Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 12. 19. September.

Apparate.

Napoleone Passerini, *Eine einfache Abänderung am Soxhletkühler für Extraktoren zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels.* Die in der Figur 43 abgebildete Abänderung besteht darin, dafs das untere Rohr des Kühlers seitlich gekrümmt u. durch einen Kork mit einem kleinen Vorstofs verbunden ist, der auf irgend einen beliebigen Extraktor gesetzt werden kann. Nach beendeter Extraktion bringt man den Kühler in die punktierte Stellung u. benutzt ihn zur Dest. — Bezugsquelle dieser Kühler: ZAMBELLI, Turin. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 33—34. Scandicci Agrikultur. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Besson, *Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen.* Der *Kühler* (Fig. 44) hat am oberen Ende 2 Ansätze; auf *b* kommt die mit 2 Kugeln versehene Sicherheitsröhre *d*, *a* ist mittels Gummischlauch mit Röhre *c* verbunden, welche

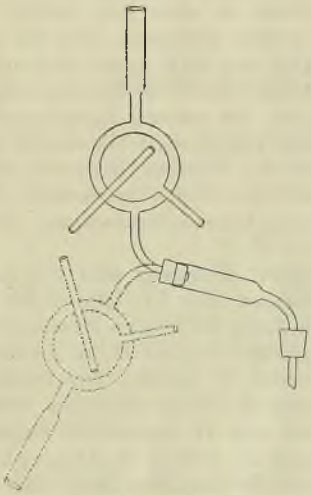


Fig. 43.

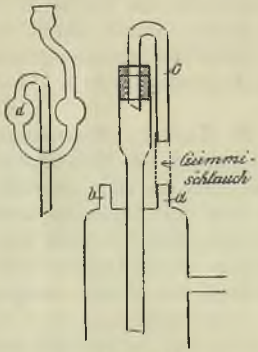


Fig. 44.

im oberen Teil der Kühlröhre mit Korkstopfen befestigt ist. — Steigt infolge zu starken Erwärmens die Extraktionsfl. im Kühlrohr in die Höhe, so geht sie durch *c* und *a* und wird vom Kühlwasser mitgerissen. Gelangen trotzdem Spuren des Extraktionsmittels nach *b*, so sind sie durch das W. in *d* am Austreten verhindert; *b* dient gleichzeitig als Luftregulierung. — Zu beziehen (auch mit eingeschliffenem Rohr *d*) von F. MOLLENKOPF, Stuttgart. (Collegium **1906**. 222—23. 7/7. [15/6.].) BLOCH.

F. Harms, *Über ein photoelektrisches Photometer und Beobachtungen mit demselben während der totalen Sonnenfinsternis vom 30. August 1905.* Der HALLWACHSsche Effekt wird zwischen einer Rubidiumschicht u. einem Pt-Draht als Anode in einem hohen Wasserstoffvakuum beobachtet; als Stromquelle dienen 6 hintereinander geschaltete Trockenelemente, als Meſsinstrument ein Galvanometer. Die Ausschläge sind der Lichtstärke proportional. Die weitere Einrichtung, sowie die Resultate haben nur physikalisches Interesse. Es scheint, daſs die peripheren Teile der Sonne mit geringerer Intensität strahlen, als die centralen. (Physikalische Ztschr. **7**. 585—87. 1/9. [Juli.] Würzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

August Harpf und **Hans Fleissner**, *Explosion eines Küsterschen Apparates zur Darstellung von reiner Natronlauge.* Die Vff. bedienten sich zur Gewinnung reiner NaOH des von KÜSTER (Z. f. anorg. Ch. **41**. 474; C. **1904**. II. 1491) angegebenen App., der von HUGERSHOFF-Leipzig genau nach KÜSTERs Angaben angefertigt wurde. Fig. 45 *n* ist ein trichterartig geformtes, sehr engmaschiges Nickeldrahtnetz, welches auf einem Dreifuſs über der Ni-Flasche *N* liegt. Die Glasschale *S* trägt auf Glasstäbchen die Glasglocke *G* und ist mit W. bis an den unteren Rand von *G* gefüllt. Bringt man in *n* krustenlose Na-Stücke, so reagiert der Dampf des W. mit dem Na, die konz. öldicke NaOH flieſst langsam in *N*. — 4 Tage arbeitete der App. ganz ruhig, von Zeit zu Zeit entwichen aus der Glocke groſse Gasblasen. Am fünften Tage explodierte er ohne jede äuſsere Veranlassung mit groſser Heftigkeit. Die Vff. erörtern die Möglichkeit, daſs die Explosion eine solche von Knallgas gewesen sei, dessen Entzündungstemperatur durch die Reaktionswärme der NaOH-Bildung aus Na u. W. erreicht worden sei. Bei erneuter Versuchsanstellung, wobei an Stelle der Glocke *G* eine vom Boden abgesprengte Glasflasche als Verschluſs diente, wurde durch den mit Stopfen und Glasrohr versehenen Hals der Flasche das Knallgasgemenge abgesaugt, wobei keine Explosion stattfand. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 534—35. 15/7. Přibram, Montan. Hochschule.) BLOCH.

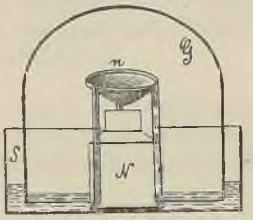


Fig. 45.

F. W. Küster, *Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung über die Explosion seines Apparates zur Darstellung reiner Natronlauge.* Der Vf. hält es für ausgeschlossen, daſs die oben geschilderte Explosion durch Knallgas verursacht wurde, da zur Zeit der Explosion kein Knallgas, sondern reiner H im Apparat vorhanden war. Das Na wird bei Zimmertemperatur in der H_2O-Atmosphäre nicht nennenswert warm; lokale Temperaturerhöhung ist bei der sofortigen Wärmeverteilung durch die Metalle ausgeschlossen. Zwei vom Vf. beobachtete Explosionen, als W. sehr langsam und unter Kühlung in reiner H-Atmosphäre zu krustenfreiem Na getropft wurde, lassen nur die Annahme übrig, daſs die Explosion auf Verbb. (Kohlenwasserstoffverbb.?) im Inneren des Metalles zurückzuführen ist. Nach jahrelangen Erfahrungen des Vfs. explodiert dieses „Natriumcarbid" nicht, wenn das Metall ohne beträchtliche Temperatursteigerung in feuchter Atmosphäre zerflieſst, wohl aber, wenn das sonst gut gekühlte Metall auch nur an einem Punkt stärker, z. B. durch Auffallen eines H_2O-Tropfens, erhitzt wird. — Der von den Vff. vorstehender Mitteilung benutzte App. (s. Fig. 45) entsprach in einem Punkte nicht der vom Vf. gegebenen Vorschrift, und gerade diese an sich unbedeutende Abweichung scheint geeignet, die verhängnisvolle Explosion herbeizuführen. Vf. schreibt zur Aufnahme des Na einen Trichter

aus Nickeldrahtgewebe in gewöhnlicher Form mit einer Spitze von 60° vor. Das gebildete NaOH fliefst zur Spitze des Trichters und tropft ab. Die schmierigen Verunreinigungen des Na bleiben an den Wänden des Trichters hängen, ohne den Abflufs an der Spitze zu verhindern. Das periodisch nachrutschende Metall kann bis zur Spitze nicht gelangen. HARPF u. FLEISSNER verwendeten statt des Trichters eine Schale aus engmaschigem Gewebe. Nach Abscheidung der schmierigen Verunreinigungen können sich am Boden der Schale leicht einige Tropfen NaOH ansammeln, die sich noch durch Kondensation des H_2O-Dampfes verdünnen kann. Rutscht nun das Metall in diese kleine, reaktionsfähigere Ansammlung, so findet lokale, heftige Rk. statt, womit Bedingungen zur „Carbidexplosion" gegeben sind. — Der Trichter soll ferner so grofs sein, als er sich unter die Glocke bringen läfst. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 535—36. 15/7.) BLOCH.

H. R. Carveth und **J. P. Magnusson**, *Studien über die Zusammensetzung von Dämpfen. IV.* (cf. The Journ. of Physical Chem. **6**. 321; C. **1902**. II. 1027.) Nach einer kurzen historischen Übersicht über die bisher üblichen Apparate zur Best. von Kpp. beschreiben die Vff. einen neuen App., der wie der LANDSBERGERsche mit strömendem Dampf arbeitet. Seine Vorzüge bestehen aufser in seiner Handlichkeit darin, dafs er rasche u. genaue Ablesungen gestattet, dafs die leicht zerbrechlichen Teile bequem zu ersetzen sind, und dafs er nur geringe Mengen von Lösungsmittel erfordert. Eine Abbildung ist dem Original beigegeben. Seine Brauchbarkeit wird durch Molekulargewichtsbeststt. verschiedener Stoffe in A. und W. bewiesen. Er eignet sich besonders zu Demonstrationszwecken und zum Gebrauch für Studenten im Laboratorium. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 445—54. Juni. [April.] CORNELL-Univ.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ralph E. Delury, *Eine allgemeine Berechnungsmethode in der Kinetik: Die Methode der Flächeninhalte. Eine Methode der Mittelwerte.* In der chemischen Kinetik ist es die allgemeine Aufgabe, in der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - x)^l (B - x)^m \cdot (C - x)^n$$

die Koeffizienten l, m und n zu bestimmen. Dies ist nicht immer ohne weiteres möglich, da die Integration nicht immer ausführbar ist. Der Vf. entwickelt zwei approximative Rechnungsweisen, deren mathematische Einzelheiten im Original nachzulesen sind, und prüft ihre Brauchbarkeit an einigen in der Literatur vorliegenden Beispielen. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 423—44. Juni. [März.] Univ. of Toronto.) SACKUR.

F. Soddy, *Die Entwicklung der Elemente.* Zusammenfassender Vortrag vor der British Association. Nach einer historischen Einleitung konstatiert Vf., dafs eine abrupte, meist in Stufen sich vollziehende Umwandlung von einem Atom in ein anderes gefunden worden ist, und dafs die Entwicklung immer vom Komplizierten zum Einfachen geht, und zwar vor unseren Augen und unter einem ganz erheblichen Energieumsatz. Dadurch unterscheidet sich die gefundene Entwicklung von den früher auf Grund philosophischer Spekulationen angenommenen. Der Begriff „Atom" bleibt nach wie vor in seiner alten Bedeutung und Wichtigkeit bestehen. Der Energieumsatz bei den Umwandlungen ist weit genauer studiert als der rein chemische, über den wir noch sehr wenig wissen. Wenn zwei Elemente stets ver-

schwistert auftreten, liegt die Möglichkeit einer Umwandlung vor. Ist das Mutterelement das stabilere, so mufs sich ein konstantes Verhältnis zwischen den koexistierenden Mengen beider Elemente herausbilden. So wäre es möglich, dafs Ta und Nb, Ag und Pb in einem genetischen Zusammenhang stehen. Es ist zu untersuchen, ob man die Umwandlung künstlich beschleunigen kann. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, um noch $^1/_{2000}$ ccm A oder He nachzuweisen. Er will möglichst alte Metallgegenstände (Münzen u. dgl.), deren Alter bekannt ist, u. die seit ihrer Entstehung keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, auf A und He untersuchen, um zu sehen, ob auch in anderen Fällen als beim U, Ra, Th etc. eine Umwandlung der Atome zu konstatieren ist. (Chem. News **94**. 85—89. 24/8.)
W. A. Roth-Greifswald.

James Walker, *Eine Methode zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit.* Walker u. Kay hatten die Leitfähigkeitsmessungen zur Verfolgung von Reaktionsgeschwindigkeiten verwandt (J. Chem. Soc. London **71**. 489; C. **97**. I. 787), u. Vf. hat diese Methode zur Messung von Verseifungsgeschwindigkeiten passend gefunden, wenn kaustisches Alkali dazu verwendet wurde. Dabei wurde die Bedingung erfüllt, dafs die Differenz der Leitfähigkeit vom Anfangs- und Endsystem grofs genug und die Leitfähigkeitsänderung dem Reaktionsverlauf proportional ist. Die Gültigkeit dieser Annahmen wurde bei der Verseifung von Methylacetat mit NaOH bei 25° dargetan. In $^1/_{100}$-n. Lsg. wurde die Konstante der bimolekularen Rk. = 0,118 ermittelt. Als Anfangsleitfähigkeit wurde die einer Lsg. ohne Methylacetat genommen, unter Berücksichtigung der späteren Verdünnung. Die Endleitfähigkeit wird zweckmäfsig an einer äquivalenten Na-Acetatlösung festgestellt.

Anschliefsend gibt Vf. noch eine Vereinfachung der Berechnung von $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x}$ aus den Brückenablesungen, indem man den Vergleichswiderstand passend abstimmt. Die oben beschriebene Methode bewährte sich auch bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von *Äthylacetat* durch **D. C. Crickton**, der als Konstante in Übereinstimmung mit Warder und Reisher 6,47 fand. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 157—60. 18/8. [10/7.] Dundee. Chem. Lab. Univ. College.) Meusser.

M. Gouy, *Elektrokapillarität. II.* (Cf. Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 145; C. **1903**. II. 2.) Vf. studiert den Einflufs von organischen Stoffen (mit Ausschlufs der organischen Basen) auf die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers bei 18°. Die Abszisse der Diagramme ist die Potentialdifferenz zwischen Meniskus u. grofser Quecksilberoberfläche, die Ordinate die elektrokapillare Steighöhe, immer auf ein Rohr umgerechnet, in der die maximale Steighöhe des reinen W. 1000 mm wäre. Die grofse Hg-Oberfläche ist mit Hg_2SO_4 u. einer äquivalentnormalen Na_2SO_4-Lsg. überdeckt. Der Na_2SO_4-Lsg. oder der Lsg. eines anderen anorganischen Elektrolyten am Meniskus in der Kapillaren wird der organische Stoff zugesetzt, dessen Einflufs also aus der Differenz zweier Kurven bestimmt wird. Der Einflufs beruht stets in einer Depression der Kurve gegen die ursprünglichen Lsgg. Während man ohne Zusatz fast eine Parabel erhält, kann der Zusatz die Gestalt der Kurve mannigfach verändern; bald erscheint der Gipfel der Kurve gerade oder schräg abgeschnitten, mitunter wie gekappt (troncature) (tertiärer Amylalkohol, Butyron, Äthylacetat etc.), bald erhält man eine glatte Kurve, die der ursprünglichen ähnlich ist und näher oder weiter von ihr abliegt, bald ist sie symmetrisch, bald unsymmetrisch. Die Lage des Maximums wird durch den Zusatz meist verschoben. Welchen Elektrolyten die ursprüngliche Lsg. enthält, ist ziemlich gleichgültig. Sind die ursprünglichen Kurven ähnlich, so sind es auch die modifizierten, vorausgesetzt, dafs die Lösungsgenossen nicht miteinander reagieren oder der anorganische Stoff selbst schon eine anormale Kurve hat. Vf. wählt fast ausschliefslich eine äquivalent-

normale Na_2SO_4-Lsg. als Ausgangslsg.; sie wird in gewissen zeitlichen Abständen neu bestimmt. Um grofse Unterschiede gegen die Na_2SO_4-Kurve zu erhalten, werden nicht nur, wo es angängig ist, n., 0,1 und 0,01-n. Lsgg. untersucht, sondern auch die gesättigte Lsg.

