frac{1}{5}$ -n. KMnO_4 -Lsg., wodurch die Äpfelsäure oxydiert wird, dampft die Fl. unter Zusatz von Sand zur Trockne und entzieht dem Rückstand die Bernsteinsäure durch Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 185–86. [16/7*].) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Kristallzuckers, des wirklichen Zuckers und der Stärke in der Schokolade.* An der von ROBIN (S. 168) angegebenen Methode weist Vf. verschiedene Fehler nach. Es muß auch das Volumen der Schokolade berücksichtigt und dasselbe ein für allemal an einer Durchschnittsprobe oder in jedem Falle ermittelt werden. — Vf. verwirft ferner die Verwendung von Bleiessig, da dieser Lävulose mitniederschlägt und dadurch das Drehungsvermögen des noch übrigen Zuckers vermindert, und empfiehlt statt dessen eine Lsg. von *neutralem Bleiacetat* (300 g im l.), von der 3–5 ccm zu verwenden sind. — Die *reduzierenden Zucker* dürfen nur auf Invertzucker berechnet werden, eine besondere Unterscheidung ist nicht zu machen, da schon kleine Fehler bei den polarimetrischen Bestst. die Berechnungen ungenau machen können. — Zur *Stärkebest.* eignet sich nach den Erfahrungen des Vfs. besser verd. H_2SO_4 (8 g auf 100 ccm) als HCl, die Erhitzung geschieht gleichmäßiger durch Kochen auf dem Wasserbad (3 Stunden), auf das gleichzeitig mehrere Kolben, am besten mit Rückflußkühler versehen, ohne besondere Aufsicht gestellt werden können. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 207–10. 15/6.)

DITTRICH.

H. Droop Richmond, *Die Bestimmung des Fettes in homogenisierter Milch.* Da es wahrscheinlich war, daß in homogenisierter Milch, in welcher das Fett sich durch die Herst. in feinsten Verteilung befindet, die Best. desselben Schwierigkeiten machen würde, verglich Vf. die verschiedenen zur Milchfettbest. angewendeten Methoden und fand, daß die GOTTLIEBSche und die WERNER-SCHMIDTsche Methode, besonders wenn das gesamte Fett durch mehrmalige Extraktion ausgezogen wird, sowie die GERBERSche und die Kieselgurmethode fast gleich gute Resultate geben; das Verf. von ADAMS ergab dagegen wesentlich niedrige Werte, so daß es sich

nicht empfiehlt, dasselbe für homogenisierte Milch anzuwenden. (The Analyst 31. 218—19. Juli. [2/5.*])
DITTRICH.

H. Droop Richmond, *Die Analyse getrockneter Milch*. Dieselbe erfordert einige Modifikationen der gewöhnlichen Methoden. Gute *Mischung* der Probe ist zunächst erforderlich. *Feuchtigkeit* wird durch Trocknen von 1 g auf dem Wasserbade bestimmt. *Fett* lässt sich nicht durch direkte Extraktion vollständig ausziehen, zu seiner Best. muss man nach WERNER-SCHMID verfahren, den Fettrückstand mit Petroläther ausziehen und das ungelöst Gebliebene wägen und in Abzug bringen; bei viel anderem als Milchzucker empfiehlt es sich, die äth. Lsg. mit dem gleichen Volumen PAe. zu vermischen und diese Lsg. vor dem Verdampfen mit ammoniakal. W. auszuschütteln. *Milchzucker* wird polarimetrisch bestimmt. 10 g Milchpulver werden unter Zusatz von etwas Ammoniak und W. angerieben, auf 100 cem aufgefüllt und weiter wie üblich verfahren. Die anderen Bestst. erfolgen nach den üblichen Methoden. — Keine der angeführten Analysen erreicht 100%, da der Milchzucker als wasserfrei berechnet ist, während er wasserhaltig anzunehmen ist; denn übergießt man auf dem Wasserbad getrocknetes Milchpulver mit W., so sinkt dessen Temperatur ein wenig, ein Zeichen, dass eine Hydratisation stattgefunden hatte. (The Analyst 31. 219—24. Juli. [2/5.*])
DITTRICH.

H. Droop Richmond und E. H. Miller, *Bemerkungen zu der Steineggerschen Abhandlung über die „Aldehydzahl“ der Milch*. Bei der anscheinenden Wichtigkeit der „Aldehydzahl“ (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 659; C. 1906. I. 286) prüften Vff. dieselbe nochmals an Molken und Kaseinlsgg., konnten aber die Erfahrungen STEINEGGERs nicht bestätigen, besonders auch, wenn verschiedene Alkalien zur Titration verwendet wurden; bei $\frac{1}{10}$ -n. Soda erhielten sie im Durchschnitt die Zahl 18,4, mit $\frac{1}{10}$ -n. Strontian dagegen 20,2, letzteres gibt eine bessere Rk. Nach ihren Verss. ist die Aldehydzahl kein vollständiges Maß weder für die Aminogruppen, noch für die Formalinkondensation. (The Analyst 31. 224—26. Juli. [2/5.*])
DITTRICH.

W. Loele, *Über die Anwendung von Formalin bei dem Uhlenhuthschen Verfahren*. Für das biologische Verf. zur Unterscheidung von Eiweißstoffen und Blut wird behufs Erzielung keimfreien Injektionsmaterials, sowie zur Konservierung der Blut- und Fleischszüge entweder eine Formalinkochsalzlsg. oder eine Formalinlsg., die CaCl_2 und MgCl_2 enthält, empfohlen. Präzipitierende Sera können durch Formalinzusatz geschädigt werden. (Münch. med. Wchschr. 53. 1053—56. 29/5. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Sarda u. Caffart, *Über ein neues Verfahren zur Gewinnung der Häminkristalle in der gerichtlich-medizinischen Diagnostik von Blutflecken*. Ein Tropfen einer frischen oder alten, verd. oder konz. Blutlsg. wird auf einem Objektträger bei mäßiger Wärme langsam verdunstet, dann nacheinander ein Tropfen Chlorwasser, ein Tropfen Pyridin und ein Tropfen Ammoniumsulfat hinzugefügt und schnell mit einem Deckglas bedeckt. Ohne neuerliche Verdampfung sieht man nun u. Mk. zahlreiche Chlorhämatingkristalle, rhomboidale Stäbchen von verschiedener Größe, isoliert oder in Gruppen von intensiver braunroter oder lebhaft roter Farbe. Gleichzeitig sieht man in variabler Zahl, in Sternen-, Büscheln-, Pinselform gruppiert, die intensiv roten Hämochromogenkristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 251—52. 23/7.)
RONA.

P. Huber, *Über das spezifische Gewicht und die indirekte Extraktbestimmung des Weins*. Die Berechnung des Extraktgehaltes aus der D. des Weins (s) und

des alkoh. Destillats (s_1) ist besonders dann unsicher, wenn der Wein viel CO_2 enthält, da CO_2 mit in das Destillat übergeht und sich vor der Dest. durch kurzes Aufkochen nicht entfernen läßt. Weit besser verwendet man dazu den auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllten Destillationsrückstand, dessen D. ermittelt wird (s_2); der Extraktgehalt ist dann = $s_2 - 1 \times 2400$ in g im l. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 44. 427—30. 30/6. Wädenswil. Chem. Lab. d. Versuchsanst.) DITTRICH.

Karl Simrock, *Zuckerbestimmung im Harn mittels einer Modifikation der Trommerschen Probe*. Das aus Amerika stammende, jetzt als HEINSche Lsg. benutzte Reagens besteht aus 2,0 g CuSO_4 , 15 g destilliertem W., 15 g Glycerin und 150 g 5%ig. Kalilauge. Das Reagens ist lange haltbar; zur Probe sind 10 bis 15 Tropfen Urin erforderlich. Bei 0,05% Zuckerlsg. tritt während des Siedens die Rk. noch ein. Glucuronsäure in größeren Mengen, als sie im Harn vorzukommen pflegt, sowie Chlf. beeinträchtigen den Befund; letzteres ist daher zur Konservierung des Harns nicht zu benutzen. Dafür soll man Glycerin nehmen, das die Rkk. auf Eiweiß, Indikan, Diazo- und Gallenfarbstoffe nicht stört. Terpentin, gewisse Salicylpräparate, die als Medikamente verabfolgt werden, beeinflussen die HEINSche Rk., dagegen geschieht dies nicht durch Jod, Senna, Salipyrin, Salol, Phenacetin, Antipyrin; ebensowenig wirken Eiweiß, Gallenfarbstoffe auf den Ausfall der Rk. ein. Größere Mengen Harnsäure entfärben die Lsg., ebenso stört Kreatinin, aber nur in solchen Mengen, wie es kaum im Harn vorkommt. Eine Vorbehandlung des Harns mit Bleiacetat ist nicht erforderlich. (Münch. med. Wehschr. 53. 865. 1/5. Frankfurt a. M. Hosp. z. heil. Geist.) PROSKAUER.

Ludwig Lindemann, *Zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn*. Entgegen einigen Angaben stellte Vf. fest, daß die von ihm modifizierte RIEGLERSche Rk. (Münch. med. Wehschr. 53. 448; C. 1906. I. 1907) durch Ggw. von Harnsäure nicht gestört wird; vorsichtshalber nehme man bei starker Harnsäureausscheidung 5 ccm Harn und 5 Tropfen LUGOLScher Lsg. und schüttele nicht zu stark. Salicylsäure und Aspirin geben die Rk. nicht; Antipyrin gibt sie nur bei Ggw. von großen Mengen und die Bindung von Jod erfolgt in ganz anderer Weise, wie durch Acetessigsäure, da das Antipyrin auf Jodzusatz eine braune Fällung gibt, die sich erst allmählich beim Schütteln löst. Das Chlf. zeigt bei Ggw. von Antipyrin u. Jodzusatz häufig statt der rotvioletten Farbe mehr eine rotbraune bis gelbrötliche Färbung. Durch Zusatz von etwas H_2SO_4 oder HCl wird das Jod aus der Acetessigsäure- u. Antipyrinbindung wieder frei, bei Harnsäure tritt dies nicht ein. Der beim Erhitzen von Jod bei Ggw. von Acetessigsäure im Harn auftretende stechende Geruch (Wien. klin. Wehschr. 19. 37; C. 1906. I. 707) kann als charakteristische Rk. dafür nicht angesehen werden. (Münch. med. Wehschr. 53. 1019—20. 22/5. München. Med.-Klin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Georg Buchner, *Eine Methode, den Eiweißgehalt eines Harnes mit hinreichender Genauigkeit für klinische Zwecke in einer Stunde zu bestimmen*. Das Verf. beruht darauf, daß beim Erhitzen filtrierten, eiweißhaltigen Harns bis zum Kochen, Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 und einer gewissen Menge gesättigter NaCl -Lsg. das koagulierte Eiweiß sich in 1 Stde. so dicht und gleichmäßig absetzt, daß man sein Vol. in einem vom Vf. konstruierten Albuminometer (in %) ablesen kann. Das letztere eignet sich für Harne mit 0,1—3% Eiweiß. (Münch. med. Wehschr. 53. 1167. 12/6. München.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler, *Das Verhalten von Nessler's Reagens gegen einige Glucoside (speziell Saponine) und Kohlehydrate*. Auf die Abhandlung von VAMVAKAS (S. 167)

bezug nehmend, teilt Vf. mit, daß er dieselben Erscheinungen, welche VAMVAKAS für das Saponin der Saponaria beschreibt, schon vor längerer Zeit an dem Gypsophila-Saponin beobachtet, aber nicht veröffentlicht habe, weil sie weder allgemeine, noch spezielle Saponinrkk. seien. So gibt NESSLERS Reagens mit den Sarsaparill-saponinen und dem Guajaksaponin in der Kälte keinen gelbroten Nd., sondern im letzteren Falle nur ganz allmählich eine graugrüne Fällung. Die beim Erhitzen der Saponine mit NESSLERS Reagens eintretenden Erscheinungen sind im großen u. ganzen bei allen vom Vf. untersuchten Saponinen dieselben, wie im Saponaria-Saponin, mit Ausnahme der Sarsaparillsaponine, die erst nach sehr langem Kochen, und auch dann nur wenig angegriffen werden.

Salicin gibt mit NESSLERS Reagens in der Kälte einen gelblichen, kristallinen Nd., der beim Erhitzen grau wird, *Amygdalin* einen gelbroten, schließlichsch braunroten Nd., der beim Erhitzen seine Farbe kaum verändert. Beim Amygdalin reagiert das unter dem Einfluß der Natronlauge frei werdende NH_3 mit dem NESSLERSchen Reagens, während bei den übrigen Glucosiden offenbar die Kohlehydratgruppe in Rk. tritt. Die reduzierenden Zucker, wie Dextrose, Lävulose, Xylose, Maltose, langsam auch Laktose, reduzieren sämtlich das NESSLERSche Reagens, so daß der zunächst entstehende gelbrote, dann ziegelrote Nd. sehr bald grünlich u. grau wird. Beim Erhitzen ruft auch der Rohrzucker diese Reduktionserscheinungen hervor. (Pharm. Centr.-H. 47. 581. 19/7.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Klein, Schanzlin u. Becker, *Filterplatten mit durch Drahtgewebe geschützten Filtertüchern*. Filtertücher sacken sich beim Beschicken der Filterpresse leicht in die Löcher der Filterbleche, bezw. in die Kannelierung, wodurch der Durchfluß der Abfließflüssigkeit gehemmt wird u. die Tücher bald schadhafte werden. Vf. vermeiden diese Übelstände, indem sie zwischen Kannelierung, bezw. gelochtem Blech und Filtertuch ein- oder zweiseitig ein Drahtgewebe mit angemessener Maschenweite anordnen. — DRGM. (Chem.-Ztg. 30. 744. 1/8. Frankenthal.) HAHN.

A. v. Ihering, *Wasserkolbenluftpumpe von Siepermann-Fudickar*. Die *Luftpumpe*, deren Konstruktion, Leistungsfähigkeit u. Anwendbarkeit ausführlicher in den Originalabhandlungen angegeben ist, beruht auf folgendem Prinzip: Verbindet man einen luftdicht verschlossenen, zu evakuierenden Raum durch ein Saugrohr mit einem Fallrohr und leitet in das obere Ende dieses Rohres einen Wasserstrom mit möglichst geringer senkrechter Geschwindigkeit, so füllt das W. zeitweise den Querschnitt des Fallrohres an dessen Einlauf vollständig aus und bildet einen Wasserkolben, der mit beschleunigter Geschwindigkeit im Rohr niedersinkt. Wächst die Geschwindigkeit des Kolbens über eine bestimmte Grenze, so kann das zulaufende W. den Querschnitt des Rohres nicht mehr ausfüllen, der Wasserkolben reißt ab, und Luft wird aus dem zu evakuierenden Raum angezogen. Die so entstehende Luftverdünnung zwingt den Wasserkolben in einer bestimmten Höhe des Fallrohres zur Verringerung seiner Geschwindigkeit; infolgedessen bewegen sich die Kolben mit wechselnder Geschwindigkeit im Rohre. Ist ein solcher Kolben am unteren Ende des Fallrohres angelangt, so fließt das W. noch mit derselben Geschwindigkeit aus, mit der es oben zugeführt wird, während eine unten angekommene Luftsäule mit großer Geschwindigkeit austritt. Statt W. kann man auch andere geeignete Fl. anwenden. — Auch zur Zusammenpressung von Luft (DRP. 161852) kann diese Anordnung Verwendung finden. Besondere Verwendung aber (DRP. 160907) findet sie zur *Darst. von Fruchtsäften, ätherischen Ölen, Brannt-*

wein etc. im Vakuum, da bei ihr, wenn man immer wieder dasselbe W. hochpumpt, das Aroma aufrecht erhalten bleibt, das bei der gewöhnlichen Kolbenluftpumpe mit der ausgesaugten Luft zum Teil verloren geht. (Chem.-Ztg. 30. 516—17. 26/5. Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 497—502. 1/7. Berlin.) BLOCH.

Albert Neuburger, *Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 18. 1761; C. 1906. I. 791.) Es werden diejenigen App. zur Überführung von N in Stickoxyde beschrieben, denen entweder prinzipielle Bedeutung zukommt, oder über welche Betriebserfahrungen vorliegen. (Z. f. angew. Ch. 19. 977 bis 985. 1/6. [24/3.] Berlin.) BLOCH.

E. Wagnmann, *Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage und ihre Bedeutung für die Textilveredlungsindustrie*. Die Abhandlung enthält die Besprechung des ADAMSEN Werkes: „Über den gegenwärtigen Stand der Abwässerfrage“ (1905), aus dem die für die Textilindustrie wichtigsten Punkte eingehend wiedergegeben sind. (Färberzeitung 17. 222—26. 15/7. 237—40. 1/8.) PROSKAUER.

E. Hartmann u. F. Benker, *Der Niedenführsche Intensivbetrieb nach dem DRP. 140825*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 19. 132; C. 1906. I. 975.) Die Vf. wollen etwaigen falschen oder irigen Schlüssen der NIEDENFÜHR-LÜTYschen Ausführungen (Z. f. angew. Ch. 19. 61; C. 1906. I. 878; 18. 1253; C. 1905. II. 934) begegnen u. die in Roubaix mit ihren und mit dem NIEDENFÜHRschen Patent erzielten Arbeiten beleuchten. Die von NIEDENFÜHR gewählte *Stellung des Ventilators* gewährt bezüglich der Produktion eines Kammerystems gegenüber der ihrigen keine Vorteile; die Zweiteilung des Gloverturms erschwert den Betrieb unnötig u. macht ihn unrationell u. teurer, die Arbeit mit Überdruck ist zwecklos u. für die Lebensdauer der Bleikammern gefährlich. Die Apparatur NIEDENFÜHRs ist zu wenig einfach u. billig. (Z. f. angew. Ch. 19. 953—56. 25/5. [14/2.]) BLOCH.

Ottokar Fallada, *Zuckerindustrie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 191—94. 15/7.) MACH.

W. Normann, *Kupferalkalizellulose*. R. LINKMEYER beobachtete bei Verss. zur Herst. von Kunstseide, daß die bekannte Kupferammonzellulose auch in NaOH erstarrt. Bringt man Zellulose, etwa Watte in Natronkupferlsg., so quillt sie wie beim Mercerisieren und wird intensiv blau unter Entfärbung der Lauge. Die *Zellulose* vereinigt sich gleichzeitig mit Alkali u. Cu zu einer *Kupferalkalizellulose*. Bei wiederholtem Erneuern der Kupferlauge sättigt sich die Baumwolle mit Cu, u. die *Kupfernatronzellulose* läßt sich durch Waschen mit NaOH von der anhaftenden Kupferlauge befreien, ohne daß Zers. eintritt; sie ist eine chemische Verb., enthält auf 1 Mol. $C_{12}H_{20}O_{10}$ 1 Mol. CuO, löst sich weder in Alkali, noch in überschüssiger Kupferalkalilauge und wird durch W. zu Hydrozellulose und blaßblauem $Cu(OH)_2$ dissoziiert; in verd. S. wird sie sofort unter Entfärbung, Lsg. des Cu u. Zurücklassung der Zellulose zers. Beim Vermischen einer Kupferammonzellulose, mit weniger als 4 Vol. $\frac{1}{2}$ -n. Alkali erfolgt keine Fällung, mit größeren Mengen derselben oder mit konz. Alkalilsg. erfolgt sofort Abscheidung der Kupferalkalizellulose in Form glasklarer, blauer Massen, die sich bei genügender Einw. der Lauge bald hornartig anfühlen. Umgekehrt wird Kupfernatronzellulose von verd. NH_3 nicht angegriffen, von überschüssigem konz. NH_3 aber leicht gelöst, aus welcher Lsg. sie durch Lauge wieder flockig ausfällt. Daher bildet sich Kupferalkalizellulose auch sehr leicht in einer Cu-reichen Lauge — durch Vermischen einer Kupferammonlsg. mit NaOH.

Läßt man Kupferammonzellulose aus feinen Öffnungen in ein Laugenbad

austreten, so erzielt man glasklare, blaue, elastische Fäden, die sich bequem aufspulen lassen. Verd. SS. entfärben diese Fäden in wenigen Augenblicken u. zers. sie unter Zurücklassung der Zellulose in Fadenform. Die aus Kupfernatronzellulose hergestellten Fäden sind, im Gegensatz zu den aus der Ammonsg. hergestellten, auch nach ihrer Behandlung mit S. glasklar und nur minimal opalisierend. Die Kupferalkalzellulose hat bereits Anwendung in der Industrie gefunden. (Chem.-Ztg. 30. 584—85. 13/6.) BLOCH.

W. Fahrion, *Fettanalyse und Fettchemie*. Bericht über Lage und Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 985—93. 1/6. 1044—53. 8/6. [17/3.]) BLOCH.