Folgende Gruppen von Körpern (ca. 200 Substanzen) werden untersucht: I. *KW-stoffe und einwertige Alkohole.* Mit steigendem Molekulargewicht wächst die erniedrigende Wrkg. des Alkoholzusatzes. Der wl. Heptyl- und Oktylalkohol erniedrigt in gesättigter Lsg. stärker, als eine n. Methylalkohollsg. Ähnliches hat sich in allen Reihen gefunden. Bei den höchsten Alkoholen wird die Normalkurve scharf und fast horizontal abgeschnitten, bei den niedrigen ist der Abschnitt (auf der rechten Kurvenhälfte) schräg und die Biegung sanfter. Von Isomeren sind die n. Substanzen am aktivsten, d. h. erniedrigen die Kurve am meisten; aromatische Alkohole sind stark aktiv. — II. *Glykole* sind nicht so aktiv wie die entsprechenden Alkohole, die Biegungen weniger brüsk. — III. *Glycerin und andere mehrwertige Alkohole* sind wenig wirksam und geben glatte Kurven. — IV. *Kohlehydrate* sind infolge ihres hohen Molekulargewichts etwas wirksamer, aber die Aktivität ist relativ gering, die Kurven wenig charakteristisch. — V. *Phenole* u. Derivate wirken ähnlich wie die Alkohole, nur ist die Kurve auf der anderen Seite abgeschnitten oder abgeflacht und dort für jede Substanz besonders charakteristisch. Scharfe Biegungen kommen kaum vor. OH-SS., wie Salicylsäure, zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Phenole. — VI. *Ester und Nitrile* wirken ganz wie die entsprechenden einwertigen Alkohole. Die Glycerinester ähneln dem Glycerin. — VII. *Aldehyde und ihre Derivate* drücken die rechte Seite der Kurve noch stärker herab als die Alkohole; mitunter wird die Normalkurve rechts gar nicht wieder erreicht. Die aromatischen Aldehyde sind unwirksamer. Furfurol steht in der Mitte zwischen aliphatischen u. aromatischen. — VIII. *Ketone und Halogenderivate.* Die Ketone zeigen sehr verschiedene Wrkgg. Substitution von H durch Halogene macht die Kurve der der Phenole ähnlich. — IX. *Fettsäuren.* Die gesättigten einbasischen SS. geben Kurven wie die Alkohole, Kurven mit sanften Biegungen. Chlorsubstitution verändert die Kurven auch hier. Einige mehrbasische SS. erniedrigen die linke Kurvenhälfte mit sehr weichen Biegungen. — X. *Aminosäuren* wirken trotz ihres hohen Molekulargewichts sehr wenig; die durch sie hervorgebrachte Erniedrigung ist auf der ganzen Kurve gleichmäfsig. — XI. *Aromatische Säuren* verhalten sich meist wie die Phenole. — XII. *Laktone*, *Amide* flachen die rechte Kurvenhälfte stark ab. Benzamid und Acetanilid erniedrigen die ganze Kurve gleichmäfsig. — XIII. Die *Harnstoffgruppe* zeigt sehr mannigfaltige Erscheinungen, ebenso XIV. die *Glucoside*, von denen das Amygdalin zu den aktivsten Körpern gehört.

Die wichtigste Variable, von der die elektrokapillaren Kräfte abhängen, ist die Potentialdifferenz zwischen Meniskus und Lsg. Δ, die unbekannt ist, da man nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden Hg-Massen kennt. Die theoretische Elektrokapillarkurve würde Δ als Abszisse haben, sie läuft der beobachteten parallel. Wenn die Potentialdifferenz zwischen der Lsg. an der grofsen Hg-Elektrode und der ursprünglichen Na_2SO_4-Lsg. durch den organischen Zusatzkörper verändert wird, sind die Erniedrigungen der experimentell gefundenen Kurve nicht mehr gleich denen der theoretischen. Das scheint indessen nur bei einigen mehrbasischen SS. der Fall zu sein. Da die Stelle des Maximums oft um mehrere Zehntel Volt verschoben ist, kann die Stelle des Maximums nicht der Punkt sein, bei dem Hg und Elektrolyt das gleiche Potential haben. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 291 bis 363. Juli.) W. A. Roth-Greifswald.

W. C. Dampier Wetham, *Der Durchgang von Elektrizität durch Flüssigkeiten.*

Kurze Rekapitulation der Dissociationstheorie unter besonderer Berücksichtigung der Überführungsverss., Ionengeschwindigkeit, Hydratation der Ionen, Ausfällung von kolloidal gel. Substanzen durch Ionen. (Chem. News **94**. 91—93. 24/8. [16/2.*] London.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Francesco Ranfaldi, *Kristallographisches Studium einiger Doppelsalze des Hydrazins.* Die vom Vf. untersuchten Salze sind von FERRATINI und LAGANA (Über einige Doppelsalze des Hydrazins, Messina 1904) dargestellt und nach ihrer Färbung als blaue, bezw. grüne Salze unterschieden. 1. Blaues Doppelsalz von $CuCl_2$ mit Hydrazinchlorhydrat, $CuCl_2, 2N_2H_5Cl, 2H_2O$. Monokline Kristalle, F. 87—88°. a : b : c = 1,265 46 : 1 : 1,856 23, β = 67° 17′ 49″. Beobachtete Formen: {001} {101} {$\bar{3}$01} {110} {$\bar{4}$49} {$\bar{8}$89}. Die anfänglich blauen, glänzenden, durchsichtigen Kristalle verlieren an der Luft allmählich ihren Glanz u. ihre Farbe unter schliefslicher Braunfärbung. — 2. Grünes Doppelsalz von $CuCl_2$ mit Hydrazinchlorhydrat, $CuCl_2, N_2H_5Cl, {}^1/_2H_2O$. Trimetrisch-hemiëdrische Kristalle, F. 149 bis 150°. a : b : c = 1,202 72 : 1 : 2,535 15. Beobachtete Formen: {001} {101} {110} x{$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}. Verlieren an der Luft ihren Glanz und ihre Färbung. — 3. Doppelsalz von CuBr mit Hydrazinchlor- und -bromhydrat, $3CuBr, N_2H_5Br, N_2H_5Cl$. Dimetrische Kristalle, F. 145—147°. c = 1,712 44. Beobachtete Formen: {001} {101} {201} {110}. Die zunächst farblosen, glänzenden Kristalle werden an der Luft opak unter Grünfärbung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 95—101. 15/7. Messina. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. H. Van't Hoff und **U. Behn**, *Die gegenseitige Verwandlung der Calciummonoborate.* Die Unters. der Calciumborate bietet Schwierigkeiten, weil teils amorphe, teils kristallisierte Körper in instabilen, aber doch schwer sich umwandelnden Formen entstehen. Da sich Verss. mit dem Dilatometer sehr zeitraubend erwiesen, so wurde die Leitfähigkeit zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur herbeigezogen. Um die die Schärfe der Beobachtungen beeinträchtigende CO_2 abzuschliefsen, benutzten die Vff. den nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 46). In *A* wird die Lsg. gerührt, die durch den von R_2 eingeführten Luftüberdruck während des Rührens aus dem Leitfähigkeitsgefäfs hinausgedrängt wurde. Durch die Leitfähigkeitsmessungen ergab sich ein Schnittpunkt bei 23°. Das Dilatometer zeigte bei einer Beschickung von Hexa- u. Tetrahydrat in gleichen Mengen eine Umwandlungstemperatur bei 24°. Dabei wurde noch eine zweite stabilere Form des Tetrahydrats erhalten, die besonders aus Kochsalzlösungen leicht zu gewinnen ist. Bei 45,5° geht eine Umwandlung des Tetrahydrats in Dihydrat vor sich. (Sitzungber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 653—56. 26/7.) MEUSSER.

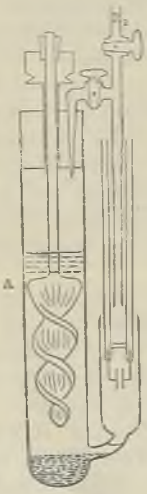


Fig. 46.

Hugo Erdmann und **Otto Hauser**, *Über die farbige Abbildung der Spektra der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs.* Die Geschichte der Absorptionsspektra reicht weiter zurück als die der Emissionsspektra (GLADSTONE 1858, BUNSEN und KIRCHHOFF 1860). — Die Vff. stellen sich ganz reine Nitrate von Er, Pr, Nd

und Sa dar und bilden die Spektra ab. Die Spektra sind mit der Konzentration sehr verschieden. Bei einem Gemisch von Pr und Nd in konz. Lsg. kann das Gelb ganz ausgelöscht erscheinen, Sa löscht namentlich im Violett (auch im Ultraviolett) stark aus.

Führt man Alkali- oder Erdalkalisalze an einem Pt-Draht in die Flamme ein, so treten Rkk. auf, bei denen flüchtige Pt-Verbb. entstehen; das sich abscheidende metallische Pt gibt jenen schwachen kontinuierlichen Hintergrund, den man auf vielen Spektraltafeln sieht. Beim Arbeiten mit Zerstäubern fällt er fort, ist also den Metallen nicht eigentümlich. Aufserdem arbeiten Zerstäuber rationeller.

Die Nuance der Ra-Flamme ähnelt der des Li. Das ganz Ba-freie Ra-Salz wurde in Quarzfläschchen aufbewahrt, die sich anfangs fast gar nicht verfärbten; es löste sich in W. unter starker Knallgasentwicklung. Ra färbt die Flamme nicht sehr stark.

Später verfärbten sich die Fläschchen aus geschmolzenem Quarz tintenschwarz, während kristallinischer Quarz gegen Ra ganz unempfindlich ist (cf. MIETHE, Ann. der Physik [4] **19**. 633; C. **1906**. I. 1185). Beim Erhitzen verschwindet die Färbung unter Auftreten einer grünen Luminiszenz.

Schliefslich wird das „grüne Linienspektrum" des Stickstoffs untersucht, wie es bei tiefer Temperatur in ganz sauerstofffreiem Stickstoff u. cylindrischen Spektralröhren auftritt. Das Rohr wird in fl. Luft gekühlt und mit einem sehr starken Strom erregt. Die blauen und violetten Banden des gewöhnlichen Spektrums sind durch einige ganz scharfe und ziemlich feine Linien ersetzt. Im Original sind die Absorptionsspektren der Edelerden abgebildet. (Naturw. Rundsch. **21**. 417—19. 16/8. Charlottenburg. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

William Crookes, *Über das Ultraviolettspektrum des Ytterbiums.* Vf. berichtet über die spektroskopischen Unterss. von Ytterbium, das nach verschiedenen Methoden gereinigt worden ist. Er hat auch ein Präparat URBAINS untersucht, das durch Fraktionierung der Nitrate mit verd. HNO_3 gewonnen war und von der hartnäckigsten Verunreinigung mit Thulium frei sein sollte. Zur Unters. diente ein Spektrograph mit Quarzgitter u. das Funkenspektrum von Nitratlösungen zwischen Pt-Polen. Das Photogramm liefs sehr geringe Verunreinigungen mit Thulium, Cu und Ca erkennen. (Proc. Royal. Soc. London **78**. Serie A. 154—56. 18/8. [28/6.].) MEUSSER.

G. R. White, *Ferromanganananoden in Lösungen von kaustischer Soda.* Bei der anodischen Elektrolyse von Ferromangan in alkal. Lsg. entsteht bald rotes Permanganat, bald grünes Manganat. Andererseits ist bekannt, dafs Permanganat in alkal. Lsg. beim Kochen in Manganat übergeht. Die genauere Unters. ergab, dafs das Auftreten der grünen Farbe bei der Elektrolyse stets auf die Ggw. von reduzierenden Verunreinigungen zurückzuführen ist. Werden diese ausgeschlossen, so entsteht nur Permanganat sowohl in 2%iger, wie in 10%iger KOH-Lsg.; nur bei erhöhter Temperatur (95°) tritt die Reduktion zu Manganat ein. Diese wird durch die Einw. des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs bewirkt; eine spontane O-Entw. konnte auch im Verlaufe von 3 Monaten nicht beobachtet werden. Während der Elektrolyse bei 95° entsteht auch Ferrat, und Eisen wird an der Kathode niedergeschlagen. Metallisches Mangan kann anodisch leicht zu Permanganat oxydiert werden. Durch die Einw. von Mangan auf KOH ohne Strom entsteht $Mn(OH)_2$, und diese kann elektrolytisch zu MnO_2, aber nicht zu Permanganat oxydiert werden. Daraus geht hervor, dafs die anodische Bildung von Permanganat unmittelbar erfolgt, ohne dafs intermediär eine niedere Oxydationsstufe gebildet wird. The Journ. of Physical Chem. **10**. 502—13. Juni. CORNELL-Univ.) SACKUR.

Lise Meitner, *Über die Absorption der α- und β-Strahlen.* Die Vfin. untersucht die von induziertem ThB ausgehenden Strahlen mittels eines Elektroskops. Das induzierte Blech wird mit immer dünneren Lagen von Folie bedeckt und der Sättigungsstrom gemessen. Die Abklingung während der Messung wird berechnet und in Betracht gezogen. Da in dicken Schichten nur die β-Strahlen, in dünnen die α- + β-Strahlen wirksam sind, kann man den Einflufs beider Strahlenarten aus den Beobachtungen berechnen. Die Diagramme Blättchendicke — log J werden für Al, Sn, Cu, Ag, Au und Pt und für beide Strahlenarten gezeichnet. Für die α-Strahlen ist der Absorptionskoeffizient eine Funktion der Dicke, und zwar wächst er mit der Dicke der durchstrahlten Schicht für schwere Metalle rascher als für leichte. Bei den kleinsten Dicken werden die Kurven etwas unregelmäfsig. Die Absorption ist der Wurzel aus dem At.-Gew. angenähert proportional (die Konstante schwankt zwischen 138 und 193). Eine Al-Schicht von 39 μ Dicke macht die α-Strahlen schon unwirksam, dem entspricht eine Luftschicht von 6,3 cm. — Bei den β-Strahlen ist eine Sekundärstrahlung vorhanden. Auch für die β-Strahlen wächst die Absorption mit der D., aber langsamer als diese. Der Absorptionskoeffizient nimmt anscheinend mit der Dicke der Schicht ab, weil die Sekundärstrahlung die Verhältnisse kompliziert. (Physikalische Ztschr. **7**. 588—90. 1/9. [Juni.] Wien.) W. A. Roth-Greifswald.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über die Konstitution einiger Plumbate.* (Z. f. anorg. Ch. **50**. 107—16. — C. **1905**. I. 1552; C. **1906**. I. 220.) Roth-Cöthen.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über eine neue Reihe isomorpher Salze.* (Z. f. anorg. Ch. **50**. 101—6. — C. **1905**. I. 1632; **1906**. I. 222) Roth-Cöthen.

Organische Chemie.

Gertrud Woker, *Die Beziehungen zwischen Struktur und Geruch in organischen Verbindungen.* Der Geruch von Verbb. wächst im allgemeinen mit ihrer Flüchtigkeit; dies gilt besonders für ungesättigte Verbb. Es zeigt sich, dafs Verbb. mit Doppelbindungen häufig angenehm, solche mit dreifachen dagegen unangenehm riechen. Sind an einem C-Atom alle H-Atome substituiert, und zwar mindestens zwei davon durch identische Gruppen, so hat die Verb. gewöhnlich einen kampferartigen Geruch. Die Ggw. mehrerer doppelter oder dreifacher Gruppen verstärkt den Geruch, ebenso wirkt die Anwesenheit eines ungesättigten Atoms oder von Phenyl- oder Naphtylgruppen. Verschiedene Gruppen, die einzeln den Geruch fördern, können sich gegenseitig beeinträchtigen. Dies ist z. B. der Fall bei den Derivaten der Harnsäure, die positive Imidogruppen und negative Carbonylgruppen enthalten. Alle diese Regelmäfsigkeiten werden durch ausführliche Tabellen belegt. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 455—73. Juni. Bern.) Sackur.

W. Will, *Über die Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine.* Aus Glycerin erhält man durch Erhitzen mit 0,5—5%ig. H_2SO_4 oder mit HCl-gesättigtem wss. Glycerin Kondensationsprodd. weder in nennenswerten Mengen, noch in genügender Reinheit. Dagegen entsteht durch 7—8-stünd. Erhitzen von Glycerin in der Weise, dafs die höher siedenden Anteile zurückfliefsen, das abgespaltene W. aber abdestilliert, bis zu 60% *Diglycerin*, daneben etwas Tri- und Polyglycerin. Diglycerin ist eine wasserhelle, süfs schmeckende Fl., Kp_8. 245—250°, D. 1,33; ll. in W. Die Viskosität ist 11-mal gröfser als die des Glycerins. Beim Nitrieren liefert es *Tetranitrodiglycerin*, $C_6H_8O_{13}N_4$; zähfl. Öl, unl. in W., ll. in organischen Lösungs-

mitteln. Es detoniert leicht durch Stofs oder Initialzündung und zeigt in Kieselgurmischung fast die gleiche Sprengwirkung wie Trinitroglycerin, ist aber weniger empfindlich als dieses. Da es auch bei sehr hohen Kältegraden fl. oder wenigstens zähe bleibt, eignet es sich als Zusatz bei der Herst. schwer gefrierbaren Nitroglycerins. Man isoliert es zu dem Zweck nicht, sondern erhitzt Glycerin wie oben angegeben, verdünnt mit frischem Glycerin auf 20—25 % Diglyceringehalt u. nitriert das Gemisch. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 231—32. 1/7. Vortrag auf d. intern. Kongrefs f. angew. Chem. in Rom [27/4.] Neubabelsberg. Centralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unterss.) BLOCH.