Josef Hoffmann, *Studien über das Knappsche Borultramarin*. (Vgl. KNAPP, DINGL. Pol. J. 233. 479.) Erhitzt man in einem Porzellantiegel entwässerten Borax über der Gebläseflamme zum Schmelzen und trägt in das klare Boraxglas Na_2S ein, so färbt sich der Schmelzfluss gelb, bei größeren Sulfidmengen braun oder schwärzlich. Bei weiterer Erhitzung wird die Farbe lichter und verschwindet endlich wie bei einem Silikatglas. Setzt man jedoch zu einem gelb oder braun gefärbten Boraxglase, nachdem das Aufschäumen der Masse beendet ist, Borsäure, so färbt sich der Glasfluss braungelb bis schmutziggelb, bei größeren Mengen Borsäure aber blau, wobei der Glasfluss gleichzeitig zähflüssig wird. Die Färbung ist je nach den dem Boraxglas zugesetzten Mengen *Natriumsulfid* einerseits, *Borsäure* andererseits heller, bald dunkler bis undurchsichtig schwarz, bald grün. Für ein tiefblaues *Borultramarin* bewährt sich das Mischungsverhältnis Borax 3,6 g, Borsäure 1,5 g u. Na_2S 0,9 g. Grüne oder braune Färbungen lassen sich durch Zusatz von Borsäure wieder in reines Blau überführen. Blaue Schmelzen von gleichem Verhalten entstehen auch bei Einführung von Schwefel in eine Borax-Borsäure-Schmelze, bei Verwendung der korrespondierenden K-Verbb. statt der Na-Verbb. und beim Zusammenschmelzen von (viel überschüssigem) B_2O_3 und Na_2S allein (2 g Na_2S auf 17 g B_2O_3).

Aus Borsäure oder Borax u. S allein entsteht keine blaue Schmelze, dagegen, wenn man einer durch S gelb gefärbten Boraxschmelze P_2O_5 oder Alaun zusetzt, oder wenn man der durch S oder Na_2S gelb gefärbten Boraxschmelze einige Tropfen H_2SO_4 oder HCl oder einige SO_2 -Kriställchen zusetzt und erhitzt. Ein Überschuss an H_2SO_4 oder SO_2 wandelt die blaue in eine weisse, glasige Schmelze um. Am besten säuert man die Boraxmasse mit HCl an und führt nachträglich Na_2S ein. Leitet man in eine Natriumtriboratlg. H_2S ein, so entsteht beim Eindampfen eine schaumige M., die beim Ausschmelzen blau wird. Ähnliche Schmelzen erhält man aus dem Phosphorsalz unter Anwendung von Na_2S , bezw. S u. B_2O_3 . — Bei Anwendung von Borax und Borsäure kann Na_2S durch CaS, BaS u. SrS ersetzt werden, diese liefern aber nie so tiefblau gefärbte Gläser, mit Borsäure allein entstehen keine homogenblauen Schmelzen, die B. schwer schmelzbarer Borate dürfte die Entstehung homogener Schmelzen verhindern. Azurblaue Färbungen entstehen, wenn man über ein Gemisch von entwässertem Borax und B_2O_3 , wie es zur Herst. von Ultramarin verwendet wird, trockenen H_2S oder CS_2 leitet. — Mit Selen gibt Borax eine lichtrosa Schmelze, mit mehr Selen eine rotbraune, welche durch B_2O_3 scharlachrot wird. Der Phosphorsalzsäure-Schmelze erteilt Selen, mit oder ohne B_2O_3 , eine graue, graphitähnliche Färbung. — Tellur wird von Borax nur spärlich gelöst, *Natriumtellurid* färbt die Boraxschmelze gelb, braun bis schwarz, B_2O_3 verfärbt den Schmelzfluss miffschwarz (nach dem Erkalten erscheint er braun), die Phosphorsalzsäure-Schmelze liefert damit ein rotbraunes Glas, das auf B_2O_3 -Zusatz bernsteingelb wird.

Analyse u. Eigenschaften. Gegenüber atmosphärischen Einflüssen scheint blaues Borultramarin ziemlich widerstandsfähig, besonders solches aus chemisch

reinem Material; es hat Härte 5, das Pulver ist hellblau, blaue Borultramarine sind wl. in W., die Lsg. ist farblos und reagiert alkal. Verd. HCl löst schon in der Kälte und entwickelt beim Kochen viel H_2S ; die blauen Borate hinterlassen einen in W. unl. Rückstand, hauptsächlich SiO_2 . Das Sulfid des Ultramarins läßt sich mittels $ZnSO_4$ als ZnS ausfällen. Das Filtrat entwickelt mit Zn u. HCl H_2S . Das Borultramarin dürfte thiosulfatfrei sein, jedoch ein Sulfid, bezw. Sulfit enthalten. Die Sulfidmenge ist in schwarzen Boraten gröfser als in durchsichtigen blauen. Die Zus. ist 1,07% Gesamtschwefel, 1,38% SiO_2 , 1,49% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 25,81% Na_2O , 70,3% B_2O_3 (SiO_2 u. zum Teil auch $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ stammen aus dem Tiegel). Gewöhnlichen Kieselsäureaufschlüssen mit $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ widersteht die Farbe; bei wiederholtem Eindampfen der wss. Lsg. tritt Entfärbung ein. Weder Körper der dritten Gruppe, noch SiO_2 sind zur Erzeugung von Borultramarin nötig; solche SiO_2 -freie blaue Ultramarine lösen sich ohne Rückstandsbildung. Der Sulfidschwefel ist in den ersten Phasen des Schmelzflusses am meisten vorhanden, vermindert sich im Laufe des Glühprozesses und ist im farblosen Glas nicht mehr nachzuweisen; grüne Borgläser enthalten Na_2S , überhaupt mehr S als die blauen.

Mikroskopische Unters. Darüber sei auf das Original verwiesen. Im Gegensatz zu KNAPP fand Vf., daß die schwarzen Gläser homogen, meist blau gefärbt und ohne Kristalleinschlüsse waren, u. daß blaues Borglas bei fortgesetztem Schmelzen in der Weißglut nicht nochmals schwarz werde. Die Färbung läßt sich nicht ohne weiteres auf optischer Grundlage erklären.

Elementarer Schwefel, auch die in ihrer Existenz noch unbewiesene blaue oder schwarze Modifikation sind nicht darin enthalten. Die Ggw. von Luft zur B. des blauen Ultramarins ist nicht erforderlich. Aus Verss. des Zusammenschmelzens von B_2S_3 mit Na_2O oder mit Na oder mit Borax folgt, daß beim blauen Borultramarin nur eine teilweise Substitution des O im B_2O_3 erfolgt. Mono- und Diborate geben kein blaues Ultramarin, erst Triborate; besonders schöne Gläser liefern aber Tetraborate. Die tiefsten Färbungen gab ein K-Borat der Zus. 23,86% K_2O und 76,14% B_2O_3 . — Völlig wasserfreien, leicht pulverisierbaren, nicht glasigen Borax erhält man, wenn man die Boraxmasse bei 100° vertrocknet, die Masse pulvert u. sie längere Zeit der Temperatur der B_2O_3 -Schmelze (880°) aussetzt. Er ist sehr hygroskopisch. — Den WÖHLERSchen blauen Schwefel (aus $FeCl_3$ -Lsg. und H_2S -Wasser) erhält man nur, wenn das H_2S -Wasser konzentriert ist und im Überschufs zugegeben wird. Die blaue Färbung könnte auch einer unbeständigen Eisenverb. zukommen. — Trägt man in entwässertes Phosphorsalz Na_2S u. P_2O_5 ein, so kann man bei einem bestimmten Verhältnis der Substanzen von ca. 900° eine himmelblaue bis indigoblaue Färbung erlangen, die beim Erkalten vollständig verschwindet u. beim Erhitzen wieder erscheint.

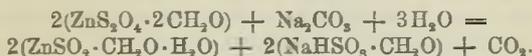
Beziehung zwischen Bor- und Al-Ultramarinen. Beide erscheinen als homogene Körper, die, mit HCl versetzt, H_2S entwickeln und hohe Temperaturen nicht ohne Entfärbung ertragen. Oxydation, wie Schmelzen im O-Strom, sowie Glühen mit Salpeter und $KClO_3$ bewirken Entfärbung. Glühen im H-Strom wirkt auf beide bei niederen Temperaturen analog, endet bei den höchsten Temperaturen mit der Zerstörung des Farbstoffs bei den Borultramarinen. Durch naszierenden H und andere Reduktionsmittel werden beiderlei Ultramarine zerstört. Die Entstehung der Blaufärbung bei Borultramarinen beginnt bei etwa 700° , bei welcher Temperatur nach GUIMET auch die Färbung der Aluminiumultramarine beginnt. Die Verss. des Vf. stützen die Annahme, daß Na_2S und elementarer S als solche nicht im blauen Ultramarin als wesentliches Prinzip vorhanden sind. Das im Kieselsäure-Aluminiumultramarin auftretende Sulfat, sowie Thiosulfat, ist, nach dem Verhalten des Borultramarins zu schliessen, als Verunreinigung anzusehen. Die Sulfiten im Borultramarin können zum Teile bei der Substitution des O entstanden

Patente.

Bearbeitet von ULBICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 172217 vom 20/4. 1905. [22/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats*. Die Isolierung des Formaldehydsulfoxylats, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$, konnte bisher ausgeführt werden durch eine trennende Kristallisation der nebeneinander aus Hydrosulfit bei der Umsetzung mit Formaldehyd entstehenden Verb. oder, indem man bei der Umsetzung des Hydrosulfits mit Formaldehyd zugleich Natronlauge zusetzt, so daß die schweflige S. als neutrales Sulfit vorhanden ist, das durch A. gefällt und so abgeschieden werden kann. Es wurde nun gefunden, daß die Formaldehydsulfoxylsäure in Form eines wl. Zinksalzes von neben ihr vorhandenem Sulfit getrennt werden kann. Das Verf. besteht darin, daß man eine Lsg. von *Formaldehydzinkhydrosulfit* mit einem Alkali, am besten Natriumcarbonat, versetzt. Es scheidet sich dann ein Formaldehydzinksulfoxylat aus. Die Umsetzung scheint im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:



Das Reduktionsvermögen der Lsg. in der Wärme nimmt in dem Maße ab, wie die Ausscheidung des basischen Formaldehydzinksulfoxylats zunimmt, und verschwindet bei genügender Sodamenge so gut wie vollkommen. Ein Überschuß an Soda aber zerlegt das gefällte Salz unter Rückbildung des löslichen Formaldehydnatriumsulfoxylats. Das ausgeschiedene Salz kann abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das Formaldehydzinksulfoxylat ist eine wl., kristallinische Verb., die sich unverändert an der Luft hält.

Kl. 12o. Nr. 172653 vom 5/5. 1904. [6/6. 1906].