Otto Stillich, *Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure.* II. Mitteilung. *Sulfoessigsäure und aromatische Amine.* (Vgl. S. 751.) Auf aromatische Amine wirkt Sulfoessigsäure analog der Essigsäure acylierend; sie zeichnet sich als Acylierungsmittel durch Beständigkeit in der Hitze und Geruchlosigkeit aus. Mit primären Aminen entstehen neutrale Salze, die durch Erhitzen unter Abgabe von W. in das Aminsalz des ω-Sulfoacetylamids, $RNH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3R$, übergehen; primäre Amine, deren Basizität durch saure Gruppen stark herabgedrückt ist, werden nicht sulfoacetyliert. *Methylanilin* wird nicht sulfoacetyliert, dagegen gibt es im Überschufs bei 2-stünd. Kochen mit Sulfoessigsäure unter CH_3-Abspaltung das Anilinsalz des Sulfoacetanilids. Mit berechneten Mengen von NaOH oder Na_2CO_3 entstehen aus den Aminsalzen der Sulfoacetylamide die Na-Salze derselben. Beim Erwärmen mit überschüssiger 12 %ig. NaOH wird die Sulfoacetylgruppe leicht, mit verd. Sodalsg. oder Mineralsäuren nur langsam abgespalten.

Experimenteller Teil. *Saures Anilinsulfoacetat*, $(C_6H_5NH_3)C_2H_3O_5S$; man löst Sulfoessigsäure in Aceton u. versetzt tropfenweise mit Anilin; weifse Kristalle (aus absol. A.), F. 187—188°, gibt mit Anilin *neutrales Anilinsulfoacetat*, weifs, F. 125—151°, unl. in Aceton und Ä., zerfällt beim Umkristallisieren aus A. in das saure Salz und in Anilin, beim Erhitzen in das *Anilinsalz des ω-Sulfoacetanilids;* zu seiner Darst. erhitzt man 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure (ca. 68 %ig.) mit $2^3/_4$ Mol.-Gew. Anilin $^1/_2$ Stunde im Ölbad auf 200°; schiefwinklige Prismen, F. 229—231°; *Na-Salz des ω-Sulfoacetanilids,* $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$; perlmutterglänzende, quadratisch abgestumpfte Blättchen (aus W.), F. 283—284°, die wss. Lsg. reagiert auf Lakmus neutral. — *Neutrales Sulfoacetat des p-Phenetidins,* $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_3)_2 \cdot C_2H_2O_5S$; aus Sulfoessigsäure u. überschüssigem Phenetidin; weifse, stumpfe Nadeln (aus absol. A.), l. in h. W., unl. in Aceton, Ä. und Bzl., schmilzt bei ca. 146° zu einer trüben Fl., welche bei ca. 170° klar wird. — *Sulfoacetyl-p-phenetidin;* zur Darst. des *p-Phenetidinsalzes*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3 \cdot NH_3 \cdot C_6H_4OC_2H_5$, erwärmt man 2 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure mit 3 Mol.-Gew. Phenetidin allmählich an und dann $^1/_2$ Stunde im Ölbad von 200° Temperatur. Verzweigte Nadeln, sintern bei 224°, F. 233—240° zu einer schwach gelben Fl. *Na-Salz*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na$; spitze, verästelte Nadeln (aus absol. A.), F. ca. 270° zu einer trüben Fl., die bei 290° noch nicht klar ist, nimmt beim Umkristallisieren aus W. $2H_2O$ auf. — *Sulfoacetylanisidin; p-Anisidinsalz*, man erhitzt $2^1/_4$ Mol.-Gew. Anisidin mit 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure 40 Minuten im Ölbad von 160—170°; Nadeln (aus A.), sintern bei 220°, F. 224—227° zu einer dunkelroten Fl. *Na-Salz*, $CH_3OC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na \cdot H_2O$, perlmutterglänzende, rechteckige Blättchen (aus verd. A.), erweichen bei ca. 269°, zers. sich bei weiterem Erhitzen allmählich. — *Sulfoacetyl-o-toluidin; o-Toluidinsalz*, $CH_3C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3C_6H_4CH_3$; man erhitzt 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin $^1/_2$ Stde. lange zum Sieden; schwach bläuliche, spitze Nadeln (aus A.), sintern bei 180°, F. 189—190°. *Na-Salz*, $CH_3C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$, verzweigte, rechtwinklige, prismatische Nadeln (aus verd. A.), F. 223—224°. — *Sulfoacetyl-α-naphtylamin; α-Naphtylaminsalz*; man

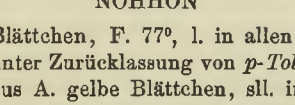
erhitzt $2^1/_2$ Mol.-Gew. α-Naphtylamin mit 1 Mol. Sulfoessigsäure $^5/_4$ Stunden im Ölbad von 190—200°; weifs, verfärbt sich rasch, wl. in Aceton, zers. sich beim Umkristallisieren in W. zum Teil in Naphtylamin und Sulfoacetylnaphtylamin. *Na-Salz*, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na$; Nadeln (aus A.), F. 285—287°. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 51—56. 11/7. [3/7.] Berlin. Chem. Lab. d. landw. Hochschule.) BLOCH.

Rudolf Wegscheider u. **Erich Frankl**, *Untersuchungen über die Veresterung zwei- und mehrbasischer Säuren.* XIV. Abhandlung: *Über inaktive Asparaginsäure.* Wenn die Aminogruppe positivierend wirkt (vgl. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie **26**. 1275; C. **1906**. I. 669), so mufs das der NH_2-Gruppe benachbarte Carboxyl nicht nur das sterisch behinderte, sondern auch das schwächer saure sein. Es wäre dann die Veresterung des von der NH_2-Gruppe entfernteren CO_2H nicht blofs durch HCl u. A., sondern auch bei der Einw. von Halogenalkylen auf saure Salze zu erwarten, also bei Asparaginsäure stets die B. von 2-Aminobernstein-4-äthylestersäure, PIUTTIS β-Estersäure (Gaz. chim. ital. **17**. 127; **18**. 457. 472. 478), $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, während diese beiden Rkk. sonst meist verschiedene Estersäuren geben. Wahrscheinlich stehen die Tatsachen mit dieser Erwartung im Einklang, doch konnte die Unters. bei der Schwierigkeit der Isolierung der Estersäuren (insbesondere bei Ggw. von NH_4Cl und anderen Salzen), bei ihrer Verseifbarkeit u. der geringen Beständigkeit der Asparaginsäure nur unvollständig durchgeführt werden.

Versuche: *Inaktive Asparaginsäure*, $C_4H_7O_4N$. Man stellt nach H. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2929) aus Asparagin aktive Asparaginsäure her, kristallisiert diese einmal um und erhitzt bis zum vollständigen Verschwinden der optischen Aktivität (6—7 Stdn.) mit nicht mehr als 1 Äquivalent HCl (D. 1,107) auf 170—180° in einer PFUNGSTschen Röhre; bei allzulangem Erhitzen bildet sich auch Fumarsäure. Gibt mit Alkohol und HCl hauptsächlich β-Estersäure, unerhebliche Menge von α-Estersäure und Neutralester. — Die *Silbersalze der inaktiven Asparaginsäure* herzustellen, ist schwierig. Beim Lösen der S. in der berechneten NH_3-Menge unter Erwärmen und Zusatz von $AgNO_3$ fallen Salze mit dem zu niedrigen Gehalt von 39—45% Ag, statt des berechneten von 62,5% aus. Lsgg. der S. in der für das Neutralsalz berechneten NH_3-Menge geben Salze mit 50,0—50,3% Ag. Fügt man die berechnete $AgNO_3$-Menge zu, filtriert und versetzt die Lsg. neuerdings mit $AgNO_3$, so erhält man noch eine Fällung mit gleichem Ag-Gehalt. Die Gesamtausbeute ist höher als der theoretisch zu erwartenden Menge Neutralsalz entspricht. Die Analysenresultate nähern sich den für eine *Verb. von saurem Salz* + $AgNO_3$ berechneten. Bei Fällung in überschüssiger NH_3 erhöht sich der Ag-Gehalt auf 58—60%, die Ausbeute wird aber bedeutend verschlechtert. Am vorteilhaftesten sind Fällungen in Lsgg. von 1 Mol. S. + 3 Mol. NH_3, die durchschnittlich 59—61% Ag enthalten. Auf vorsichtigen Zusatz von HNO_3 zu der Lsg. des Ag-Salzes in NH_3 fällt ein voluminöses, erst nach längerem Stehen und kräftigem Reiben kristallinisch werdendes Salz mit 47,6% Ag aus. — Die Veresterung der Silbersalze mit Äthyljodid ergab den Neutralester, freie (nicht mehr an Ag gebundene) Asparaginsäure und β-Asparaginäthylestersäure. Es entsteht vermutlich HJ, welches aus dem Ag-Salz saures asparaginsaures Ag freimacht; aus diesem wird mit Äthyljodid dann β-Estersäure gebildet. — Die Halbverseifung des Neutralesters lieferte nur Asparaginsäure, keine Estersäure. — Die Einw. von Äthyljodid auf das saure Kaliumsalz der Asparaginsäure (feste, glasartige, zerfliefsliche M.) ergibt ein Gemisch von KJ u. Asparaginsäure. Veresterte Substanz wird wahrscheinlich durch gebildetes HJ verseift. — Bei Einw. von Alkohol auf Asparaginsäure bei 93° bleibt die S. fast unverändert, bei 150—160° erhält man neben wesentlich unveränderter S. CO_2, und

bei 200° wird die S. zers. unter B. einer zähen, sirupösen Masse. (Monatshefte f. Chemie **27**. 487—501. 21/8. [28/4.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Giacomo Ponzio, *Über eine neue Darstellungsweise sogenannter primärer Dinitrokohlenwasserstoffe.* (Vergl. S. 950.) Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Benzaldoxim in wasserfreiem Ä. entstehen 16% *Benzaldoximperoxyd*, 16% *Benzyldioximperoxyd*, 12% *Benzaldehyd* und 50% *Phenyldinitromethan.* — *Benzaldoximperoxyd*, $C_6H_5CH:NOON:CHC_6H_5$, aus Chlf. durch A. weifse Kristallblättchen, F. 105° unter Zers., unl. in Ä. Der mit H_2O Dampf überdestillierte Benzaldehyd wurde als *Hydrazon*, $C_6H_5CH:NNHC_6H_5$, F. 156°, identifiziert, während das nichtflüchtige *Peroxyd des Benzildioxims*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus A. in Kristallen, F. 115°, erhalten wurde. — *Phenyldinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, aus Lg. Kristalle, F. 79°, entstand bei Einw. von 2 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Benzaldoxim bis zu 75%, neben nur 20% Benzaldehyd, und wurde als K-Salz, $C_7H_5KN_2O_4$, analysiert. — Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. p-Toluylaldoxim entstehen: a) *Peroxyd des p-Toluylaldoxims*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (Ausbeute 16%), Blättchen (aus Chlf.), bei 121° sich unter schwacher Explosion zers., unl. in k. A. und Ä., das zum Vergleich noch nach der BECKMANNschen Methode aus einer äth. Lsg. von Toluylaldoxim durch HNO_2 gewonnen wurde. — b) *p-Toluylaldehyd* (Ausbeute 10%), charakterisiert durch sein *Hydrazon*, $C_6H_4(CH_3)CH:N_2HC_6H_5$, aus A. gelbliche Blättchen, F. 114° [HANZLICK und BIANCHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1286; C. **99**. II. 706): 108°]. — c) *Peroxyd des p-Tolyldioxims*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (Ausbeute 15%), aus A. weifse, glänzende Nadeln, F. 143°, swl. in PAe. und k., wl. in w. A., l. in Ä., Chlf. und Bzl. Liefs sich (1 g) nach ANGELI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 479), gel. in 30 ccm w. A., mit 1,8 g Zinkpulver u. 0,5 g mit A. verd. Eg. in das bereits von STIERLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 382) beschriebene *Dioxim des p-Tolyls*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, F. 225°, überführen, das danach als ein Syndioxim nebenstehender Formel anzusehen ist. Mit



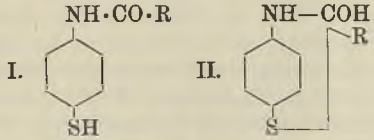
NaOCl bildet es in NaOH-Lsg. das Peroxyd, F. 143°, zurück. — d) *p-Tolyldinitromethan*, $CH_3 \cdot C_6H_4CHN_2O_4$ (Ausbeute 50%), aus PAe. weifse Blättchen, F. 77°, l. in allen Solvenzien aufser in k. PAe., gegen 130° sich zers. unter Zurücklassung von *p-Toluylsäure*, $CH_3C_6H_4CO_2H$. — K-Salz, $CH_3C_6H_4CKN_2O_4$, aus A. gelbe Blättchen, sll. in w. W., wl. in w. A. — Ag-Salz, $C_8H_7O_4N_2Ag$, aus W. gelbe, lichtbeständige Nadeln, fast unl. in k. W. — Bei Einw. von 2 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. des Oxims entsteht der Dinitrokohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 75% des Oxims neben 20% des p-Toluylaldehyds.

Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Anisaldoxim in äth. Lsg. entstehen: a) *Anisaldehyd* (Ausbeute 16%), identifiziert durch sein *Hydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus A. Kristalle, F. 121° (vgl. RUDOLPH, LIEBIGs Ann. **248**. 103). — b) Geringe Mengen des *Peroxyds des Dioxims des Anisyls* (aus A.), weifse Prismen, F. 113°, wl. in k. A. und PAe., l. in Ä., Chlf. und Bzl., das zum Vergleich noch, ausgehend vom Anisyl, $CH_3OC_6H_4COCOC_6H_4OCH_3$, erhalten wurde. Letzteres läfst sich in quantitativer Ausbeute aus Anisoin, $CH_3OC_6H_4CHOHCOC_6H_4OCH_3$, in Eg.-Lsg. durch Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lsg. gewinnen und wurde durch Erhitzen in alkoh. Lsg. mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH am Rückflufskühler in das *Dioxim*, aus Bzl. weifse Nadeln, F. 195°, übergeführt, das dann mit NaOCl das Peroxyd lieferte. — c) *Anisyldinitromethan* (*p-Methoxyphenyldinitromethan*), $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4$ (Ausbeute 72%), aus PAe. feine Nadeln, F. 34°, gegen 130° sich zers. unter B. von *Anissäure*, F. 182°; l. in fast allen organischen Solvenzien, aufser in PAe. — K-Salz, $C_8H_7O_5N_2K$, aus W. oder A. rote Blättchen, die besonders im ersteren Falle sich in gelbe Prismen verwandeln, diese Veränderung aber weniger schnell, wenn sie aus A. umkristallisiert und an der Luft oder im

Vakuum getrocknet werden, zeigen. — Ag-Salz, $C_8H_7O_5N_2Ag$, aus W. gelbrote, lichtbeständige Blättchen. — Bei Einw. von N_2O_4 (1 Mol.) auf Piperonaldoxim (1 Mol.) wurden neben 12% *Piperonal*, F. 36°, 70% *Piperonyldinitromethan*, $CH_2 \cdot O_2C_6H_3CHN_2O_4$, erhalten. Aus PAe. weifse Blättchen, F. 72°, gegen 130° sich zers., l. in den üblichen Solvenzien. — K-Salz, $C_8H_5KO_6N_2$, gelbe Prismen, wl. in k. W., swl. in k. A. — Ag-Salz, $C_8H_5O_6N_2Ag$, aus W. rote, lichtbeständige Nadeln. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 118—28. 15/7. Turin. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

O. Hinsberg, *Über Isomeriefälle bei ar-Thioverbindungen.* Dem aus der Schmelze von Anilin, salzsaurem Anilin und S isolierten Dithioanilin vom F. 76—77° (Acetylverb. 182°) erteilte Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1130; C. **1905**. I. 1231) die Formel eines o,p-Dithioanilins. Diese Konstitution kann ihm aber unmöglich zukommen, denn bei der Reduktion entsteht keine Spur von o-Aminophenylmerkaptan. Tatsächlich ist die Verb. identisch mit dem SCHMIDTschen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1171) *p,p-Dithioanilin*, ihre Acetylverb. existiert in 2 isomeren Formen, von denen SCHMIDT nur die höher schmelzende, Vf. die niedriger schmelzende erhielt, woraus sich die Annahme der Verschiedenheit der Grundsubstanz erklärt. Das höher schmelzende Dithioacetanilid geht bei der Reduktion glatt in *p-Acetaminophenylmerkaptan* über; auch dieses existiert in zwei leicht ineinander übergehende Formen, eine farblose und eine gefärbte, und ihre Isomerie drückt Vf. in den Formeln I. u. II. aus. Danach ist das farblose Isomere das echte Merkaptan, das gefärbte Isomere enthält den Doppelring. — Beim Methyläther u. der Diacetylverb. des Merkaptans hört die Isomerie auf, Dithiobenzanilid und Benzylidendithioanilin erhielt Vf. nur in einer Form, Benzaminophenylmerkaptan aber wieder in Form zweier Isomeren wie bei der Acetylverb. Über das Wesen der Isomerie der beiden Dithioacetanilide läfst sich vorläufig noch nichts sagen.