P. Coulin, Genf, *Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$* . Bei der Einw. von konz. Säuren auf *Pseudojonon*, und zwar in der Kälte u. bei mäßiger Temperatur, entstehen, wenn die Einw. nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Pseudojonons in Jonon getrieben wird, nicht nur Jonon, KW-stoffe und Harze, sondern auch noch ein gewisser Anteil von Körpern, deren Destillationstemperatur höher liegt, als diejenige der KW-stoffe, des Jonons oder des Pseudojonons. Die Menge dieser Körper hängt im wesentlichen von der Dauer der Einw., von der Konzentration und Art der angewendeten S., sowie von der Temperatur, bei der die Einw. stattfindet, ab. Es wurde nun gefunden, daß dieser höher siedende Anteil in der Hauptsache aus zwei Körpern der gleichen chemischen Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ besteht, und daß es sich bei dem einen um Pseudojononhydrat und bei dem anderen um einen neuen Körper handelt, der anscheinend mit dem bereits von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 1898. 855) vermuteten zyklischen Zwischenprod. identisch ist. Diese beiden Körper lassen sich ziemlich leicht trennen dank der Eigenschaft des Pseudojononhydrats, sich in Alkalisulfitlsgg. leicht zu lösen, während der neue Körper darin nicht l. ist. Die weitere Reinigung geschieht mittels Wasserdampfdest., wodurch die flüchtigen Bestandteile entfernt werden. Es empfiehlt sich jedoch, diese Behandlung mit Wasserdampf der Trennung mit Sulfiten vorausgehen zu lassen, da in dem Gemenge etwa vorhandenes Pseudojonon und β -Jonon zum Teil in die Sulfitlsg. übergehen können. Bei Verwendung von Natriumbisulfit an Stelle von Natriumsulfit

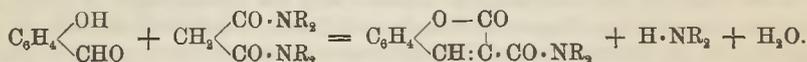
nimmt die Auflösung des Pseudojononhydrats mehr Zeit in Anspruch. Die dem *Pseudojononhydrat* isomere Verb. $C_{15}H_{22}O_2$ wird als dickflüssiges Öl, D. nahezu 1, $K_{p_{10,5}}$ 166,8—169,8° und $n_D^{21} = 1,50647$, erhalten. Das Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallen, die mit P.Ae. gewaschen und getrocknet gegen 80° schm.; das Semicarbazon kristallisiert aus verd. A. in schuppenförmigen Kristallen, die bei 228° unter Zers. und Gasentw. schm.

Kl. 12o. Nr. 172654 vom 15/9. 1903. [2/7. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion. Das Verf. zur Darst. organischer Verbb. durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion ist dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Ausgangsmaterialien bei Anwesenheit von *Vanadinverbb.* im sauren Bade der elektrolytischen Behandlung unterwirft. Hierbei ist ein organisches Lösungsmittel nicht erforderlich, und man kann auch ohne Diaphragma arbeiten. Jeder der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins kommt ein bestimmtes Reduktions-, bezw. Oxydationspotential zu, d. h. die verschiedenen, im elektrolytischen Bade erzeugten Oxyde des Vanadins haben auf organische wie anorganische Körper eine verschieden starke Reduktions-, bezw. Oxydationswirkung. So wird durch V_2O_5 Azobenzol zu Benzidin reduziert, ohne Einw. jedoch ist dieses Oxyd auf *Indigo*, zu dessen Reduktion das höhere Potential des V_3O_4 erforderlich ist. Die höheren Vanadinoxide (V_2O_4 u. V_2O_5) lassen sich für Oxydationszwecke verwerten, doch gibt die Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2 durch V_2O_5 in h. konz. schwefelsaurer Lsg. auch ein Beispiel für die Reduktionswirkung dieses Oxyds (Z. f. anorg. Ch. 35. 156). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Anthrachinon* aus *Anthracen* unter Anwendung 20%iger Schwefelsäure, in welcher Vanadinsäure zu einem Gehalt von 2%, bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure, gel. ist; ferner für die Darst. von *Chinon* u. *Hydrochinon* aus *Anilin*, sowie von *Benzidin* aus *Azobenzol* und aus *Azoxybenzol*.

Kl. 12o. Nr. 172724 vom 14/4. 1905. [2/7. 1906].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonensäureamiden. Beim Erhitzen von *Salicylaldehyd* mit *Malonamid* oder dessen n-Substitutionsprodd. entstehen gemäß folgender Gleichung Cumarincarbonensäureamide:



Cumarincarbonensäureamid, aus *Salicylaldehyd* u. *Malonamid*, bildet lange, weiße, verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 268—269°; l. in verd. A., Methylalkohol, Essigester, sl. in Eg., wl. in anderen Lösungsmitteln. — *Cumarincarbonensäureanilid*, aus *Salicylaldehyd* und *Malonanilid*, bildet lange, gelbe Nadeln, F. 250°; ll. in Aceton, Essigester, Amylalkohol; mäfsig l. in h. Eg., 96%igem A., Methylalkohol, Toluol, Xylol, wl. oder unl. in Bzl., Chlf., Petroläther, Lg. u. W. — Das *Cumarincarbonensäuremethylanilid* kristallisiert in langen, feinen Nadeln, F. 172—173°, das *Cumarincarbonensäuremethylanilid* in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit grünlichem Schimmer, F. 139—140°. Die Amide sollen besonders zur Darst. von *Cumarin* technisch verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 172877 vom 13/4. 1902. [2/7. 1906].

Louis Blumer, Zwickau i. S., Verfahren zur Herstellung eines dem Schellack ähnlichen harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung. Es wurde gefunden, daß durch Kondensation von *Phenol* mit *Formaldehyd* unter

Anwendung von organischen *Oxysäuren* als Kondensationsmittel ein harzartiges Prod. gebildet wird, welches die Eigenschaften der *Harze* aufweist und namentlich für die Herst. von *Lacken* und *Polituren* einen billigen Ersatz für Schellack und andere zu diesem Zweck bisher verwendete teure Harze zu bilden vermag. Das Prod. ist zum Unterschied von bekannten ähnlichen Kondensationsprodd. ll. in den für die Lack- und Politurbereitung allgemein gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie A., Ä., Terpentinöl u. dgl. Dabei geben die so erzeugten Lsgg. glasige Polituren, welche die natürliche Farbe der zu polierenden Hölzer erhalten, und welche nicht allein mit Seife, sondern auch mit Soda abwaschbar sind. Die als Kondensationsmittel benutzte Weinsäure wird in Form einer gesättigten Lsg. in Formaldehyd verwendet; nach der Vermischung mit dem Phenol wird die Temperatur bis zum Kp. gesteigert.

Kl. 12_p. Nr. 172404 vom 4/2. 1905. [18/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165649 vom 24/11. 1904; vgl. C. 1906. I. 300.)

Albert Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß an Stelle der Mineralsäuren in dem Verf. des Hauptpat. 165649 zur Umwandlung der *Dialkylthiobarbitursäuren* in *Dialkylbarbitursäuren* auch organische SS. oder saure Salze, wie Bisulfit, verwendet werden können. Als solche SS. kommen praktisch in Betracht z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Toluolsulfosäure. Die Hydrolyse der Thiobarbitursäuren erfolgt auch durch diese SS. beim Kochen in wss. Lsg., schneller erfolgt die Umsetzung beim Erhitzen unter Druck.

Kl. 12_p. Nr. 172683 vom 25/7. 1902. [25/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164663 vom 6/12. 1900; vgl. C. 1906. I. 513.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen*. Das Verf. des Hauptpatents zur Darst. von *Wismutoxyd* in kolloider Form besteht darin, daß man auf l. Wismutsalze in Ggw. überschüssigen Alkalis die nach dem Verf. der Patente 129031 und 133587 (vgl. C. 1902. I. 687 u. II. 491) erhältlich Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodd. einwirken läßt. Es wurde nun weiter gefunden, daß man zu Wismutpräparaten gleicher Beschaffenheit gelangt, wenn man die in der Patentschrift 117269 (vgl. C. 1901. I. 348) beschriebene *Wismuteiweißverb.* — *Bismutose* — mit verd. Natronlauge in der Wärme behandelt. Es ist nicht erforderlich, die getrocknete Wismuteiweißverb. zu verwenden; es genügt, wenn man die nach dem zuletzt genannten Verf. dargestellten, sorgfältig ausgewaschenen Prodd. in feuchtem Zustande anwendet. Löst man die Bismutose in Natronlauge auf, so läßt sich aus der erhaltenen Lsg. durch Neutralisieren der Natronlauge die angewendete Wismutverb. wieder unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die Lsg., so wird nach einiger Zeit durch Neutralisation der Lauge aus der Lsg. nichts mehr ausgefällt. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, so hat auch der Übergang des Wismuteiweißsalzes in das kolloidale Wismutoxyd stattgefunden.

Kl. 12_p. Nr. 172684 vom 11/8. 1905. [22/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1.2.2'.1'-Anthraxin*. Beim Verschmelzen des β -Aminoanthrachinons mit Ätzalkalien entsteht bekanntlich nach dem Verf. der Patentschrift 129845, Kl. 22b, der unter dem Namen „*Indanthren*“ im Handel befindliche blaue Farbstoff, der als ein N-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazin anzusprechen ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3410). Es wurde nun gefunden, daß, wenn man an Stelle des β -Aminoanthrachinons das β -*Anthramin* der Einw. der Alkalischmelze aussetzt, die Muttersub-

stanz des Indanthrens, das bisher nur schwer zugängliche von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3442) beschriebene 1·2·2'·1'-Anthrazin in guter Ausbeute erhalten wird.

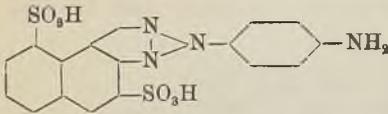
Kl. 12 p. Nr. 172725 vom 17/11. 1901. [25/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; frühere Zus.-Pat. 171936. 171937. 171938; vgl. C. 1906. II. 572.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten. Im Patent 171936 wurde eine Abänderung des Verf. des Patentes 170434 zur Gewinnung von *Kupferweißverb.* beschrieben, durch welche die Dialyse umgangen wird. Nach dem dort beschriebenen Verf. gelingt es aber nur, Verb. mit etwa 8% Kupfer zu erhalten. Es wurde nunmehr gefunden, dafs, wenn man der Mischung von Eiweißspaltungsprodd. und Kupferhydroxyden noch Ammoniak zusetzt, es leicht gelingt, Verb. von höherem Kupfergehalt (12—15%) zu erhalten, ohne dafs hierbei die Dialyse notwendig wäre, da beim Eindampfen das Ammoniak entweicht.

Kl. 22 f. Nr. 170513 vom 18/10. 1904. [15/5. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung violetter Farblacke. Wertvolle, violette Farblacke werden nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden aus dem Azofarbstoffe erhalten, der durch Kombination der *p*-Aminophenylnaphtyl-1,2-triazol-3,8-disulfosäure (s. nebenst. Konstitution) mit β -Naphthol-3,6-disulfosäure entsteht. Der den neuen Lacken zu Grunde liegende Azofarbstoff wird dargestellt, indem man die 1-Naphtylamin-3,8-disulfosäure mit *p*-Nitranilin sauer oder alkalisch kombiniert und den gebildeten Farbstoff mit Oxydationsmitteln



behandelt, wodurch die Schließung des Triazolringes erfolgt. Durch Reduktion der Nitrogruppe mit sauren oder alkal. Reduktionsmitteln, Diazotieren der gebildeten Aminoverb. und Kuppelung mit β -Naphthol-3,6-disulfosäure in der üblichen Weise erhält man den gewünschten Azofarbstoff.

Kl. 22 f. Nr. 171460 vom 7/5. 1904. [26/5. 1906].

Gustav von Rockenthien, Köln-Ehrenfeld, Verfahren zur Darstellung einer weißen Deckfarbe. Die sogenannte „Bleiweißfarbe“ wird bekanntlich durch Vermischen, bezw. Vermahlen von Schwerspat und Bleiweiß in trockenem Zustande hergestellt, was mehrfache Übelstände zur Folge hat. Diese werden nun dadurch vermieden, dafs man auf chemischem Wege zunächst eine Umsetzung von *Bariumhydroxyd* mit in W. suspendiertem *Bleisulfat* in *Bleihydroxyd* und *Bariumsulfat* vornimmt u. dieses zufolge der Umsetzung in äufferster, durch mechanische Mittel gar nicht erreichbarer Feinheit und inniger Vereinigung und Verteilung erhaltene Gemisch der Einw. von *Kohlensäure* aussetzt, wodurch das *Bleihydroxyd* des Nd. in Bleiweiß umgewandelt wird. Um die Rk. zwischen dem *Bariumhydroxyd* und dem *Bleisulfat* zu beschleunigen, setzt man dem W., welches zur Verteilung des *Bleisulfats* dient, erst eine geringe Menge *Natronlauge* zu, erwärmt das Gemisch und gießt dann erst nach und nach die h. *Bariumhydroxydlsg.* in dasselbe. Nach erfolgter vollkommener Umsetzung wäscht man den entstandenen Nd. durch Dekantation aus, setzt etwas *Bleizuckerlsg.* zu und leitet *Kohlensäure* ein, bis eine abfiltrierte Probe mit *Quecksilberchloridlsg.* kein basisches *Bleiacetat* mehr anzeigt.

Kl. 22 f. Nr. 171872 vom 23/3. 1904. [21/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167172 vom 19/2. 1904; vgl. C. 1906. I. 799.)

Henry William de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr., Verfahren zur Darstellung

von Schwefelzink. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß statt von Bariumzinkat u. Schwefelbarium von *Zinkoxydalkali* u. *Schwefelalkali* ausgegangen wird, infolgedessen das gewonnene Schwefelzink von den wl. Erdalkalihydraten, z. B. Barythydrat, frei bleibt und daher in einer größeren Reinheit gewonnen wird. Die Ausführung des Verf. geschieht etwa wie folgt: Will man z. B. gleichzeitig *Ätznatron* u. *Schwefelzink* gewinnen, so wird in einem geschlossenen metallischen Gefäß gekörntes Zink im Überschuf mit Ätznatronlauge gekocht, wobei Eisenspäne zur Erleichterung der Entw. des Wasserstoffs beigegeben werden können. Ist bei der Einleitung des Prozesses die gewünschte Zinkmenge gelöst, u. ist außerdem noch unzersetztes Alkalihydrat vorhanden, so läßt man Schwefelalkalilauge allmählich hinzutreten, wobei das Rührwerk beständig umläuft, um zu verhindern, daß das fein verteilte, suspendierte Schwefelzink sich zu Boden setzt. Es ist also während des Verlaufs des Prozesses gleichzeitig Zink, Ätznatron u. Schwefelnatrium im Behälter vorhanden. Der Zusatz von Schwefelalkali wird hierbei so geregelt, daß seine Menge gerade zur B. des Schwefelzinks ausreicht, damit ein Überschuf vermieden wird, der ja schädlich ist. Nach beendeter Rk. läßt man nicht den ganzen Inhalt des Gefäßes ab, sondern nur etwa $\frac{1}{5}$. Der verbleibende Rest sichert die Kontinuirlichkeit des Betriebes, indem nur Schwefelalkali und Zink zur Fortsetzung der Rk. hinzugesetzt zu werden braucht. Das neue Verf. erzeugt ein sehr feines, weißes Schwefelzink, welches sich außerordentlich weich anfühlt u. eine größere Deckkraft besitzt, als das nach den bisher bekannten Verff. erhaltene; außerdem sind die Lsgg. von Alkalihydrat, die hierbei entstehen, sehr hochprozentig, z. B. eine Ätznatronlsg. von 35° Bé.

Kl. 22r. Nr. 172410 vom 28/6. 1905. [25/6. 1906].

Léon Brunet, Brioude, Frankr., *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben*. Die Herst. von Schwefelantimon oder Schwefelarsen, ersteres auch als *Antimonzinnober* und *Antimonmennige* bekannt, geschieht nun in einfachster Weise unter Vermeidung wertloser Ablaugen und der Entwicklung von Schwefelwasserstoff dadurch, daß Lsgg. von schwefelantimonsauren oder schwefelarsensauren Alkalien oder Erdalkalien etc. mit den bei der Röstung von Schwefelmetallen, besonders Antimonmineralien, erzeugten Gasen, deren Hauptbestandteil Schwefeldioxyd ist, behandelt werden. Dabei werden Lsgg. von unterschwefligsauren Alkalien, die später zur Fabrikation von Antimonrot oder Antimonzinnober Verwendung finden, gewonnen. Bei der Benutzung von schwefelantimonsaurem Barium erhält man eine ausgezeichnete billige Farbe von braunem Schwefelantimon u. unterschwefligsaurem Barium, die zusammen niedergeschlagen werden.

Kl. 22r. Nr. 172465 vom 23/5. 1903. [25/6. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung neuer, wasser- und öllösllicher Salze von Farbbasen*. Wasserlösliche Salze von Farbbasen werden nun dadurch erhalten, daß man eine wasserunlösliche höhere Fettsäure, z. B. Ölsäure, Ricinusölsäure, eine Farbbase, z. B. Benzylviolettbase, Rhodamin, Viktoriagrün etc., und ein Alkali oder alkal. reagierendes Salz (Soda, Borax, phosphorsaures Natrium) oder ein Alkalisalz einer wasserunl. höheren Fettsäure miteinander in Rk. bringt dadurch, daß man entweder die wasserunl. Verbb. aus den höheren Fettsäuren u. Farbbasen mit Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren, oder die Farbbasen mit einem Überschuf von neutralen oder alkal. Alkalisalzen höherer Fettsäuren, oder Salze von Farbbasen mit überschüssigen Alkalisalzen höherer Fettsäuren behandelt, oder die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Rk. bringt. Soll das neue Verf. zur Gewinnung von geschönten Buchdruckfarben dienen, so werden die vorgenannten Rkk. in Ggw.

eines Buchdruckfirnisses oder seiner einzelnen Komponenten vorgenommen. Die nach dem neuen Verf. dargestellten einerseits wasserlöslichen, andererseits öllöslichen Prodd. eignen sich ausgezeichnet zum *Färben von Paraffin, Wachs u. Buchdruckfirnis, Siegellack* etc., sowie zum *Schönen von Buckdruckfarben*, während Prodd., welche freie Ölsäure oder andere freie, fl. Fettsäuren enthalten (Pat. 147632; C. 1904. I. 62) zu Druckzwecken beispielsweise wegen ihrer Eigenschaft, „durchzuschlagen“ u. beim Drucken Ränder zu geben, weniger geeignet sind. Die neuen Prodd. haben noch den ganz besonderen Vorzug, im Gegensatz zu freie Ölsäure etc. enthaltenden Fettfarben an der Luft zu trocknen, was sie als Schönungsmittel zu Buchdruckfirnis besonders wertvoll macht.

Kl. 22g. Nr. 170133 vom 3/6. 1904. [19/4. 1906].

Karl Mann, Zürich, *Verfahren zur Emulgierung von Asphalt und ähnlichen mit Wasser nicht mischbaren Stoffen*. Um *Asphalt, Pech, Teer, Harz, Erdwachs, Paraffin*, und ähnliche mit W. allein nicht mischbare Stoffe oder deren Gemenge mit W. mischbar zu machen, werden diese Stoffe vorher in einem geeigneten flüchtigen Lösungsmittel gelöst und diese Lsg. in eine Mischung eingetragen, die nicht nur *Seife*, sondern gleichzeitig auch organische oder unorganische *Kolloidsubstanzen* enthält. Beispielsweise löst man *Seife* und rohe *Stärke* mit W. unter Erwärmung und Verkleisterung der *Stärke* zu einer gleichmäßigen M. auf. Zu der w. Mischung gibt man alsdann unter ständigem u. intensivem Mischen und Durcharbeiten, am besten durch eine am Boden des Mischbehälters befindliche Düse, eine Auflösung von *Asphalt* oder einem der eingangs erwähnten Stoffe in *Benzol* oder einem sonstigen Lösungsmittel allmählich zu. Das Lösungsmittel verflüchtigt sich beim Eintritt der Lsg. in die erhitze M. und wird durch Kondensation wiedergewonnen, während der *Asphalt* mit der oben erwähnten Mischung gleichmäßig und innig derartig fein verteilt zurückbleibt, dafs nach der unter ständigem Rühren erfolgten vollständigen Abkühlung diese innige und feine Verteilung u. Mischung bestehen bleibt. Während dieses Vorganges event. verdampftes W. ist der Mischung unter energischem Rühren wieder zuzugeben. Man erhält auf diese Weise eine M. von salbenartiger Konsistenz, die sich mit W. gleichmäßig mischt, u. zwar derartig, dafs eine haltbare Emulsion erzielt wird.

Kl. 22g. Nr. 170646 vom 27/4. 1904. [30/4. 1906.]