Experimenteller Teil. *p,p'-Dithioanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; verbesserte Darst. siehe Original. Das p,p'-Dithioanilin wird durch h. alkoh. KOH in p-Aminophenylmerkaptan (*Phenyldisulfid* neben anderen Prodd. auch in Phenylmerkaptan) übergeführt. — *α-Dithioacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; aus p,p'-Dithioanilin, Essigsäureanhydrid und Wasser oder auch bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid; F. 182°, kaum l. in W., l. in A. und Eg., geht beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen in das isomere *β-Dithioacetanilid* über, das auch bisweilen direkt bei der Acetylierung des Dithioanilins entsteht; spitze Nadeln (aus A.), Nädelchen (aus Eg.), F. 215—216°. — *p-Aminophenylmerkaptan*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH$; wird dargestellt aus p,p'-Dithioanilin, Zinkstaub u. HCl; farbloses, unangenehm riechendes Öl, ll. in Mineralsäuren u. Alkali, wird an der Luft rasch oxydiert zu p,p'-Dithioanilin. — *p-Acetaminophenylmerkaptan*, $C_8H_9ONS = HS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$; man erhitzt 5 g Dithioacetanilid, 120 ccm Essigsäure (1 Tl. Eg. und 2 Tle. W.), 2—3 ccm verd. HCl u. etwas Al-Pulver zum Sieden; es entstehen so hellgelbe Blättchen eines Gemisches der beiden Isomeren; zur Gewinnung der farblosen Modifikation (I.) versetzt man diese Blättchen in k. alkal. Lsg. mit HCl bis zur sauren Reaktion und wäscht das sich abscheidende weifse Pulver bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit k. W., oder man löst bis zur Sättigung in sd. W. und läfst das Prod. sich unterhalb 70° ausscheiden; entsteht auch vornehmlich aus verd. Lsgg.; schneeweifse Schuppen, sintern bei ca. 145°, F. 154° zu einer gelben Fl., die zur gelben Modifikation erstarrt; l. in W., ll. in A. und Eg., die wss. Lsg. zeigt leichten Merkaptangeruch und wirkt auf Lackmus schwach rötend;

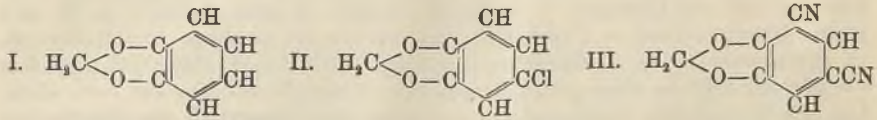
gibt mit Bleiacetat einen schokoladebraunen, mit $AgNO_3$ einen gelben Nd., wandelt sich zwischen 100 u. 137° oder im Sonnenlicht in die gelbe Modifikation (II.) um; zu ihrer Darst. löst man das Rohprod. bis zur Sättigung in sd. W. und läfst auf ca. 70° erkalten, oder man läfst eine alkoh. Lsg. davon bei Zimmertemperatur verdunsten; gelbrote Blättchen oder flache Prismen, F. 154°, farblos l. in W. und organ. Lösungsmitteln. — Die Salze leiten sich von der farblosen Modifikation ab. — *p-Acetaminothiophenolmethyläther*, $C_9H_{11}ONS = CH_3S \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$; aus dem Pb- oder Ag-Salz des Merkaptans, Jodmethyl u. Methylalkohol; aus der verd. alkoh. Lsg. des Merkaptans, NaOH und Jodmethyl auf dem Wasserbad; aus dem Na-Salz in verd. methylalkoh. Lsg. u. methylschwefelsaurem Kalium bei 170°; durch Zusatz von Jodmethyl zu einer Pyridinlsg. des Merkaptans; farblose Blättchen (aus W.), Nadeln (aus verd. A.), F. 128°, ll. in A., Eg. und Ä., l. in W. — *Diacetylaminophenylmerkaptan*, $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot COCH_3$; aus Acetaminothiophenol in verd. NaOH und Essigsäureanhydrid unter Kühlung oder aus dem Thiophenol und Essigsäureanhydrid beim Kochen; farblose Blättchen (aus W.), F. 144°, l. in W., ll. in A. und Eg., spaltet bei kurzem Erwärmen mit NaOH das Acetyl am S ab.

Benzylidendithioanilin, $C_{26}H_{20}N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH : NHC_6H_4 \cdot S \cdot)_2$; aus p,p'-Dithioanilin u. 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in A., gelbe Nädelchen (aus A.), F. 136°, kaum l. in W., wl. in Ä., l. in A., ll. in Eg., spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren sofort Benzaldehyd ab. — *Dithiobenzanilid*, $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2 = (C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot)_2$; aus p,p'-Dithioanilin und 2 Mol. Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad; farbloses, kristallinisches Pulver, F. 264°, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *p-Benzaminothiophenol*, $C_{13}H_{11}ONS = HS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$; man erwärmt Dithiobenzanilid mit Eg., Al-Pulver und wenig konz. HCl; zur Darst. der farblosen Modifikation (vgl. I.) löst man die so erhaltenen hellgelben Kristalle in verd. NaOH und säuert in der Kälte mit HCl an; Blättchen, sintern bei 165°; F. 180° zu einer gelblichen Fl.; wl. in W., ll. in A. u. Eg.; die verd. alkoh. Lsg. gibt mit Bleiacetat einen braunen, mit $AgNO_3$ einen gelben Nd.; gibt mit $FeCl_3$ oder Ferricyankalium Dithiobenzanilid. Gelbe Modifikation (vgl. II.); aus der farblosen Modifikation durch Erhitzen bis zum Schmelzen oder durch Umkristallisieren aus A.; schwefelgelbe Nadeln, F. 182°, wl. in W., die Lsgg. sind ungefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2427—36. 21/7. [28/6.] Freiburg i/B.) BLOCH.

Efisio Mameli, *Über das Methylenbrenzkatechin und einige seiner Derivate.* Das *Methylenbrenzkatechin*, die Grundsubstanz des *Safrols*, *Isosafrols*, *Piperonals* u. *Apiols*, ist bisher nur von MOUREU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 388. 654; C. **96**. I. 995) erhalten worden. Weit glatter läfst es sich gewinnen, wenn man, vom *Aminomethylenbrenzkatechin* (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 422; C. **1906**. I. 189) ausgehend, dieses diazotiert. Mittels der SANDMEYERschen Rk. kann man dann auch die bisher unbekannten Halogenderivate des Methylenbrenzkatechins und durch Einw. von HNO_3 auf dieses letztere die entsprechenden Nitroderivate darstellen, die bisher nur auf indirektem Wege erhalten worden waren.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von **Enrico Boi**. *Methylenbrenzkatechin (3,4-Methylen-3,4-dioxybenzol)*, $C_7H_6O_2$ (Formel I.). B. Eine wss. Lsg. von 17,4 g Aminomethylenbrenzkatechinchlorhydrat in wenig W. wird nach Zusatz von 15 ccm konz. HCl bei 0—3° unter fortwährendem Rühren mit 8,6 g $NaNO_2$ in sehr wenig W. diazotiert, in eine Lsg. von 1 g NaOH in sehr wenig W. gegossen und langsam mit 67,5 g $SnCl_2$ versetzt. Farbloses Öl, von angenehmem Geruch, Kp. 170—173°. Reagiert mit HNO_3, D. über 1,44—1,52°, explosionsartig unter B. von *Dinitromethylenbrenzkatechin*, F. 101°, u. liefert mit HNO_3, D. 1,4, die entsprechende *Mononitroverb.*, F. 148°. — *Chlormethylenbrenzkatechin (1-Chlor-3,4-methylen-3,4-dioxy-*

benzol), $C_7H_5O_2Cl$ (Formel II.). B. Das in HCl-Lsg. diazotierte Aminomethylenbrenzkathechinchlorhydrat wurde mit einer Lsg. von Natriumhypophosphit und $CuSO_4$ nach ANGELI (Gaz. chim. ital. **21**. II. 258) versetzt. Farbloses Öl, Kp. 185 bis 187°. Liefert mit konz. HNO_3 ein nicht näher untersuchtes *Nitroprod.*, F. 128°.



Das entsprechende *Bromderivat* wurde aus einer bei 0° mit 10 g $NaNO_2$ diazotierten Lsg. von 18,5 g Aminomethylenbrenzkatechinsulfat durch Zers. mit 37 g KBr, 7 g Natriumhypophosphit und 12,4 g $CuSO_4$ erhalten. Öl, $C_7H_5O_2Br$, Kp. 226—228°, ll. in Bzl., Ä., Lg., wl. in A., unl. in W., färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot und reagiert lebhaft mit konz. HNO_3. Die analog der Br-Verb. gewonnene *Jodverb.* $C_7H_5O_2J$ bildet ein Öl, Kp. 257—258°, Kp_{30}. 156—157°. — Das bereits verschiedentlich beschriebene *Nitril der Piperonylsäure* (Formel III.) erhielt Vf. durch Zers. der aus dem Sulfat des Aminomethylenbrenzkatechins erhaltenen Diazolsg. mittels KCN u. $CuSO_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 101—8. 15/7. [Mai.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

John Johnston, *Affinitätskonstanten von amphoteren Elektrolyten.* I. *Methylderivate von p-Aminobenzoesäure und Glycin.* In vorliegender Unters. sollte der Einflufs der Einführung von Methyl auf Basizitäts- und Säurekonstante in einer Aminosäure festgestellt werden. Als Methoden zur Feststellung der Änderungen für k_b (Basizitätskonstante) verwendete Vf. die katalytische von WALKER u. WOOD (J. Chem. Soc. London **83**. 484; C. **1903**. I. 1113) die Löslichkeitsmethode von LÖWENHERZ, die Verteilungsmethode von FARMER und WARTH (J. Chem. Soc. London **85**. 1713; C. **1905**. I. 439). Die Aciditätskonstante k_a erhielt Vf. durch Leitfähigkeitsmessungen oder nach der Methode der Salzhydrolyse nach SHIELDS (Z. f. physik. Ch. **12**. 167; C. **93**. I. 920). Die Temperatur für alle Messungen ist 25°.

p-Aminobenzoesäuremethylester aus dem Hydrochlorid des Esters durch NH_3, weifse Tafeln vom F. 112°. Als Mittel für $\frac{k_b}{K}$ wurde gefunden 200 (K = K. des W.). — *p-Aminobenzoesäureäthylester*, B. wie voriges. Weifse Nadeln mit F. 91°. $k_{b/K}$ = 238. Das Hydrochlorid, $C_6H_4(COOC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$, bildet weifse Platten mit F. 206—207°. — *p-Methylaminobenzoesäure*, $C_6H_4(NHCH_3)COOH$. B. aus 25 g S. gel. in 8%ig. Na_2CO_3-Lsg. und Methylsulfat in der Kälte. Weifse, getrocknete, gelbe Nadeln mit F. 144—145°, l. in A., wl. in k. W., $k_{b/K}$ als Mittel nach verschiedenen Methoden ist 137. — *Methyl-p-aminobenzoesäuremethylester*, $C_6H_4(NH \cdot CH_3)(COOCH_3)$. B. aus dem vorigen wie der Ester der unsubstituierten S., weifse Blättchen mit F. 75—76°; l. in A., swl. in W. $k_{b/K}$ = 173. — *p-Dimethylaminobenzoesäure*, $C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot COOH$. B. durch Einw. von Methylsulfat auf die Monomethylverb. weifse Nadeln, F. 235—236°, wl. in Ä., unl. in W. $k_{b/K}$ = 269, k_a = $0{,}94 \cdot 10^{-5}$. — *p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOCH_3$, weifse Blättchen mit F. 102°. $k_{b/K}$ = 276. — *p-Trimethylaminobenzoesäure* (*p-Benzbetain*), Würfel mit F. 255°, $k_{b/K}$ = 2667, k_a ist sehr klein. — *p-Benzbetainesterjodid*, $N(CH_3)_3J \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, farblose Kristalle, B. aus Methyljodid und dem vorigen. — *Glycinmethylesterhydrochlorid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3 \cdot HCl$, weifse Blätter, F. 175—176°. — $NH_2 \cdot CH_2COOCH_3$. $k_{b/K}$ = 18 000. — *Glycinäthylester*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. — *Dimethylglycin*, $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. $k_{b/K}$ = 88, k_a (Methode SHIELDS) = $1{,}4 \cdot 10^{-10}$. — *Trimethylglycin*, $N \cdot (CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COO$. Das Hydrochlorid bildet weifse Kristalle.

$k_{b/K}$ = 72, k_a erwies sich < als 10^{-14}. — *Betainäthylesterchlorid*, $N(CH_3)_3Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. B. aus Methylchloracetat u. Trimethylamin in absol. A., weifse, hygroskopische Kristalle mit F. 143—144°, $k_{b/K}$ = 9000. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 82—102. 18/8. [31/5.] Dundee. Chem. Lab. Univ.-College.) MEUSSER.

Alexander Charles Cumming, *Affinitätskonstanten von amphoteren Elektrolyten. II. Methylderivate von o- und m-Aminobenzoesäuren.* Vf. berichtet über die Darst. einiger neuer Verbb. und deren physikalischen Konstanten, die wie in vorstehender Arbeit zum Teil erhalten wurden. *m-Aminobenzoesäuremethylesterhydrochlorid*, $COOMe \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (Me = Methyl). Trockne HCl wurde durch eine kochende, methylalkoholische Lsg. der S. geleitet, die in einem Gefäfs mit Kühler war. Beim Abkühlen der Lsg. kristallisierte das Chlorid des Esters, bisweilen erst nach vorangehender Konzentration der Lsg. Das gleiche Verf. bewährte sich bei allen o- u. m-SS. Die obige Verb. schmilzt bei 201—202° unter Zers. Der Ester scheidet sich auf Zusatz von *Na*-Acetat zur Lsg. des Hydrochlorids als Öl ab. — *Monomethyl-m-aminobenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot Me$. B. aus m-Aminobenzoesäure u. Methyljodid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100°. Das entstandene Jodid bildet weifse Kristalle (F. 215°), l. in h. W. und A. Die freie S. bildet weifse Kristalle vom F. 147°. Aus dem Na-Salz der m-Aminobenzoesäure und Methylsulfat wurde eine orangefarbene Substanz vom F. 145°, die anscheinend ein Gemisch der mono- und dimethyl-Verb. war. Das gleiche Gemisch wurde mit Methyljodid erhalten. Die Hydrochloride der Verbb. gestatteten ihre Trennung. Die freien SS. verhalten sich allen Lösungsmitteln gegenüber gleich. — *Monomethyl-m-aminobenzoesäuremethylester*, $COOMe \cdot C_6H_4 \cdot NHMe$. B. nach dem oben angegebenen allgemeinem Verf. als unbeständiges Hydrochlorid. Der freie Ester, der durch Waschen mit W. aus letzterem entsteht, ist eine weifse Kristallmasse von angenehmen Geruch, ll. in Ä., unl. in W., schmilzt bei 72°. — *Dimethyl-m-aminobenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NMe_2$, entsteht bei wiederholter Behandlung der oben beschriebenen, orangefarbenen Substanz mit Methylsulfat und ist völlig weifs. — *Dimethyl-m-aminobenzoesäuremethylesterjodid*, $COOCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, wurde auch dadurch erhalten, dafs m-Benzbetain in einer geschlossenen Röhre mit Methyljodid bei 30—40° 24 Stdn. gehalten wurde.