Franz Büttner, München, *Harzfarben aus Pigmenten und Elemiharz*. Die Herst. dieser haltbaren Künstlerfarben besteht darin, dafs man das *Harz* in üblicher Weise mit Pigmenten verreibt, ohne gleichzeitig ein in der fertigen Farbe verbleibendes verflüssigendes Lösungs- oder Bindemittel hinzuzufügen. Man erhält so feste Harzfarben, die unter Benutzung flüchtiger Harzlösungsmittel eine ähnliche Anwendungsweise gestatten, wie die bekannten festen Aquarellfarben unter Benutzung von W. Sie halten sich einerseits jahrzehntelang geschmeidig u. gebrauchsfähig in der M. und trocknen andererseits, wenn man sie beim Gebrauch mit flüchtigen Stoffen, wie A., Terpentinöl u. anderen äth. Ölen oder dergl. mischt, in kurzer Zeit zu einer glasigen Schicht amorph auf u. erhärten schnell, ohne spröde und brüchig zu werden. Ein besonderer Vorzug liegt auch noch darin, dafs sich das angewendete Bindemittel nicht mehr verändert, also nicht, wie z. B. Öl, trübe wird und nachdunkelt.

Kl. 22g. Nr. 170788 vom 4/1. 1901. [17/5. 1906].

Abraham Kronstein, Karlsruhe i. B., *Verfahren, um beliebige Gegenstände gegen die Einwirkung hoher Hitzegrade und gegen chemische Agenzien widerstandsfähig zu machen*. Um beliebige Gegenstände ohne Veränderung ihrer Form gegen

die Einw. hoher Hitzegrade und gegen chemische Agenzien widerstandsfähig zu machen, werden die Gegenstände nach der Formgebung mit Holzöl, am besten mit dem von *Elaeococca vernicia* herrührenden *chinesischen Holzöl*, oder ähnlichen beim Erhitzen durch Polymerisation in den festen unl. Zustand übergehenden organischen Substanzen oder Gemischen derselben behandelt, bezw. durchtränkt und alsdann auf Temperaturen über 100° erhitzt.

Kl. 22g. Nr. 171842 vom 5/3. 1904. [6/6. 1906].

Julius Ullrich, Radebeul b. Dresden, und **Hermann Freund** gen. **Müller**, Zittau, *Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe*. Zur Herstellung dieser nicht wegwaschbaren Kalkfarbe wird *Kalkhydrat* einem Gemisch von filtrierter *Jauche*, *Salpetersäure* und *Glycerin* zugesetzt. Durch das Einbringen von Kalk in die Mischung von Salpetersäure, filtrierter Jauche und Glycerin wird sowohl salpetersaurer Kalk gebildet, der sich mit den Sulfaten der Jauche zu Calciumsulfat (Gips) umsetzt, als auch verbinden sich die Eiweißkörper der Jauche mit Kalk. Dadurch wird eine erhärtende M. gebildet. Der Zusatz von Glycerin gibt der Farbe die nötige Geschmeidigkeit und verhindert das vorzeitige Trocknen. Diese Farbmischung kann auch mit kalkechten bunten Farben beliebig abgetönt werden, u. so wie jede andere Farbe mit dem Pinsel auf dem Kalkverputz, Stein, Zement, Holz etc. aufgetragen werden, sie erhärtet an der Luft immer mehr und ist sehr dauerhaft. Die Farbe kann an Stelle der Ölfarbe für Außen- und Innenanstrich Verwendung finden, indem jede Abtönung möglich ist, aber die Nachteile der Ölfarbe als: Abblätterung und Abschluß der notwendigen Luftzirkulation vermieden werden.

Kl. 22h. Nr. 170932 vom 2/5. 1905. [25/5. 1906].

Martin Wendriner, Zabrze, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure*. Zur Herst. von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird nun das in bekannter Weise mit Schwefelsäure in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial mit überhitztem, gespanntem Wasserdampf behandelt, bis die Sulfurationsprodd. hydrolytisch gespalten sind und ein praktisch schwefelfreier, neutraler, wasserunlöslicher Rückstand hinterbleibt, der mit den durch den Wasserdampf abgetriebenen, event. fraktioniert aufzufangenden KW-stoffen je nach der gewünschten Konsistenz des herzustellenden Pechs ganz oder teilweise innig verschmolzen wird.

Kl. 22i. Nr. 169997 vom 9/12. 1904. [1/5. 1906].

Hermann Hilbert und **Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung*. Das neue Verf. bezweckt, die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodd., sowie sonstige stickstoffhaltige oder stickstofffreie Säuren, Basen oder Salze organischer oder anorganischer Natur zu entfernen. Diese Substanzen geben dem Leim einen unangenehmen Geruch und setzen die Qualität des Leims herab, wenn sie in dem Knochengut verbleiben. Ausser dem üblen Geruch besitzen diese Stoffe auch noch hygroskopische Eigenschaften, die sie dem fertigen Leim mitteilen. Diese schädlichen Substanzen lassen sich aus dem gewöhnlichen Knochenschrot, welches bisher für die Leimfabrikation in der Praxis ausschliesslich benutzt wurde, nur sehr langsam ausziehen. Dabei geht wegen der grossen Dauer der Einw. die Leimsubstanz des Knochenschrots leicht in Fäulnis über, so dafs man schliesslich gezwungen ist, fäulnishindernde Stoffe, wie schweflige S. u. dgl., zur Verhütung der Fäulnis anzuwenden. Diese

Fäulnisprodd. etc. lassen sich nun sehr leicht aus dem Knochengut entfernen, wenn man das Knochengut in Form von Knochenmehl mit W. auslaugt. Das Herauslösen der schädlichen Substanzen erfolgt in so kurzer Zeit, daß keine schädliche Veränderung des Knochenmaterials eintritt.

Kl. 22i. Nr. 172169 vom 12/2. 1903. [25/6. 1906].

Hermann Hilbert und **Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine aus Knochen*. Das Verf. besteht darin, daß das Knochengut zunächst gepulvert und in diesem Zustande kurze Zeit unter Umrühren mit scharfen *Bleichmitteln*, wie *schweflige Säure*, *Chlorkalk*, *Wasserstoffsuperoxyd* oder dgl., behandelt wird, worauf die Extraktion oder Maceration in üblicher Weise erfolgen kann. Dadurch, daß das Knochengut in Mehlform dem Bleichprozeß unterworfen wird, kann dieser selbst in so kurzer Zeit durchgeführt werden, daß eine schädliche Einw. der scharfen Bleichmittel auf die Knochensubstanz, wodurch deren Anwendung bisher praktisch ausgeschlossen war, nicht stattfindet.

Kl. 23a. Nr. 170542 vom 1/5. 1903. [25/5. 1906].

Eduard Heber, Bienenhof b. Riga, *Verfahren zur Beseitigung des dem russischen Kienöl anhaftenden brenzlichen Geruches*. Bisherige Verss., den besonders dem russischen, aber auch dem deutschen, österreichischen, schwedischen u. norwegischen *Kienöl* anhaftenden, stark *brenzlichen* unangenehmen *Geruch*, der diese Öle von der Konkurrenz mit dem französischen u. amerikanischen Terpentinöl ausschließt, durch Behandlung mit Luft, Chlorkalk, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Bleisuperoxyd zu beseitigen, haben zu keinem Resultat geführt. Dies soll nun durch eine Behandlung mit wss. alkal. oder saurer, 4—5%ig. *Pernanganatlsg.* erreicht werden; der *brenzliche* Geruch und auch die störende *Fluoreszenz* sollen danach völlig beseitigt werden und ein völlig wasserklares Prod. von schwachem, angenehm harzigem Geruch resultieren.

Kl. 23a. Nr. 170543 vom 11/9. 1902. [10/5. 1906].

C. Kaas, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Kienöl*. Nach diesem Verf. wird die Befreiung des *Kienöls* von dem unangenehmen *brenzlichen Geruch* durch die bekannte Behandlung mit wss. Alkalien bezw. Erdalkalien mit darauffolgender Behandlung mit alkoh. Alkalilauge und schließlich mit verd. S. erreicht.

Kl. 23a. Nr. 171178 vom 18/2. 1905. [26/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163254 vom 15/10. 1903; vgl. C. 1905. II. 1304.)

J. Lifschütz, Berlin, *Verfahren zur Zerlegung von wollethaltigen Produkten in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil*. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch auf die verschiedenen wollethaltigen Prodd. und Wollfettkompositionen, Wollfettabfälle, überhaupt auf Prodd., die wasserabsorbierende Bestandteile des Wollfettes enthalten, mit gleichem Erfolge wie auf das Wollfett selbst anwenden. — Als solche Prodd. nennt die Patentschrift beispielsweise die *Fraktion 2c der Wollfettalkohole* und die *Wollfettensäure*.

Kl. 23a. Nr. 171668 vom 23/6. 1904. [6/6. 1906].

Carl Fresenius, Offenbach a. M., *Verfahren zur Beseitigung der bei der Reinigung von Fettstoffen, Harzen und Kohlenwasserstoffen mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Emulsionen*. Bessere Resultate als mit dem Verf. des Pat. 143946 (vgl. C. 1903. II. 537) werden nun erhalten, wenn man den bei der Reinigung der ge-

nannten Stoffe angewandten Druck nicht durch Dampf, sondern durch indifferente Gase erzeugt, wodurch eine Erniedrigung der Einwirkungstemperatur der Alkalien etc. unter die für die Fette etc. schädliche Grenze möglich wird.

Kl. 23b. Nr. 169952 vom 5/10. 1905. [28/4. 1906].

Fr. Seidenschaur, Charlottenburg, *Verfahren zur Verarbeitung von deutschem Rohpetroleum*. Um auch aus deutschem Petroleum wertvolle und hochviskose Schmieröle in hoher Ausbeute als Endprodd. der Dest. zu erhalten, werden nun nur kleine Mengen des zu verarbeitenden Rohmaterials in der Zeiteinheit in geeigneten hochoerhitzten App., die einem hohen Vakuum ausgesetzt und von überhitzten Wasserdämpfen durchströmt werden, plötzlich möglichst vollständig in Dampf verwandelt, der in bekannter Weise isoliert und verarbeitet wird. Der durch Verkokung bei diesem Verf. eintretende Verlust soll äußerst gering sein.

Kl. 23b. Nr. 172224 vom 27/5. 1903. [26/6. 1906].

Heinrich Hirzel, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur kontinuierlichen, fraktionierten Destillation von Mineralölen, Teerölen, Fetten, Ölen u. dgl.* Die Dest. erfolgt in der bekannten Weise, wonach das Destillationsgut in dünner Schicht in der durch eine Scheidewand geteilten Blase hin- und zurückläuft und der Zufluss des Destillationsgutes zwecks Innehaltung einer bestimmten Temperatur geregelt wird; dabei wird nun die Dest. durch Einführung von Dampf in das Destilliergut und unter Teilung desselben durch Ausläufe in mehrere Ströme bewirkt.