Die Derivate der *o-Aminobenzoesäurereihe* wurden hauptsächlich nach der Methode von WILLSTÄTTER und KAHN hergestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 411; C. **1904**. I. 941). — *Monomethylanthranilsäureäthylester*, $COO \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, bildet ein farbloses, nach Jasmin duftendes Öl, das unterhalb 18—20° erstarrt und dem Methylester sehr ähnlich ist, es ist ll. in Ä., unl. in W. und SS. Das Hydrochlorid ist ein kristallinisches Salz, l. in A., unl. in Ä., durch W. zers. — *Dimethylanthranilsäuremethylesterjodid*, $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$, entsteht, wenn auch in schlechter Ausbeute in äth. Lsg., was WILLSTÄTTER u. KAHN nicht beobachteten, besser in A. oder Aceton.

Bei dem Anthranilsäurehydrochlorid stellte Vf. fest, dafs das Verdünnungsgesetz der Hydrolyse, das für einfache Basen gilt, für amphotere Elektrolyte keine allgemeine Gültigkeit hat. Die H'-Konzentration für eine Verdünnung von $N/32$ fand er (bezogen auf Benzoesäure) = $30 \cdot 10^{-5}$, (bezogen auf Essigsäure) = $25 \cdot 10^{-5}$ in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen anderer Autoren. Die übrigen Einzelheiten der Messungen an den verschiedenen Verbb. können hier nicht referiert werden, es folgt daher nur die tabellarische Zusammenstellung wie im Original, auf das im übrigen wegen der Methoden zu verweisen ist. Me bedeutet Methyl, k_a, k_b, K haben die Bedeutung wie in vorstehender Arbeit:

o-Verbb.	k_a	k_a/K	k_b	k_b/K
$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COOH$	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^8$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	110
$C_6H_4 < {}^{NH_2}_{COOMe}$	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$	143
$C_6H_4 < {}^{NH_2}_{COOC_2H_5}$	—	—	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	126
$C_6H_4 < {}^{NH \cdot Me}_{COOH}$	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^8$	$0{,}94 \cdot 10^{-12}$	77
$C_6H_4 < {}^{NH \cdot Me}_{COOMe}$	—	—	$33{,}6 \cdot 10^{-12}$	2780
$C_6H_4 < {}^{N \cdot Me_2}_{COOH}$	$0{,}00023 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^5$	$0{,}28 \cdot 10^{-12}$	23,5
$C_6H_4 < {}^{N \cdot Me_2}_{COOMe}$	—	—	$60{,}5 \cdot 10^{-12}$	5000
$C_6H_4 < {}^{N \cdot Me_3}_{COO}$	$< 10^{-14}$	< 1	$0{,}28 \cdot 10^{-12}$	23,2
$C_6H_4 < {}^{N \cdot Me_3OH}_{COOMe}$	—	—	sehr grofs	sehr grofs
m-Verbb.				
$C_6H_4 \cdot (NH_2)COOH$. . . .	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$13{,}5 \cdot 10^8$	$13{,}3 \cdot 10^{-12}$	1110
$C_6H_4 \cdot (NH_2)COOMe$ . . .	—	—	$43{,}6 \cdot 10^{-12}$	3600
$C_6H_4 \cdot (NH \cdot Me)COOH$ . .	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^8$	ca. $12 \cdot 10^{-12}$	1000
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2COOH$ . . .	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^8$	$19{,}4 \cdot 10^{-12}$	1600
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2 \cdot COOMe$ . .	—	—	$73 \cdot 10^{-12}$	6000
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2 \cdot COO$ . . .	$< 10^{-14}$	< 1	$34 \cdot 10^{-12}$	2800
$C_6H_4 \cdot NMe_3OH \cdot COOMe$. .	—	—	sehr grofs	sehr grofs

(Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 103—39. 18/8. [25/5.] Dundee. Chem. Lab. Univ. College.) MEUSSER.

James Walker, *Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. III. Methylierte Aminosäuren.* Vf. diskutiert die Resultate der beiden vorstehenden Arbeiten. Er geht dabei von dem Gleichgewicht in Lsgg. einfacher Basen aus, die sich ebenso wie Aminobasen u. ihre Alkylderivate verhalten, indem sie mit W. Hydrate bilden und dadurch Anlafs zur Entstehung von OH geben, z. B. nach:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH'_4 + OH'.$$

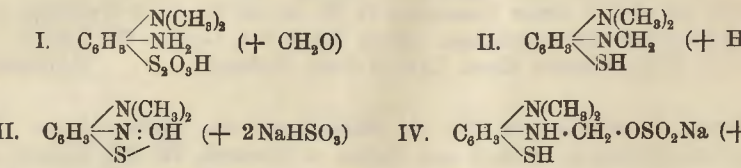
Gemäfs dieser Gleichung ist das Gleichgewicht in den Lsgg. eine Funktion der Hydratbildung u. der Dissociation. Von beiden wird auch k_b beeinflufst, während k_a nur mehr von der letzteren abhängt. Ebenso ist die Wrkg. der Substitution auf k_b abhängig von der dadurch bedingten Änderung der Hydratations- u. der Dissociationstendenz. Vf. stellt zunächst fest, dafs Substituenten, welche die *K.* einer S. vermehren, die einer Base verringern u. umgekehrt, und sucht an einzelnen Verbb. die Änderungen der Konstanten auf einen der beiden möglichen Einflüsse zurückzuführen. Bei den amphoteren Elektrolyten treten hierbei Schwierigkeiten auf, weil man es gleichzeitig mit S. und Base zu tun hat, und aufser der Möglichkeit der Dehydratation noch Ringbildung eintreten kann. Diese wird beide Werte (S. und Base) verringern. Als weiterer Faktor kommt noch die Stellung der Substituenten hinzu (stereochemischer Einflufs). Dies ist z. B. beim Vergleich der o- u. p-Aminosäure und ihrer Mono- u. Dimethylsubstituenten erkennbar. Die m-Derivate stehen den p-Verbb. näher. Von diesem Standpunkt bespricht Vf. noch andere Verbb., zieht z. B. auch Aminoessigsäure und Methylsubstituenten in die Diskussion und kommt dann zu den Estern, die er mit den SS. in Parallele stellt. Zuletzt erwähnt

der Vf. auch die von CUMMING beobachtete Selbstverseifung des Esters o-C_6H_4·(N·Me_3·OH)·COOMe, die ein Zeichen der starken basischen Eigenschaften ist, die bei der Wrkg. auf Methylacetat einer Ätznatronlsg. äquivalent ist. Die saure Rk. der Chloride und Jodide dieser Betainester in W. ist auf die durch Hydrolyse entstehende Mineralsäure zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 140 bis 149. 18/8. [31/5.] Dundee. Chem. Lab. of Univ. College.) MEUSSER.

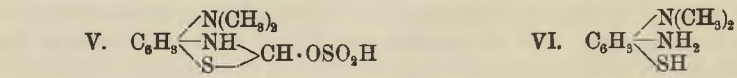
A. Babel, *Untersuchungen über die Bildungsweise des Methämoglobins.* Das *Methämoglobin* (DITTRICH, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **29**. 256) entsteht aus dem Oxyhämoglobin durch die Einw. der verschiedensten Stoffe. Um eine allgemeinere Beziehung zwischen der Wrkg. dieser chemischen Verbb. u. der Methämoglobinbildung aufzufinden, wurde für eine Reihe einfacher, analog konstituierter Körper von verschiedener Funktion wie Anilin, Phenol etc. die Anzahl g ermittelt, die in 20 ccm auf ca. 5 % verd., defibrinierten Schweineblutes bei ungefähr 20° innerhalb 3 Stdn. das typische, rote Band des Methämoglobinspektrums von gleicher Intensität hervorzurufen. Für die untersuchten Verbb. ergab sich folgende Reihe, die mit dem Körper stärkster Aktivität beginnt: 0,000 01 g: salzsaures o-Aminophenol; 0,0001—0,0005 g: salzsaures p-Aminophenol, Chinon, Pyrogallol; 0,001—0,004 g: salzsaures p-Phenylendiamin, Hydrochinon, salzsaures Benzidin, salzsaures o-Anisidin, salzsaures o-Phenylendiamin; 0,01—0,016 g: o-Nitranilin, salzsaures Anilin, p-Nitranilin, salzsaures Dimethylanilin, Sulfanilsäure; 0,02 g: salzsaures m-Phenylendiamin, m-Nitranilin; 0,1—0,2 g salzsaures Benzylamin, Na-Salz der Sulfanilsäure und der Anthranilsäure, Resorcin. — Acetanilid, Benzamid, Phenylharnstoff und Benzanilid gaben bei 30° keine Rk. — Phenol koagulierte in der für die Rk. erforderlichen Menge bei 20° den Blutfarbstoff; bei 30° gaben 0,04 g die Methämoglobinreaktion. — Benzol gab bei 20° keine Rk.; bei 30° genügte ein Tropfen hierfür; ebenso verhielten sich Naphtalin, Anthracen, Fluoren. — Die Stellung des Diphenylamins in der Reihe konnte infolge seiner geringen Löslichkeit nicht mit genügender Sicherheit ermittelt werden. — Acetanilid gab bei 40—45° erst nach längerer Einw. die Methämoglobinreaktion, während es im Organismus eine bedeutende Methämoglobinbildung veranlaſst. — Die Fähigkeit der untersuchten Verbb., Methämoglobin zu bilden, entspricht ihrem Verhalten bei anderen chemischen Rkk., indem die Veränderungen, welche ihr Molekül widerstandsfähiger machen u. seine Kombinationsfähigkeit vermindern, auch in gleichem Sinne auf die Methämoglobinbildung wirken. — Die Verwendung von wss. Oxyhämoglobinlsgg. an Stelle von Blutlsg. erwies sich als undurchführbar, da erstere sich sehr schnell unter Methämoglobinbildung zersetzen. — Verss. mit Rinder- u. Schafblut gaben unter Abänderung der Dosierung die entsprechenden Resultate wie die mit Schweineblut. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **22**. 146—62. [15/8.].) SCHMIDT.

Otto Schmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen.* Formaldehyd wirkt auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure (I.), den Ausgangskörper der Methylenblaufabrikation, unter B. von H_2SO_4 und einem (anscheinend trimolekularen) Polymeren des Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptans (II.). Offenbar ist aber die monomolekulare Form das erste Einwirkungsprod., denn behandelt man die Reaktionsflüssigkeit kurze Zeit nach Eintreten der Rk. mit HNO_2, so wird β-Dimethylaminobenzothiazol (III.) gebildet; die gleiche Verb. entsteht auch — u. ist durch diese B. ihrer Konstitution nach bestimmt — aus as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure beim Erhitzen mit Ameisensäure, nicht aber aus polymerem Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan

u. Oxydationsmitteln. Dagegen läſst sie sich aus dieser polymeren Verb. auf Umwegen gewinnen. Letztere gibt mit $NaHSO_3$ das Na-Salz der Trimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan-ω-sulfosäure (IV.), das durch Oxydationsmittel in β-Dimethyl-



aminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure (V.) übergeht; aus letzterer entsteht dann beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien β-Dimethylaminobenzothiazol. Bei der Verseifung der ω-Sulfosäure (V.) mit Alkali entsteht nebenbei durch Sprengung des Thiazolringes Dimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan (VI.). — Die Oxydation von



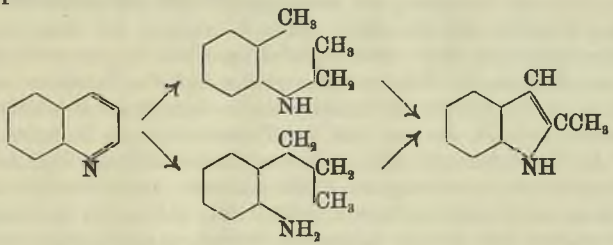
o-Methylenmonoaminomerkaptanen stellt eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen dar.

Experimenteller Teil. *as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* (I.). Durch mehrfaches Umkristallisieren des technischen Prod. aus W. erhält man hellgelbe bis hellgrüne Kristalle, F. 192° unter Zers. — *Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkapton* (II.); das monomolekulare ist eine unbeständige, amorphe Base, die sich rasch in die polymere, trimolekulare (?) Form umwandelt; diese bildet graugrüne, amorphe Flocken. Ihr ferrocyanwasserstoffsaures Salz, $C_{39}H_{54}\cdot O_5N_{18}S_3Fe_2 = [Fe(CN)_6H_4]_2[C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{(SH)N\cdot CH_2}]_3\cdot 5H_2O$, bildet einen schneeweiſsen Nd., wird durch SS. teilweise zerlegt und beim Erwärmen und Liegen unter Blausäureentwicklung zers. — Die monomolekulare Verb. gibt mit HNO_2 rote Nädelchen vom F. 128° und *β-Dimethylaminobenzothiazol*, $C_9H_{10}N_2S$ (III.); man löst 10 g Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 150 ccm W. u. 5 ccm NH_3 von 20%, fügt 150 ccm W., 10 ccm 40%ig. Formaldehyd u. 30 ccm HCl von 30% zu, läſst ½ Min. stehen, bis die hellgrüne Farbe der Lsg. in Hellrot umgeschlagen ist, u. gibt einige Stückchen Eis und 10 ccm einer 30%ig. $NaNO_2$-Lsg. zu. Farblose Blättchen (aus PAe. + Bzl.), F. 73½—74°, unzers. destillierbar, sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, zll. in sd. PAe., wl. in h. W., unl. in verd. Essigsäure und sehr verd. Mineralsäuren; die verd. HCl-Lsg. gibt beim Kochen mit einer Spur $FeCl_3$ eine grünblaue Färbung, die beim Abkühlen und auf Wasserzusatz himmelblau wird; zerfällt beim Liegen an der Luft in ein weiſses, höher schmelzendes Pulver. — *Trimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan-ω-sulfosäure, Na-Salz* (IV.); ll. in W., zers. sich beim Umkristallisieren aus W.; gibt, gelöst in verd. Essigsäure, mit 30%ig. $NaNO_2$-Lsg., *β-Dimethylaminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure* (V.), citronengelbe, beständige Blättchen oder Nädelchen, bei 300° noch nicht geschmolzen, spalten bei höherer Temperatur SO_2 u. H_2O ab, unl. in A. u. Ä., etwas l. in h. W. mit gelber Farbe, l. in starken Säuren und Basen zu farblosen Salzen; verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, das Imidwasserstoffatom hat sauren Charakter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2406—13. 21/7. [20/6.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Otto Schmidt, *Über die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden.* Bisher kennt man von den S-O-Säuren nur Verbb. der schwefligen S. und der Sulfoxylsäure mit Aldehyden. VANINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3251; C. **1902**.