Kl. 23c. Nr. 169930 vom 20/3. 1904. [28/4. 1906].

Julius Stockhausen, Krefeld, *Verfahren, um Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser mischbar zu machen*. Die technische Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs z. B. als Waschmittel wird durch die ihm infolge seiner Wasserunlöslichkeit fehlende *Emulgierbarkeit* sehr beeinträchtigt. Letztere wird nun erreicht durch Vermischen des Tetrachlorkohlenstoffs mit *sulfonierten Ölen und Fetten*, insbesondere *Türkischrotölen* oder den aus *sulfoniertem Ricinusöl* nach Pat. 113433 oder aus anderen sulfonierten Fetten und Ölen auf ähnliche Weise erhaltenen *gelatineartigen Seifen*.

Kl. 23d. Nr. 170563 vom 3/11. 1904. [16/5. 1906].

Heinrich Winter, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl und Kokosöl*. Um aus Kern- und Kokosöl die niederen Fettsäuren (*Capron-, Caprin-, Laurin-* und etwas *Myristinsäure*) zu gewinnen, werden diese Öle nun nicht wie bisher vollständig verseift, sondern in bekannter Weise nur unvollständig gespalten und alsdann ohne Nachspaltung des unverseiften Fettes der fraktionierten Dest. unterworfen.

Kl. 23a. Nr. 171200 vom 10/5. 1901. [9/6. 1906].

Société générale belge de déglycérination, Brüssel, *Verfahren zur Zerlegung von Fettkörpern*. Auf Grund der bekannten Beobachtung, daß der Beginn vieler chemischer Rkk. schwierig eintritt, aber, wenn er einmal stattgefunden hat, der Verlauf mit Leichtigkeit fortschreitet, wird nun die Zerlegung von Fettkörpern in Glycerin und Fettsäuren mittels eines Reduktionsmittels (Alkali, Metalloxyd oder Metall) unter einem 6 Atmosphären nicht übersteigenden Druck in der Weise vorgenommen, daß der Zusatz an Reaktionsmittel durch Mitbenutzung bereits verseifter Autoklavenmasse verringert wird.

Kl. 23a. Nr. 169489 vom 11/10. 1904. [28/4. 1906].

William Emil Garrigues, New-York, *Verfahren zur Destillation von Glycerin*.

Die bekannte Dest. des Rohglycerins im luftverdünnten Raum mittels überhitzten Wasserdampfes geschieht nun zwecks Ersparung von Wärme in der Weise, daß das kondensierte glycerinhaltige W. verdampft und der Dampf zunächst zur Kondensation des aus der Destillierblase abziehenden Glycerindampfgemisches benutzt wird, wobei er gleichzeitig selbst überhitzt wird und hierauf zur Dest. des Rohglycerins dient.

Kl. 26a. Nr. 170737 vom 24/1. 1905. [22/5. 1906].

Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- u. Kohlenwerke, Akt.-Ges., Crosta b. Bautzen, Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas aus einem Gemisch von feiner und grober Kohle, insbesondere von Förderkohle, mit kontinuierlicher Zuführung in koksofenartigen Kammern. Da die feinere Kohle schneller u. leichter vergast, als die grobe, muß man Sorge tragen, daß letztere stärker erhitzt wird als die erstere; um dies zu erreichen, wird nun die Förderkohle kontinuierlich in eine langgestreckte, koksofenartige Kammer mit erhitzten Seitenwandungen längs der Mittellinie in kleinen Mengen eingeführt. An der Stelle, wo die Kohle herabfällt, bildet sich ein durch die Kammer hinziehender Grat. Von diesem Grat aus fallen zu beiden Seiten in der Richtung nach den Seitenwandungen hin schiefe Ebenen ab, längs welchen die gröberen Kohlenstücke nach den erhitzten Seitenwandungen hinrollen, während die feinere Kohle auf dem Grat oder Scheitel der Böschung liegen bleibt. Bei dieser Anordnung der Kohle in der Kammer erhalten die großen Stücke an den Wandungen die meiste Wärmezufuhr u. die stärkste Hitze. Die Wärme dringt dabei durch die gröbere Kohlenschicht wegen der größeren, in dieser enthaltenen, zwischen den Stücken befindlichen Lücken leichter nach der Mitte zu (in diesem Falle also in die feinere Kohle) vor, als wenn die feine Kohle an den Wandungen, u. die grobe Kohle in der Mitte läge. Bei Anwendung dieses Verf. wird ein weicher, schwammiger *Koks* erhalten, der besonders für Hausbrand sehr geeignet ist.

Kl. 26a. Nr. 170134 vom 18/6. 1905. [14/5. 1906].

Ernst Burschell, Landau, Pfalz, Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs dient eine alkalische, durch den bekannten Zusatz organischer Stoffe, z. B. Weinsäure oder Zucker ihrer Fällbarkeit durch Alkalien beraubte *Eisenoxydsalzlösung*.

Kl. 26a. Nr. 170409 vom 14/1. 1905. [12/5. 1906].

Jean Maréchal, Brüssel, Verfahren zur Regenerierung von zur Reinigung von Leuchtgas benutztem Ammoniakwasser. An Stelle der bisher vorgeschlagenen Luft wird nun *Ozon* zur Regenerierung des schwefelammoniumhaltigen Ammoniakwassers benutzt, weil letztere im Stande ist, das *Schwefelammonium* gemäß Gleichung:



zu zersetzen, was mit Luft nicht erzielt werden kann.

Kl. 26a. Nr. 172041 vom 1/11. 1904. [21/6. 1906].

Deutsche Bauke-Gas-Gesellschaft, m. b. H., Berlin, Verfahren, in Generatoren erzeugte Gase von schwefliger Säure zu befreien. Die Reinigung geschieht mittels stückigen *Mangandioxyds (Braunsteins)*, über welches W. geleitet wird, und durch welches hindurch die schweflige S. enthaltenden Generatorgase geleitet werden. Hierbei wird das Gas nicht nur geskrubbert, sondern es findet eine chemische Bindung der vom W. absorbierten schwefligen S. gemäß der Gleichung:



in Form von *Mangandihionat* statt, infolge dessen ein vollkommen neutrales Abwasser erzielt wird.

Kl. 26 a. Nr. 172342 vom 8/7. 1905. [3/7. 1906].

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 13/8. 1904 anerkannt.)

H. Strache u. **Karl Reitmayer**, Wien, *Verfahren zur Parfümierung von nicht riechenden Leucht- u. Heizgasen*. Zwecks Regenerierung der trockenen Gasreinigungsmasse (Umwandlung des gebildeten Schwefeleisens in Eisenoxydhydrat durch Luft) wird in neuerer Zeit dem Leuchtgas vor Eintritt in die Entschwefelungskammern gleich die zur Regenerierung erforderliche Luft in geregelter Menge zugesetzt; um das Leuchtgas nun möglichst gleichmäÙig u. unter Anwendung möglichst geringer Mengen von Riechstoffen zu parfümieren, wird nun nur diese dem Leuchtgas zuzuführende Luft in üblicher Weise parfümiert.

Kl. 29 b. Nr. 171604 vom 21/6. 1904. [12/6. 1906].

J. D. Barth, Bremen, und **P. H. Minck**, Hemelingen bei Bremen, *Verfahren zur Gewinnung reiner, für Textil- und ähnliche Zwecke verwendbarer Faser aus Baumwollsaathülsen und anderen faserigen Abfallprodukten*. Das Verf. besteht in einer Kombination von chemischer und mechanischer Bearbeitung der genannten Abfallprodd. Dazu werden dieselben in einer Beize von bekannten, inkrustenlösenden Chemikalien, wie Alkalien, Erdalkalien, verd. SS., schwefligsauren Alkalien, doppeltschwefligsaurem Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium u. dgl. so lange gekocht, bis der Zusammenhang der Hülsenreste mit der daran hängenden Faser, ohne daß diese selbst angegriffen ist, genügend gelockert ist. Hierauf wird die M. beim Passieren einer Anzahl von mit verschiedenen Waschlüssigkeiten gefüllten u. unten offenen konischen Einsätzen versehenen Bottichen — in denen innerhalb vertikaler Reibekanten konische Transportschnecken und darunter schlägerartige Flügel rotieren — auf mechanischem Wege durch Reiben und Waschen von den Hülsenresten befreit. Hierbei wird, vermöge hohler, gebogener Schöpfarme und einer auf deren Welle sitzender, konischer Siebtrommel der Transport der M. unter Abtropfen der jeweiligen Waschlüssigkeit in den nächsten Bottich selbstständig bewirkt.

Kl. 29 b. Nr. 171639 vom 7/2. 1905. [11/6. 1906].

Henri Etienne Alfred Vittenet, Lyon-Montplaisir, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösungen*. *Pyroxylinacetonlösungen* geben nur einen undurchsichtigen brüchigen Faden; durchsichtige elastische Fäden werden nun aus denselben erhalten, wenn man die Verspinnung derselben in Ggw. von *schwefliger Säure* bewirkt wird, was entweder dadurch bewirkt werden kann, daß man ihnen vor dem Verspinnen *schweflige Säure* zusetzt, oder, daß man die Verspinnung in einer Atmosphäre von schwefliger S. vornimmt.

Kl. 29 b. Nr. 171752 vom 30/4. 1905. [18/6. 1906].

Société anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière & ses fils, Lyon, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide*. Zur Herst. künstlicher Seide aus *Nitrozelluloselösungen* werden nun Lsgg. verwendet, welche durch Auflösen von Nitrozellulose in überschüssigem Lösungsmittel, z. B. *Äther-Alkohol* von zweckmäÙig überschüssigem Äthergehalt, Filtrieren u. Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur erforderlichen Konzentration erhalten werden. Man vermeidet damit das Filtrieren konz. Lsgg. u. entfernt gleichzeitig beim Abdestillieren

des überschüssigem Lösungsmittels die den Spinnprozess beeinträchtigende u. stets in den Lagg., besonders infolge des Filtrierens, befindliche Luft.

Kl. 30 h. Nr. 170680 vom 3/11. 1904. [10/5. 1906].

Otto Schmidt, Köln, *Verfahren zur Reinzüchtung von im Menschen- und Tierkörper parasitisch vegetierenden Kleinlebewesen außerhalb des tierischen Körpers*. Viele parasitisch vegetierende Kleinlebewesen lassen sich auf künstlichen Nährböden nicht rein züchten; als Nährboden für solche sollen nunmehr an Stelle des sonst gebräuchlichen toten Substrats lebende niedere Pflanzen verwendet werden. Als Wirtspflanze kommen z. B. Reinkulturen von *Schimmelpilzen* in Frage.