II. 1174) hat bei der Einw. von Formaldeldehyd u. Säuren auf $Na_2S_2O_3$-Lsgg. die B. eines Natriumoxymethylenthiosulfats, $Na \cdot O > S < \overset{O}{\underset{S \cdot CH_2OH}{}}$, intermediär angenommen. Vf. hat jetzt den Nachweis der Existenz der *Formaldehydthioschwefelsäure* erbracht, indem er ein Salz derselben mit dem *polymeren Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan* — die freie S. ist nur in saurer Lsg. beständig — (vergl. vorstehendes Ref.) darstellte und charakterisierte. Zur Darst. dieses Salzes $(C_{10}H_{16}O_4N_2S_3)_3 = \left[CH_2 < \begin{matrix} OH \\ S_2O_3H \end{matrix} \quad C_6H_3 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N : CH_2 \\ SH \end{matrix}\right]_3$ löst man 20 g Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 20 ccm NH_3 von 20% u. 300 ccm W., füllt auf 500 ccm auf und fügt eine Lsg. von 25 g Thiosulfat in 100 ccm W., 40 ccm 30%ig. Formaldehyd, sowie 50 ccm 30%ig. HCl zu; es entsteht auch aus Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan, gelöst in verd. Säuren, und einer mit Formaldehyd versetzten, angesäuerten Thiosulfatlsg. Glänzend weifse, meist etwas gefärbte, rhombische Blättchen. F. ca. 122° unter Zers.; zerfällt beim Umkristallisieren aus h. W. teilweise unter B. von H_2S; fast unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; wird durch k. verd. Alkalien in Formaldehyd und Thioschwefelsäure und in die freie Anhydrobase zerlegt (Überführbarkeit der letzteren in β-Dimethylaminobenzothiazol); scheidet mit Säuren, besonders beim Kochen, Trithioformaldehyd ab unter B. von H_2SO_4; gibt mit $NaHSO_3$ β-Dimethylaminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure. Die Thioschwefelsäure ist auch bei Anwesenheit anderer wasserlöslicher Aldehyde beständig, mit denen sie offenbar in derselben Weise Verbb. bildet wie mit Formaldehyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2413—19. 21/7. [20/6.*] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

M. Padoa u. **A. Carughi**, *Über die Umwandlung von Chinolin in Methylketol.* Bei der Überleitung von Chinolindämpfen mit H über reduziertes Nickel bei 260 bis 280° in der früher (CARRASCO u. PADOA, S. 683) beschriebenen Weise wurde als Rk.-Prod. *Methylketol*, F. 58—59°, identifiziert durch sein *Pikrat*, $C_9H_9NC_6H_3O_7N_3$, erhalten. Daneben entstanden durch Spaltung des Ringes geringe Mengen von *Methyl-o-toluidin*, identifiziert durch sein *Pikrat*, $C_8H_{11}NC_6H_3O_7N_3$, und *Toluidin*. Die B. des Methylketols ist vielleicht in der Weise zu erklären, dafs eine Doppelbindung des Chinolinkerns sich löst unter B. von *Äthyl-o-toluidin* oder *Propylanilin*, aus welchen Verbb. sich dann unter neuem Ringschlufs Methylketol ergeben würde, entsprechend dem Schema:



Die B. von Methylketol aus Chinolin stellt einen der bisher nur selten beobachteten Fälle des Überganges von einem heterocyklischen Sechsring in einen Fünfring dar. Weitere Unterss. sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 113—18. 15/7. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Franz Faltis, *Über die Gruppe der Opiumalkaloide und die Konstitution des Berberins und Morphins.* Vf. diskutiert die Abstammung der Alkaloide Papaverin,

Narkotin, Berberin, Corydalin, Morphin, Codeïn, Thebain, aufserdem Protopin, Glaucin, Chelidonin von einer gemeinsamen Stammsubstanz und gelangt dabei für Berberin und Morphin zu anderen Formeln als den von PERKIN, bezw. PSCHORR und FREUND aufgestellten. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Pharm. Post **39**. 497—99. 5/8. 509—11. 12/5.) BLOCH.

E. Grandmougin u. **E. Walder**, *Zur Kenntnis des Methylengrüns.* Zur Darst. von Methylengrün erwärmt man auf dem Wasserbad 32 g Methylenblau in 150 g 40%ig. Essigsäure mit 14,3 g 40%ig. HNO_3, verd. mit W. und fügt NaCl und $ZnCl_2$-Lsg. zu; das entstehende *Chlorzinkdoppelsalz*, $(C_{16}H_{17}O_2N_4SCl)_2ZnCl_2$, bildet ein dunkelbraunviolettes Pulver. — *Jodhydrat* des Methylengrüns, $C_{16}H_{17}O_2N_4SCl$, aus dem Chlorzinkdoppelsalz und HJ, violett durchscheinende Nadeln (aus W.) mit $1H_2O$, wl. in k. W. — Zur Prüfung von Methylengrün auf einen Gehalt an Methylenblau gibt man zur wss. Lsg. NH_3, wodurch Methylenblaulsgg. auch bei längerem Stehen nur wenig entfärbt werden, während Methylengrün sich unter B. eines feinen, braunen Nd. langsam entfärbt. NaOH entfärbt rasch unter B. eines braunen, in Ä. rot l. Nd. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 285—86. 1/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Über Vorkommen und Nachweis des Cyanogens in Java-, Birma- und Haricotbohnen.* Zur Erkennung des Cyanogens benutzt man die SCHÖNBEINsche Rk. auf HCN, welche durch Einw. eines Enzyms auf das Glucosid frei gemacht wird. Es empfiehlt sich, das Rk.-Papier, das durch nacheinander folgendes Eintauchen in Guajaktintur u. Kupfersulfatlsg. hergestellt wird, jedesmal frisch zu bereiten, da es sich schon beim Trocknen bläulich färbt, woraus Irrtümer entstehen können. Quantitative Unterss. ergaben, dafs zwischen der Farbe der Bohnen und dem Gehalt an Cyanogen kein Zusammenhang besteht, und dafs die Kerne ca. zehnmal soviel Cyanogen als die Hülsen enthalten. Beim Kochen wird ein grofser Teil des Glucosids u. das ganze Enzym zers., so dafs beim Stehenlassen dann keine HCN-Entw. mehr beobachtet werden kann. (The Analyst **31**. 249—52. 1/8. [2/5.*].) FRANZ.

G. Köck, *Über die Bedeutung des Formaldehyds als Pflanzenschutzmittel, speziell über den Wert desselben als Beizmittel.* Nach Erörterung der bisherigen Unterss. über den Formaldehyd als Beiz- und Desinfektionsmittel berichtet Vf. über eigene Verss., die den Einflufs des Konzentrationsgrades und der Beizdauer auf die Keimungsenergie und die Keimkraft der Samen der Getreidearten aufklären sollten. Zusammenfassend hebt Vf. hervor, dafs der Formaldehyd als Beizmittel gegen die Krankheiten des Getreides und anderer Kulturpflanzen und als Desinfektionsmittel für Gewächshäuser eine hervorragende Stelle einnimmt, dafs seine Wirksamkeit als Bodendesinfiziens noch nicht genügend geklärt ist, dafs er als Spritzmittel gegen pflanzliche Parasiten nur geringe Bedeutung besitzt u. zur Bekämpfung tierischer Parasiten kaum in Betracht kommt. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9**. 811—43. August. Wien. Landw. bakteriol. u. Pflanzenschutzstation.) MACH.

Max Lissauer, *Über den Bakteriengehalt menschlicher und tierischer Fäces.* Der trockne Kot gesunder Erwachsener — nach dem von STRASSBURGER (Z. f. klin. Med. **46**) angegebenen Verf. bestimmt — besteht bei gemischter Kost aus rd. 9% trockner Bakterienmasse; eine wesentliche Änderung dieser Zahl ist weder bei

rein vegetabilischer, noch bei rein animalischer Kost zu konstatieren. Ebensowenig zeigt sich eine Änderung in der Anzahl der Kotbakterien bei Hunden, die einerseits mit Fleisch, andererseits mit Kartoffeln und Brot gefüttert wurden. Von Herbivoren hat die Kuh mittleren Bakteriengehalt des Kotes, Kaninchen dagegen sehr wenig; als Grund hierfür ist die aufserordentliche Trockenheit des Kaninchenkotes anzusehen. (Arch. f. Hyg. **58**. 136—48. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

Th. Bokorny, *Zur physiologischen Wirkung des Acidols und der freien Säuren.* Das *Acidol, salzsaures Betain*, „wohlschmeckender Ersatz für HCl in fester Form", ist bei 0,05% noch giftig für Hefe, dagegen HCl bei 0,01%. Das Acidol wird nach Annahme des Vfs. bei seinem Eindringen in die Hefezelle unter Freiwerden von HCl gespalten. Von freien SS. wirken 0,02% H_2SO_4 — in 24 Stdn. — tödlich auf Algen und Infusorien, von Äpfelsäure und Weinsäure 0,05%. H_3PO_4 ist für Hefe weit weniger giftig als HCl; H_2SO_4 tötet Hefe noch bei 0,1%, nicht aber bei 0,01%. (Chem.-Ztg. **30**. 800—1. 18/8.) PROSKAUER.

Vagedes, *Paratyphusbacillen bei einer Mehlspeisenvergiftung.* Vf. schildert eine 7 Krankheitsfälle umfassende Vergiftung, die nach dem Genufs einer Griesspeise eingetreten war. Als Ursache wurden Paratyphusbacillen der Gruppe B (TRAUTMANN) erkannt. Wahrscheinlich waren die Keime in der Milch enthalten, die zur Bereitung der Speise verwendet war, es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, dafs sie mit den benutzten Enteneiern in die Speise gelangt waren. (Klin. Jahrb. **14**. 517—30. Berlin. Bakt. Unters.-Stat. Garnisonlazarett II.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kuhtz, *Die Vergärung des Traubenzuckers unter Entwicklung von Gasen durch Bacterium coli ist an die lebende Zelle gebunden, da Bacterium coli im Gegensatz zu Hefe zur Gärung unbedingt Stickstoffnahrung nötig hat.* Zu den Verss. wurden Gärungskölbchen konstruiert, in denen sich die Menge des gebildeten Gases messen liefs; sie sind ganz aus Glas und leicht sterilisierbar. Das Kölbchen wird mit der zu untersuchenden Gärfl. und ca. 3 Glasperlen gefüllt, sterilisiert und geimpft. Das entwickelte Gas sammelt sich zunächst im eiförmigen Teile an und wird durch sanftes Neigen in den kapillaren Teil gebracht. Die Kapillare, 2—3 mm im Lichten, wird vor dem Anschmelzen durch Auswägen mit Hg geeicht. Um auch das gel. Gas möglichst zu entbinden, schüttelt man kräftig; durch die Reibung der Glasperlen an den Wänden wird alsdann die Übersättigung aufgehoben. — Das Bacterium coli vergärt chemisch reinen Traubenzucker, der mit den nötigen Nährsalzen versetzt war, wenn man diese Lsg. nur mit einer Ose Bact. coli impft. Wird aber die ganze Kultur einer grofsen Agarplatte statt der einen Öse eingesät, so erfolgte keine Gärung. Die Erklärung dieses Verhaltens erfolgt daraus, dafs der im Handel als „chemisch rein" bezeichnete Traubenzucker noch Spuren von N enthält. Bei der kleinen Aussaat von einer Öse entfällt auf jedes Bakterium noch genügend N, wogegen bei der um sehr viel gröfseren Aussaat von einer Agarplatte dies nicht mehr der Fall ist. Die zur Gärung gerade noch nötige N-Menge ist äufserst gering, und die Empfindlichkeit des Bact. coli gegen N sehr grofs. Die Menge des entwickelten Gases ist von der Form, in welcher der N gebunden ist, abhängig. Nach den Beobachtungen scheint es aussichtslos, ein Gärungsenzym in analoger Weise wie bei Hefe aus Bact. coli zu gewinnen. (Arch. f. Hyg. **58**. 125—35. Darmstadt. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

P. Regensburger, *Vergleichende Untersuchungen an drei obergärigen Arten von Bierhefe.* (Z. f. ges. Brauw. **29**. 430—33. 27/7. 440—42. 3/8. — C. **1906**. II. 621.) PROSKAUER.

Alexander G. R. Foulerton u. Alexander M. Kellas, *Über die Einwirkung elektrischer Entladungen von hohem Potential und schneller Wiederholung auf Bakterien.* Wenn im W. aufgeschwemmte Bakterien in einer Atmosphäre von gewöhnlicher Luft der Wirkung elektrischer Entladungen hohen Potentials bei schneller Wiederholung ausgesetzt werden, so bilden sich so reichliche Mengen von N_2O_3 und N_2O_5, dafs die Bakterien schnell abgetötet werden, zumal wenn die Temperatur der Fl. erhöht wird. Die unter gewissen Bedingungen stattfindende B. von Ozon und H_2O_2 beschleunigt die keimtötende Kraft der N_2O_3 u. N_2O_5. Findet die Einw. der Entladungen in einer Atmosphäre von reinem H statt, so kann eine B. von H_2O_2 aus etwa vorhandenem Wasserdampf u. damit zugleich Keimvernichtung eintreten. In reiner CO_2- oder CO-Atm. hängt die Vernichtung ebenfalls von der Menge des gebildeten H_2O_2, in einer N-Atmosphäre von der Entstehung von N_2O_3 und N_2O_5 ab. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 60—87. 23/7. [30/3.] Lab. d. Middlesex Hosp.) PROSKAUER.

Charles Thom, *Pilze bei der Käsereifung: Camembert u. Roquefort.* Vf. untersuchte die Rolle, welche Schimmelpilze auf den Reifungsvorgang vorstehender Käsearten ausüben. Insbesondere werden die morphologischen Eigenschaften, sowie chemischen Wirkungen von *Penicillium camemberti und roqueforti*, sowie von *Oidium lactes* auf die Bestandteile der Käsemasse einer eingehenden Besprechung unterworfen. (U. S. Depart. of Agric. Bur. of anim. Industry Nr. 82. 1—39. 23/7. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Siegfeld, *Über die Untersuchung von Ziegenkolostrum.* Bei einer jungen Ziege hatte nur das Gemelk des ersten Tages deutlichen Kolostrumcharakter durch sehr hohen Fettgehalt und viel Eiweifs, wovon nur weniger als die Hälfte Kasein war. An den beiden folgenden Tagen war die Zus. schon nahezu normal, nur betrug das Kasein erst die Hälfte des Gesamtproteins. Das Fett unterschied sich nur durch eine sehr hohe POLENSKEsche Zahl vom normalen Milchfett. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 360—63. 1/8. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) FRANZ.

F. Reiß, *Über Butterpulver.* Der Vf. hat 2 Butterpulver des Marktes untersucht. Sie erwiesen sich als doppeltkohlensaures Natrium u. waren völlig wertlos. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 368—70. 1/8. Berlin.) FRANZ.

Adalbert Segin, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Gänseeies.* 5 Gänseeier hatten das Durchschnittsgewicht 158,9 g bei einem Einhalt von 140,9 g, der sich aus 56,0 g Dotter und 84,9 g Eiweifs zusammensetzt. Die Dotteranalyse ergab folgende Werte: 33,06% Ätherextrakt (Fett), 16,72% Stickstoffsubstanz, 1,235% Gesamtphosphorsäure, 0,787% Lecithinphosphorsäure. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 165—67. 1/8. Chemnitz. Städt. chem. Unters.-Amt.) FRANZ.

R. O. Neumann, *Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genufsmittel. Experimentelle Versuche am Menschen.* Die Arbeit zerfällt in 2 Teile: 1. Verss. über den Einflufs der Menge, des Fettgehaltes, des Schalengehaltes des Kakaos und der mit demselben eingeführten Nahrung auf die Resorption u. Assimilation desselben, und 2. Verss. mit verschiedenen Kakaohandelssorten. Zur experimentellen Unters.

über die Bewertung des Kakaos wurden 2 Versuchsreihen angestellt (Stoffwechselselbstversuche), deren jede 43 Tage in Anspruch nahm. Die 1. Reihe zerfiel in 9 Perioden, in denen Kakao derselben Herkunft mit 34,2 % und 15,2 % Fettgehalt geprüft wurde, und zwar grofse Dosen von 100 g u. mittlere von 35 g. Andererseits wurde untersucht ein schalenreicher Kakao von 16,8 % Fett u. endlich Kakao unter Zugabe verschiedener Nahrung. Die Unters. erstreckte sich auf die Ermittlung der N- u. Fettausnutzung der kakaoreichen Nahrung, auf den N-Umsatz im Harn, die Wrkg. des Theobromins, die kotbildenden Substanzen u. das Körpergewicht. — Die 2. Versuchsreihe zerfiel in 11 Perioden, in denen 7 verschiedene Handelssorten geprüft wurden; aufserdem wurden Adler- u. Monarchkakao in grofsen Dosen ohne Nahrung untersucht und ebenso gröfsere Mengen von Kakaoöl. Die Unters. erstreckte sich auf die oben erwähnten Dinge. Daneben wurden Unterss. über die Temperatur des trinkfertigen Kakaos, über die Suspensionsfähigkeit des Pulvers bei verschiedenen Temperaturen und über die Korngröfse der einzelnen Kakaosorten angestellt.