Kl. 30 h. Nr. 171421 vom 29/6. 1904. [28/5. 1906].

Friedrich Eschbaum, Berlin, *Verfahren zur Herstellung seifenartiger Verbindungen des Phenylädimethylpyrazolons*. Aus den gewöhnlichen *Antipyrinsalben* wird das *Antipyrin* von der Haut nicht aufgenommen; es gelingt dies nun aber durch Überführung des *Antipyrins* in eine fettlösliche Form, u. zwar, indem das *saure, fettsaure Antipyrin* mit *Neutralfetten* in der Wärme vermischt wird.

Kl. 30 h. Nr. 172471 vom 7/6. 1905. [6/6. 1906].

A. Flügge, Hannover, *Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter Eisen-carbonatpaste*. Eine *Eisencarbonatpaste*, in der sämtliches *Eisensulfat* in *Carbonat* umgesetzt ist, wird nun erhalten, wenn man beim Verreiben von *Eisensulfat*, *Kaliumcarbonat* und *Glycerin* einen Teil des *Kaliumcarbonats* durch *Kaliumdicarbonat* ersetzt, da nur dieses in der Kälte eine vollständige Umsetzung herbeiführt.

Kl. 30 h. Nr. 172578 vom 5/7. 1904. [22/6. 1906].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Umwandlung ötiger und hygroskopischer Substanzen in haltbare Emulsionen*. Als Emulsionsmittel dient gelöster *Weizenkleber*; als Lösungsmittel des *Klebers* kommen *SS.*, *Alkalien*, *A. u. a.* in Frage. Die so hergestellten Emulsionen sind haltbar und können durch Eindampfen in trockne, haltbare, pulverisierbare Form gebracht werden, so z. B. zur Herst. von *pulverförmigem Ricinusöl* und *Santelöl*, *Deckmitteln* für die Haut, *pulverförmigem Lebertran*, *Ersatzmitteln für Eidotter* für die Weißgerberei u. fetthaltigen *Futtermitteln*.

Kl. 30 h. Nr. 172579 vom 21/10. 1905. [21/6. 1906].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Salbengrundlage*. Eine von der Haut leicht absorbierbare Salbenunterlage wird erhalten, wenn man eine h. bereitete Auflösung von *Oleinnatronseife* in *Glycerin* bis zum Erkalten agitiert; zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man die bereits erstarrte Lsg. von *Oleinnatronseife* in *Glycerin* hobelt u. die *Hobelspäne* im *Mörser* oder in der *Salbenmühle* fein verreibt.

Kl. 30 h. Nr. 172862 vom 23/7. 1904. [28/6. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate*. Völlig haltbare *Pepsin-Salzsäurepräparate* werden nun erhalten, wenn man *Pepsin* mit *Betainchlorhydrat*, ev. unter Beigabe von *Milchzucker*, innig vermenget. Durch Beigabe des leicht hydrolysierbaren *Betainchlorhydrats* erlangt das *Pepsin* wie durch den bisherigen Zusatz von *Salzsäure* völlige *Wasserlöslichkeit*.

Kl. 30 h. Nr. 172863 vom 21/4. 1905. [28/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172862 vom 23/7. 1904; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Her-*

stellung haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate. An Stelle des Betainchlorhydrats lassen sich nun auch in gleicher Weise die Chlorhydrate solcher *aliphatischer Aminosäuren* verwenden, welche, wie z. B. *Glykokoll, Alanin, Leucin* u. ähnliche, für den Organismus völlig indifferent sind.

Kl. 30h. Nr. 173018 vom 4/11. 1904. [23/6. 1906].

Ernst Laves, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates*. Ein in W. und in A. II. Eisenpräparat, welches zur Herst. wohlschmeckender, haltbarer, klarer *Eisenalbuminatlösungen* geeignet ist, wird nun erhalten, wenn man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande *Eisenoxysaccharat* oder *Eisenhydroxyd* und *Zucker* zusetzt.

Kl. 30i. Nr. 170332 vom 15/3. 1905. [1/5. 1906].

W. Spalteholz, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und verwandten Produkten, sowie von rohen Mineralölen*. Als *Emulgierungsmittel* dienen alkal. Lsgg. der durch Behandeln von *Eiweißstoffen*, insbesondere *Kasein*, auch *Leim*, mit Alkalien oder alkal. reagierenden Stoffen oder SS. oder durch Gärung erhaltenen Spaltungsprodd.

Kl. 32a. Nr. 172466 vom 27/10. 1904. [31/5. 1906].

W. C. Heraeus, Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus Quarzglas*. Die Herat. geschieht derart, dafs man zuerst durch Ausbohren eines Quarzglasstückes oder dadurch, dafs man ein durch Erhitzen erweichtes Stück Quarzglas mit Hilfe eines Stempels in eine Matrize einpreßt, einen oben offenen, dickwandigen Hohlkörper aus Quarzglas herstellt und diesen alsdann vor dem Gebläse nach Glasbläserart verarbeitet.

Kl. 34i. Nr. 170137 vom 23/11. 1904. [26/4. 1906].

Fritz Heiliger, Andernach a. Rh., *Thermophormasse*. Um ein Überschmelzen der *Thermophormasse* (*Natriumacetat* u. a.) zu verhindern, wird derselben nun ein Zusatz eines festen, jedoch unterhalb der Kochtemperatur des Thermophorgefäßes schmelzbaren organischen Körpers, wie z. B. *Stearinsäure*, gegeben.

Kl. 36c. Nr. 170916 vom 2/7. 1903. [15/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164777 vom 25/6. 1902.)

Société Casimir Bez et ses fils, Lérans (Ariège, Frankr.), *Verfahren zur Heizung mittels einer Chlorcalciumlösung*. Um Chlorcalciumlsg. als Heizmittel verwendbarer als bisher zu machen, wird derselben ein Gemisch aus Chlorbarium, Tannin und gelatinösen und klebstoffartigen Körpern zugesetzt, infolgedessen die Korrosion der Metallteile der Heizapparate u. das Ansetzen von Kesselstein verhindert werden soll.

Kl. 39a. Nr. 172382 vom 29/3. 1905. [29/6. 1906].

Frank Gregory Walker, Liverpool, *Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Verbindung von Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen Stoffen mit feinen metallischen Spänen*. Zur Herst. dieser Kunstmasse werden Drehspäne in verfilztem Zustande der kittartigen Kautschukmasse beigemischt; die M. kann beliebige Verwendung finden, z. B. können Stiefelabsätze daraus gefertigt werden.

Kl. 39b. Nr. 171037 vom 30/6. 1903. [15/5. 1906].

Paul Alexander, Charlottenburg, und **Fritz Frank**, Berlin, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk*. Bei der üblichen Regenerierung des Altgummis u. dgl. in der Wärme übt der in demselben enthaltene freie Schwefel durch weiteres Vul-

kanisieren eine üble Wrkg. aus; dies vermeidet das neue Verf. nun dadurch, daß bei der Lösung des Altgummis (Kautschukabfälle) außer dem flüchtigen Lösungsmittel noch solche Körper, wie die Kautschukharze, harzreiche, bezw. billige Rohkautschuksorten, Guayule, Pontianac etc., Factis liefernde fette Öle, im hervorragenden Maße aber die Bitumina der Asphalte oder diese selbst, besonders die viel organisch gebundenen Schwefel enthaltenden Asphalte, zugesetzt werden, welche sich selbst durch Schwefelaufnahme kautschukartig verändern.

Kl. 39b. Nr. 171428 vom 7/4. 1904. [17/5. 1906].

G. Edward Woodward, Boston (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von unentflammarem Zelluloid*. Das Verf. besteht darin, daß dem Zelluloid eine Lsg. von *Fischleim* unter Zusatz von *arabischem Gummi*, *Gelatine* und *Rüböl* zugemischt wird.

Kl. 39b. Nr. 171694 vom 22/10. 1904. [1/6. 1906].

Walter Cottrell Parkin, Sheffield (Engl.), *Verfahren, gewöhnliches Zelluloid oder Nitrozellulosemischungen schwer entzündlich zu machen*. Dem Zelluloid oder den Nitrozellulosemischungen wird eine Auflösung von *Borsäure* in A. zugegeben.

Kl. 39b. Nr. 172941 vom 7/4. 1905. [30/6. 1906].

Conrad Claelsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. An Stelle des sich bisher nicht als brauchbar erwiesenen künstlichen Kampfers, soll nun das bei dieser Herst. auftretende Zwischenprod., das *Isobornylacetat*, das bereits ähnliche Eigenschaften wie Kampfer zeigt und verhältnismäßig wohlfeil herzustellen ist, als gänzlicher oder teilweiser Kampferersatz bei Herst. von zelluloidartigen Massen verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 172966 vom 22/6. 1904. [29/6. 1906].

Conrad Claelsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. Als *Kampferersatz* bei der Zelluloidherst. haben sich nun die durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetessigester unter Zusatz geringer Mengen einer Base, z. B. Piperidin oder Diäthylamin, entstehenden Ester, der *Benzylidendiacetessigester* und der *Benzylidenacetessigester* oder Mischungen beider erwiesen.

Kl. 39b. Nr. 172967 vom 2/7. 1904. [29/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172966 vom 22/6. 1904; vgl. vorstehend.)

Conrad Claelsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. An Stelle des im Hauptpatent genannten *Kampferersatzes* wird nun mit gleichem Erfolg das durch Einw. von Salzsäuregas auf den *Benzylidendiacetessigester* entstehende Kondensationsprodukt, das *3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarboxäthyl- δ_2 -keto-Rhezen* verwendet.

Kl. 40a. Nr. 171467 vom 8/3. 1904. [25/5. 1906].

Otto Unger, Eichenau b. Bisdzin-Schoppinitz, O.-S., *Verfahren zum Auslaugen von Erzen und dgl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten*. Als Auslaugungsflüssigkeit der genannten Rohstoffe dient eine wss. *Zinkchloridlösung* der gegebenenfalls *Eisenchlorid*, *Bleichlorid* u. dgl. zugegeben wird. Der Auslaugung liegt der folgende Prozeß zu Grunde: $\text{CdO} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 + \text{Zn(OH)}_2$; das gel. *Kadmium* wird gemäß der Gleichung: $\text{CdCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cd}$ unter Wiedergewinnung der *Zinkchlorid*lsg. aus der *Kadmiumchlorid*lsg. ausgeschieden.