Bei der Ausnutzung des Kakaos spielt zunächst der Umstand die gröfste Rolle, ob er allein oder in Gemeinschaft mit anderen Stoffen genossen wird. Bei alleinigem Genufs erreicht die *Ausnutzbarkeit des Kakaoeiweifses* das Minimum: 45 %. Der Kakao setzt die Gesamtausnutzbarkeit der Nahrung herab, wobei es auf die Menge des mitgenossenen Kakaos ankommt. Während die N-Ausnutzung der Nahrung allein 82,5 % betrug, wurde sie bei Mitgenufs von 35 g Kakao auf durchschnittlich 75 % u. von 100 g Kakao auf 56 % herabgesetzt. Der Verlust wird durch die bedeutende Kotbildung, die der Kakao veranlafst, verursacht; der ausgeführte Kot-N stieg und fiel mit der Menge des Trockenkotes. — Eine weitere wichtige Rolle spielt der Fettgehalt des Kakaos; je mehr Fett dem Kakao abgeprefst wird, desto mehr sinkt die Eiweifsausnutzung. — Auch ein erhöhter Schalengehalt wirkt ungünstig auf die N-Ausscheidung; einen Einflufs übt ferner eine verschiedene, zusammengesetzte Nahrung, mit der der Kakao genossen wird, wobei der Unterschied wohl nicht so sehr auf Rechnung des Kakaos, als auf die verschiedene Resorbierbarkeit des Fleisch- und Milcheiweifses zu setzen ist. — Das Kakaoeiweifs ist im Stande, einen Teil des Nahrungseiweifses zu ersetzen; so z. B. können 100 g Kakao eine Minusbilanz von —2,27 g N ausgleichen. — Mit der Steigerung des Kot-N geht stets bei Einnahme von Kakao eine Verminderung des Harnstoffs einher.

Die *Ausnutzung des Fettes im Kakao* unterliegt ähnlichen Schwankungen, wie diejenige des Eiweifses. Es kommt zunächst darauf an, ob das Kakaoöl in ausgeprefstem Zustande zur Verwendung kommt, oder im Kakao selbst; im ersten Falle wird es genau so verwertet (zu 94,7 %), wie das Fett der Normalnahrung, im letzteren ist die Ausnutzung geringer. Fettreiche Kakaos heben die Ausnutzung der Gesamtnahrung. — Der Gehalt an *Theobromin* veranlafst bei grofsen Gaben vorübergehende Störungen des Allgemeinbefindens, in den üblichen kleineren täglichen Dosen von 20—30 g erzeugt es eine angenehm anregende Wirkung. Eine diuretische Wrkg. konnte bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht oder nur kaum konstatiert werden.

Die Prüfung der *Korngröfse* ergab, dafs Reichardts Pfennigkakao mit 12,4 % Fett und Reichardts Monarchkakao mit 13,5 % Fett am feinsten pulverisiert waren; Reichardts 3 Männerkakao mit 24,3 %, Suchards Kakao mit 33 %, Van Houtens Kakao mit 30,8 %, Stollwercks Adlerkakao mit 34,2 %, Hartwig & Vogels Kakao Vero mit 27,6 % Fett zeigten gröfsere Bestandteile. — Gerade die fettärmsten Reichardtschen Marken („Pfennig“ und „Monarch“) besafsen die geringste *Suspensionsfähigkeit*, während alle übrigen, mehr Fett enthaltenden, mit Ausnahme des „3 Männerkakaos“, sehr lange sich in homogener Verteilung erhielten. Der höhere Fettgehalt übte auch hier seine günstige Wirkung aus.

„Monarch-“ und „Pfennigkakao“ wurden ungewürzt angetroffen, alle übrigen waren gewürzte Kakaos. Normen über den Geschmack aufzustellen, dürfte nicht angehen, weil die Geschmacksempfindungen zu individuelle sind. Jedoch scheinen die ungewürzten Kakaos unserer üblichen — anerzogenen — Geschmacksrichtung weniger zu entsprechen. Die sog. Bekömmlichkeit liefs nichts zu wünschen übrig. Sowohl kleine, wie sehr grofse Dosen, fettreiche und fettarme Präparate, ohne und mit Nahrung hatten in der sehr langen Zeit von 86 Tagen keine Verdauungsstörungen herbeigeführt. Verstopfung oder Diarrhöen wurden nicht beobachtet.

Da alle Resultate der Unters. dafür sprechen, dafs Kakaos mit hohem Fettgehalt den stark abgeprefsten vorzuziehen sind, so würde bei einer event. gesetzlichen Regelung der Mindestgehalt an Fett, z. B. ein Gehalt von 30%, als allen Anforderungen entsprechend in Vorschlag zu bringen sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 101—13. 15/7.; Arch. f. Hyg. **58**. 1—124. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

R. Thamm, *Beiträge zur Kenntnis der Gewürze. II. Piment, Nelken und Cardamom.* Der Vf. setzt seine Unterss. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 129; C. **1906**. I. 1040) über die Zus. von Aschen der Gewürze fort. Obwohl Regelmäfsigkeiten in der Zus. von Gewürzaschen vorhanden sind, unterliegen die Werte einer Art grofsen Schwankungen, während sie sich von denen anderer Gewürze nur wenig unterscheiden. So mufs es zweifelhaft bleiben, ob die Aschenunters. die Prüfung und Beurteilung von Gewürzen unterstützen kann. — Bei der Best. der Aschenalkalität ist darauf zu achten, dafs das Mangan, das in der Asche der Gewürze als Mn_3O_4 enthalten ist, verschiedene Mengen S. verbraucht, je nachdem mit HCl oder H_2SO_4 gearbeitet wird. Um übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, schlägt der Vf. vor, die Asche in einer Platinschale mit einem reichlichen Überschufs von $^1/_4$-n. H_2SO_4 5 Min. lang zu kochen u. dann die unverbrauchte S. zurückzutitrieren. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 168—72. 1/8. Chemnitz. Städt. chem. Unters.-Amt.)

FRANZ.

Mineralogische und geologische Chemie.

Clifford Richardson, *Die nordamerikanischen Erdöle. Ein Vergleich der alten und neuen Ölfelder.* Die Beschreibung der verschiedenen nordamerikanischen Ölvorkommnisse nach ihrem geologischen Auftreten und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt, dafs die alten appalachischen Paraffinöle wegen des Freiseins von S den gröfsten Wert haben. Dieselben werden noch für lange Jahre an erster Stelle bleiben, obgleich die Ergiebigkeit der sie liefernden Quellen nachgelassen hat, und ihr Quantum nicht mehr einen so hohen Bruchteil der Gesamtproduktion ausmacht wie früher. Die schwefelführenden Öle des nordwestlichen Ohio u. Kanadas, die bis nach Indiana hinein sich erstrecken, waren der geringeren Leuchtkraft wegen weniger wertvoll, doch sind sie durch den Destillationsprozefs mit Kupferoxyd sehr verbessert worden und waren 1904 mit 21% an der Gesamtproduktion beteiligt. Kalifornien lieferte 1899 5% des amerikanischen Öls, hat aber seitdem seinen Anteil verfünffacht. Sein Öl ist für sich allein nicht von genügender Leuchtkraft, Paraffinstoffe fehlen. Die jüngst entdeckten Felder in Kansas und Texas besitzen sehr verschiedenen Charakter. Obgleich ihr Öl überall asphaltisch ist, ist vielorts Paraffin genug vorhanden, dafs seine Wertschätzung steigen dürfte, die Vorkommnisse nahe der Golfküste werden wahrscheinlich nur für Heizungszwecke und als Gasöle Verwendung finden, da ihr Asphaltgehalt zu hoch ist. Öle vom russischen Typus, also aus überwiegenden monocyklischen Polymethylenen

und Naphtenen bestehend, sind in Nordamerika nirgends angetroffen worden. (Journ. Franklin Inst. **162**. 57—72. 81—128. [15/3.] Long Island City. New-York.)

ETZOLD.

C. Engler, *Zur Frage der Entstehung des Erdöles.* Gegen WALDENS Betrachtungen (S. 154) lassen sich einige Einwendungen erheben. 1. Die von ihm herangezogenen Fossilien und die Kohlehydrate sind jedenfalls nicht diejenigen Materialien, aus denen sich das Erdöl gebildet hat. Eher kommen schon Harze und äth. Öle, die ebensowohl rechts- oder linksdrehend sind, in Betracht. — 2. In erster Linie ist zu denken an Fette, Fettöle und Wachse; unter ihnen findet man rechts-, linksdrehende und inaktive Stoffe. Bei Vfs. Unterss. zeigten (l = 200 mm Saccharimetergrade) 5 %ige Lsgg. in Chlf. von *Carnaubawachs* +0,1°, *gelbem Bienenwachs* +0,15°, *Japanwachs* (10 %ig. in Chlf.) und *gebleichtes Montanwachs* (1,5 %ig. in Chlf., besser in Pikolin) aus Braunkohle keine merkliche Drehung, ebenso sechs Sorten *Erdwachs* (*Ozokerit*). Es kann keineswegs schon geschlossen werden, dafs die tierischen Fettstoffe vorwiegend linksdrehend oder optisch-aktiv seien. — 3. Von den für die Petroleumbildung tatsächlich in Betracht kommenden Fettresten ist vielleicht noch von keinem die optische Aktivität ermittelt worden. (Den *Ozokerit* hält Vf. nicht für ein Übergangsglied von Fett zu Petroleum, sondern für einen Rest des letzteren. Ozokeritähnliche Massen kann man aus vielen rohen Erdölen erhalten, wenn man die Öle ohne Erhitzung oder doch ohne starkes Erhitzen von den erstarrenden Rückständen entfernt. Sie bilden erst bei der Dest. Paraffin.) — 4. Die ursprünglichen Fette oder Wachse können aber auch mehr oder weniger neutrale Mischungen rechts- und linksdrehender Modifikationen gewesen sein, und beim Übergang in Petroleum kann durch die spezifische bakterielle Tätigkeit eine teilweise Aufzehrung der linksdrehenden Modifikationen stattgefunden haben, oder es können auch beim Abbau einer grofsen im ganzen selbst linksdrehenden Molekel vorwiegend die rechtsdrehenden Spaltstücke übrig geblieben sein. Auch ist noch nicht festgestellt, ob das Erdöl nur rechtsdrehende Komponenten oder ein Gemisch von rechts- und linksdrehenden enthält, in denen erstere überwiegen. — 5. Eine Schlufsfolgerung aus der optischen Aktivität des Erdöles auf die Natur seiner Muttersubstanz erscheint nur unter der Voraussetzung berechtigt, dafs der Abbauprozefs von letzterer zu ersterem ein so gelinder und mit überaus geringer Geschwindigkeit verlaufender ist, dafs für einzelne Teile des Erdöles die volle oder zum mindesten die nahezu volle Aktivität der Muttersubstanz erhalten bleibt. Die bis jetzt beobachteten, fast durchweg nur geringen Drehungsvermögen der pflanzlichen und tierischen Fettstoffe erklären nicht entfernt die teilweise sehr hohen Aktivitäten bei einzelnen hohen Fraktionen des Erdöles. Man erhält nach **Kintzi** erheblich höhere Drehungswerte, wenn man die höheren Fraktionen im Vakuum abdestilliert. Es ergab z. B. ein Erdöl von Bibi-Eybat: bei 13—15 mm Fraktion 208,0—230,5° +7,3°, von 230,5—278° +17,0°, von 278—328° +14,6° (l = 200 mm Saccharimetergrade). Vf. diskutiert dann die Frage, ob es sich bei diesen hohen Drehungswerten lediglich um Abbaureste pflanzlicher oder tierischer Fette handelt, und ob nicht auch an die Möglichkeit einer von selbst verlaufenen Synthese dieser hochaktiven Bestandteile des Erdöles zu denken sei. — Unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs in sämtlichen untersuchten Roherdölen N-haltige Basen vom allgemeinen Charakter der Pyridine und verwandter Stoffe mit Sicherheit nachgewiesen wurden, stellt Vf. den chemischen Vorgang der Erdölbildung in folgenden Thesen zusammen:

1. Das Petroleum ist aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. — 2. Die Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen äufseren Bedingungen des Druckes, der Tempe-

ratur und in sehr verschieden langen Zeitperioden vollzogen und war demgemäfs je nach Umständen ein rasch oder langsam verlaufender Prozefs. — 3/4. Die Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdölsorten ist in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und nicht durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung. — 5. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette, Glyceride handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wasserwirkung und also der Ausscheidung freier Fettsäuren (Fettstoffe fossiler Knochen bestehen aus freien SS.). — 6. Die Möglichkeit der B. weiterer Abbauzwischenprodd. ist zuzugeben. — 7. Der endgültige Übergang der Fettstoffe, Wachse etc., bezw. ihrer mehr oder weniger abgebauten Übergangsformen in Erdöl vollzog sich aber in 2 Stadien: 1. In einer gewaltsamen Zers. derselben, etwa nach Analogie der Druckdest. in Spaltstücke (man kann Fette und Fettsäuren auch durch blofses Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ohne Dest. in „künstliches Erdöl" umwandeln). 2. In einem darauf ganz allmählich im Lauf von Jahrtausenden vor sich gehenden Wiederaufbau komplexerer Molekeln aus Spaltstücken der ersten Zers. In der Hauptsache sind es wohl Lebewesen des Meerwassers (mit Einschlufs der brackischen Küstenwasser) gewesen, aus deren Fettresten sich das Erdöl gebildet hat. (Chem.-Ztg. **30**. 711 bis 714. 21/7.) BLOCH.

J. Marcusson, *Zur Entstehung des Erdöles.* Wollfett dürfte für die Entstehung des Erdöles kaum in Betracht kommen. Vf. glaubt entgegen WALDENs Annahme (S. 154) mit ENGLER und KRÄMER, das Erdöl sei aus Fetten tierischer oder pflanzlicher Herkunft entstanden, und die optische Aktivität sei auf Cholesterinzersetzungsprodd. zurückzuführen. Das linksdrehende Cholesterin kann unter Bedingungen, wie sie bei Entstehung des Erdöles gegeben waren, leicht in rechtsdrehende Stoffe übergehen (vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 1; C. **1905**. I. 400). Auch die linksdrehenden Proteïne, die nach NEUBERG rechtsdrehende Spaltungsprodd. liefern können, kommen in Betracht. Die von WALDEN als Argument für ENGLERs Theorie geforderte Gewinnung aktiver Naphta aus Fetten ist bis zu einem gewissen Grad schon erfüllt und wird vom Vf. weiter verfolgt. Ausführlicheres über die Auffassung und Verss. des Vfs. siehe im Original und an oben angegebener Stelle. (Chem.-Ztg. **30**. 788—89. 15/8.) BLOCH.

Georg Gehlhoff, *Über die Radioaktivität und Emanation einiger Quellensedimente.* Vf. gibt den Potentialabfall an, den 125 g der Sedimente in einer Stunde in dem ELSTER und GEITELschen Zerstreuungsapp. bewirken (wirksamstes Uranpecherz von Joachimsthal ca. 13000). Am stärksten erweisen sich die Sedimente von 2 Kreuznacher Soolquellen (Kalk-, Schwer- und Flufsspat): ca. 4400. Sedimente aus dem Mutterlaugenreservoir von Münster a. Stein ergeben einen Abfall von 740 V. Die übrigen Quellsedimente (Traben-Trarbach, Assmannshausen, Aachen, Reichenhall, Wiesenbad, Salzschlirf, Kissingen, Landeck i. Schl.) sind erheblich schwächer. Die Kreuznacher Sedimente liefern in 6 Stunden deutliche Photographien von Stanniolstreifen durch eine doppelte Papierlage hindurch.

Die Art der Emanation wird ebenfalls in der üblichen Weise bestimmt (Abklingkurve der auf einem negativ geladenen Pb-Draht induzierten Aktivität). Die Kreuznacher Sedimente enthalten Th neben viel Ra; die Salzschlirfer sind arm an Th, die Aachener und Assmannshäuser ganz frei davon; die Landecker geben eine bisher unerklärbare Kurve, die anfangs unter, dann über der Ra-Kurve verläuft. (Physikalische Ztschr. **7**. 590—93. 1/9. Mai. Potsdam-Aschaffenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Hauser, *Die Radioaktivität des Teplitz-Schönauer Thermalwassers.* Vf.

untersucht ein Jahr lang das Thermalwasser (Urquelle) nach MACHE-MEYER und gibt die Resultate in Volt Zerstreuung pro Liter und Viertelstunde an. Die Zahlen schwanken um 108 herum (90—122). Eine Regelmäfsigkeit, etwa eine Abhängigkeit vom Barometerstand, ist nicht zu finden. Die Quellentemperatur ist konstant 45,7 bis 45,9°.

Das Teplitzer Trinkwasser ist erheblich radioaktiv (59 in obiger Zählung). Es wird dem vom Erzgebirge kommenden Grundwasserstrom entnommen, der durch Bodenschichten mit hohem Emanationsgehalt fliefst. (Physikalische Ztschr. **7**. 593 bis 594. 1/9. [1/7.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Napoleone Passerini, *Beschreibung eines Calcimeters.* Dasselbe (Fig. 47) besteht aus einem Trichter *a* mit einem Hahn *b*, der in ein Rohr *d* von gröfserem Durchmesser reicht, das auf 2 Vorsprüngen *ee* ein bewegliches Röhrchen *c* trägt, in dem die zu prüfende Erde oder das Carbonat sich befindet. Das Rohr *d* ist oben mit dem Kautschukpfropfen *f* geschlossen u. mittels des Hahnes *g* mit der graduierten Röhre *h* verbunden. Die Arbeitsweise mit diesem neuen Calcimeter ist sehr einfach. Man mufs dafür sorgen, dafs die zu prüfende Substanz sich möglichst am Boden des Röhrchens *c* befindet. Dieses Instrument hat sich im Gebrauch des Laboratoriums gut bewährt. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 28—32. Scandicci. Agrikultur-chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

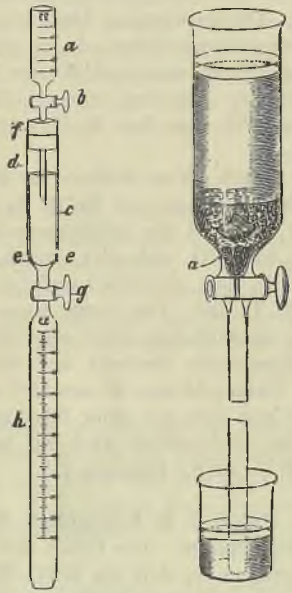


Fig. 47. Fig. 48.

G. Bruhns, *Über die Kohlensäurebestimmung in Wässern.* Entgegen der bisherigen Annahme weist Vf. nach, dafs Bariumcarbonat alkal. reagiert und von verd. Oxalsäure angegriffen wird, dafs also eine Best. der CO_2 im W. durch Ausfällung mit Barytwasser und Ermittlung der nicht umgesetzten Menge durch $^1/_{10}$-n. Oxalsäure nicht möglich ist. Er empfiehlt daher, die Fl. unter Ausschlufs von Luft von dem Niederschlag abzufiltrieren, und benutzt als Luftabschlufsmittel Bzn. Eine sogenannte Trichterröhre (Fig. 48), deren über dem Glashahn befindliches 100 bis 300 ccm fassendes Gefäfs cylindrisch gestaltet ist, wird durch etwas bei *a* eingestopfte Glaswolle oder Watte u. dgl., über welche man etwas Papierbrei gibt, zu einem Filter hergerichtet. In das Gefäfs gibt man das abgemessene W., darauf Bzn. in einer Höhe von 3—5 mm und läfst aus einer Pipette, deren Spitze man unter die Benzinschicht hält, Kalk- oder Barytwasser dazu fliefsen. Nach vorsichtigem Umrühren mit einem langen Glasstabe läfst man bis zur Klärung der Fl. ruhig stehen und kann jetzt filtrieren. Das Filtrat fängt man ebenfalls unter einer 3—5 mm hohen Schicht Bzn. auf und titriert es in mehreren Portionen. — Mit diesem App. lassen sich, wenn die Wässer ähnliche Zus. haben, auch mehrere

H. Höft, *Versuche über einige Fragen aus der Praxis der Milchuntersuchung.* Der Vf. hat beobachtet, dafs sich der Trockensubstanzgehalt der Buttermilch bei längerer Aufbewahrung anfänglich etwas, dann aber nur noch unbedeutend vermindert. Ammoniakalisch gemachte Milch erleidet beim längeren Aufbewahren nur einen äufserst geringen Verlust an Trockensubstanz, der nicht durch NH_3 bewirkt sein kann, da NH_3 keinen Einflufs auf die Trockensubstanzbest. hat. Das Fett erleidet durch NH_3 in 28 Tagen keine nennenswerte Veränderung. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2.** 355—60. 1/8. Kiel. Vers.-Station u. Lehranstalt f. Molkereiwesen.) FRANZ.

S. Rideal und **H. G. Harrison**, *Über die Polenskemethode zum Nachweis von Kokosnufsöl in der Butter.* Die Vff. stellen fest, dafs im Destillat der flüchtigen Fettsäuren verschiedener Buttersorten das Verhältnis der l. und unl. SS. nicht so konstant ist, wie POLENSKE angenommen hat. Geht man aber von reiner Butter aus und setzt dieser Kokosnufsöl zu, so stimmt die relative Zunahme der unl. Bestandteile mit POLENSKEs Resultaten überein. (The Analyst **31.** 254—58. 1/8. [2/5.*].) FRANZ.

B. Kühn und **F. Bengen**, *Zur Kenntnis der Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamenöl.* Die HALPHENsche Rk. tritt nur ein, wenn S und CS_2 vorhanden sind, allerdings mufs der überschüssige CS_2 abdestilliert werden, ehe die rote Färbung zu beobachten ist. Diese Erscheinung erklärt sich vielleicht so, dafs der CS_2 im Überschufs das Erreichen einer nötigen Temperatur verhindert. Der Träger der HALPHENschen Rk. im Baumwollsamenöl scheint kein N-haltiger, basischer Körper zu sein, sondern ein Ester des Glycerins und einer ungesättigten S., welche entweder eine Doppelbindung mit verzweigter Kette oder eine Acetylenbindung enthält. Denn einmal wird die Rk. durch vorherige Verseifung nicht gestört, andererseits kann sie durch Behandlung mit rauchender HCl in der Kälte oder durch die Einw. von Halogen verhindert werden. Auffallend ist, dafs die Einw. nascierenden H den Eintritt der Rk. nicht stört. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12.** 145—53. 1/8. Stettin. Lab. der Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle.) FRANZ.

A. Kickton, *Verdächtige Farbstoffreaktionen dunkler Weine.* Der Vf. weist nach, dafs dunkle Weine, welche aus über freiem Feuer konz. Most hergestellt werden, auf Wollfäden gegen HCl und NH_3 beständige braunrote Färbungen liefern, welche vom vorhandenen Karamel herrühren. Es ist also bei der Beurteilung dunkler Weine Vorsicht geboten, falls nicht echt rot gefärbte Wollfäden erhalten werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12.** 172—76. 1/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) FRANZ.

Johannes Paessler, *Eine vorläufige Mitteilung über ein Verfahren zur Unterscheidung verschiedener Gerbextrakte.* Die bis jetzt angegebenen Rkk. zur Erkennung der Natur von Gerbextrakten und den zu ihrer Bereitung verwandten Rohmaterialien sind meist nicht sehr scharf und auch unsicher. Vf. hat daher Verss. angestellt, die bisher wohl nur zum Ausfärben mit Farbholzextrakten verwandten Garancine-Streifen der Firma KOECHLIN-FRÈRES, Mülhausen i. Els., zur Wertbemessung von Gerbstoffextrakten heranzuziehen. Die bisherigen Unterss. ergaben, dafs die meisten der in Betracht kommenden Gerbextrakte ganz charakteristische Farblacke liefern, die zur Unterscheidung der Extrakte nach ihrer Farbe wohl werden dienen können. So können z. B. auf diese Weise *Sumachextrakte* sehr gut und rasch von *Kastanien-* u. *Eichen-*, sowie von *Quebrachoextrakten* unterschieden werden. Weitere Mitteilungen werden folgen. (Collegium **1906.** 287—89. 18/8. [25/7.].) ROTH-Cöthen.

Johannes Paessler, *Zur Frage der Gerbmaterialanalyse.* An Stelle der von der Londoner Konferenz des internationalen Vereins der Lederindustriechemiker 1897 angenommenen Filtermethode unter Benutzung von schwach angesäuertem gewöhnlichem Hautpulver wird neuerdings die von KOPECKY (vgl. S. 635) vorgeschlagene Rührmethode (Macerationsverf.) unter Verwendung von entsäuertem, stark chromiertem Hautpulver empfohlen. Vf. hält es auf Grund eigener Verss. für bedenklich, jetzt schon zur Rührmethode überzugehen, da diese erst gründlich überprüft werden mufs. Vorläufig ist es zweckmäfsiger, die Filtermethode beizubehalten und bei derselben ein schwach chromiertes Hautpulver zu verwenden. Man wird die Rührmethode noch unter Benutzung eines vollständig entsäuerten, stark chromierten Hautpulvers zu prüfen haben, doch haben die Vorverss. des Vfs. bisher keine Überlegenheit dieser Methode gegenüber der Filtermethode ergeben. (Collegium **1906**. 289—92. 18/8. u. 293—95. 25/8. [27/7.].) ROTH-Cöthen.

O. Silberrad, H. A. Phillips und **H. J. Merriman**, *Die direkte Bestimmung von Nitroglycerin in Cordit etc.* Die direkte Best. des Nitroglycerins in Cordit etc. durch Extraktion mit Ä. und Verdampfen des letzteren führt zu Verlusten u. liefert auch bei sorgfältiger Arbeitsweise keine konstanten Resultate. Nach Erprobung einer Reihe von Verseifungs- und Reduktionsmitteln gelangten Vff. zu folgender Methode: Man extrahiert eine 2 g Nitroglycerin entsprechende Menge Sprengstoff mit absolutem Ä. im Soxhlet unter Anwendung von Vorsichtsmafsregeln, da Nitroglycerin leicht mit Ätherdämpfen flüchtig ist, u. verseift mit überschüssigem Natriummethylat aus absol. A. und Na. Schon hierbei entsteht durch sekundäre Prozesse etwas NH_3, das in $^1/_{10}$-n. Säure aufgefangen wird. Dann destilliert man den Ä. ab, löst den Rückstand in W., reduziert mit einem Gemisch von 2 Tln. Zinkstaub und 1 Tl. reduziertem Fe u. NaOH, destilliert das NH_3 in $^1/_{10}$-n. Säure und titriert zurück. Die Methode liefert gut stimmende Resultate. (Chem. News **94**. 80—83. 17/8. Woolwich. Untersuchungslab. d. Arsenals.) BLOCH.

Technische Chemie.

Pierre Breuil, *Über Kupferstahl.* Es werden die ausgezeichneten Punkte für Stahlsorten, die 0,56—0,79 Kohlenstoff enthalten, bestimmt. Der Gehalt an Kupfer wirkt so, dafs er den Punkt AR_1 beträchtlich erniedrigt, wenn auch nicht so stark wie ein Gehalt an Ni oder Mn. Bei einem Gehalt von etwa 10% Cu bemerkt man bei 1000° eine Abscheidung von Kupfer oder einer Kupfer-Eisen-Verbindung. Vf. hat zahlreiche Zerreifsverss. mit roh gewalzten Stahlsorten, mit bei 900° wieder erhitzten und mit bei 870° und 830° gehärteten Stahlsorten von verschiedenem Kupfergehalt ausgeführt. Nach diesen Verss. erhöht das Cu wohl immer die Zähigkeit und vermindert die Dehnbarkeit des Stahls, doch in ganz verschiedenem Mafse je nach der Vorbehandlung des Metalls. Bei der Beurteilung der verschiedenen Stahlsorten darf man sich also nicht blofs auf Zerreifsverss. mit roh gewalzten Stahlen verlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 346. [13/8.*].) BRILL.

K. C. Neumann, *Enthielten die Rüben der Kampagne 1905—1906 neben der Saccharose noch andere hochpolarisierende Substanzen?* Vf. folgert aus den Ergebnissen der Unters. von Säften von *Zuckerrüben*, bei denen zwischen der direkten Polarisation und dem Zuckergehalt nach CLERGET ständig Differenzen von —0,27 bis —0,55 gefunden wurden, dafs die Rüben der Kampagne 1905/1906 eine ungewöhnliche Menge von hoch rechtsdrehenden Bestandteilen (*Raffinose* oder wie die

Raffinose sich verhaltende Verbb.) enthalten haben. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 536—45. Juli-August. Prag. Lab. von Dr. NEVOLE & NEUMANN.) MACH.

J. F. Hoffmann, *Untersuchungen über die Trocknung von Getreide mit besonderer Berücksichtigung der Gerste. Von Ludwig Kiessling. Kritischer Bericht* (vgl. Diss. Techn. Hochsch. München 1906; Z. f. ges. Brauw. **29**. 289; C. **1906**. I. 1910). Vf. gibt eine Übersicht über die von KIESSLING angestellten Verss. und rechtfertigt seinen von der Ansicht desselben verschiedentlich abweichenden Standpunkt. Unter anderen wird erwähnt, dafs die Ergebnisse für die Beurteilung des Wertes der künstlichen Trocknung noch günstiger ausgefallen sein würden, wenn statt der Messingdrahtunterlage eine solche von schlecht leitendem Material gewählt worden wäre. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 312—14. 23/6. 329—33. 30/6. Berlin.) PROSKAUER.

E. Grandmougin, *Über Anilinschwarz.* Die Einteilung in Emeraldin, Nigranilin und unvergrünliches Anilinschwarz erweckt leicht falsche Vorstellungen, da das technische Anilinschwarz wahrscheinlich aus Mischungen verschiedener Produkte besteht; auch ist das auf dem Färbeweg erhaltene Anilinschwarz nicht identisch mit dem durch Oxydation erzeugten, wohl auch nicht mit dem PRUDHOMMEschen Schwarz. Die Frage der Unvergrünlichkeit ist noch sehr mit Widersprüchen behaftet; Vf. fand, dafs weder Oxydationsschwarz, noch PRUDHOMMEsches Schwarz unvergrünlich sind, im Gegensatz zu KERTÉSZ, nach dessen Angaben (Chem.-Ztg. **14**. 179) ein bei Abwesenheit von freier S. erzeugtes Dampfanilinschwarz unvergrünlich ist. Bezüglich der Rezepte und technischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 286—87. 1/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

A. Kertess, *Über Anilinschwarz.* Vf. betont, dafs PRUDHOMMEsches Schwarz und Dampfanilinschwarz wohl verwandt, aber nicht identisch sind; Dampfanilinschwarz ist ein Anilinschwarz, das neben anderen Dampffarben gedruckt wird, und ein längeres Dämpfen, event. auch unter Druck, aushalten mufs. Die von GRANDMOUGIN (vgl. vorsteh. Ref.) zitierte Publikation bezieht sich auf letzteres, nicht auf PRUDHOMMEsches Schwarz, auf dessen Vergrünlichkeit Vf. schon früher hinwies. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 304—5. 15/8.) BLOCH.

H. Winkelblech, *Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen.* Amorphe, bezw. nicht kristalline Stoffe besitzen keinen eigentlichen F., ebensowenig *Gallerten*, soweit sie sich überhaupt bei Erhöhung der Temperatur verflüssigen. Besser als das Zerfliefsen einer Gallerte läfst sich das beginnende Steifwerden beobachten, doch zeigte es sich, dafs eine w. Leimlsg. bei verschiedener Temperatur je nach der ihr zur Abkühlung gelassenen Zeit gerinnt. Vf. fand nun, dafs das Steifwerden einer Leimlsg. so gut wie plötzlich eintritt, wenn man die Abkühlung unter fortwährendem, kräftigem Umschwenken und Umschütteln in einem Kältebad, also möglichst gleichmäfsig durch die ganze M. fortschreitend, vornimmt. Man verwendet zweckmäfsig ziemlich viel Fl. zum Vers., von 500 ccm Lsg. etwa 400, die man dann bequem im Mefskolben umschütteln kann. Die Thermometerkugel befindet sich möglichst in der Mitte des Kolbenleibes. Eine Wiederholung der Messung an einer zum zweiten und dritten Male hergestellten Lsg., die verschieden lange Zeit bei ihrer Bereitung wie ihrer Behandlung in Arbeit gewesen war, ergab dasselbe Resultat, das auch durch Erwärmen auf 50—55° nicht geändert wurde, während alte, lange Zeit kühl aufbewahrte Gelatinen bei erneuter Unters. erhebliche Unterschiede zeigten. Die Lsgg., Abmessungen u. Verdünnungen wurden bei 40° vorgenommen, die Beststt. der D.D. geschahen mit Aräometern bei

15°, wobei wegen der Undurchsichtigkeit der Lsgg. die Stelle abgelesen wurde, wo deren Oberfläche an der Spindel abschnitt, und dann eine konstante Korrektur angebracht wurde. Nach den vom Vf. mitgeteilten Tabellen für *Tischlerleim, Gelatine* und verschiedene *Leimsorten* tritt ein Unterschied in der D. gleich konz. Lsgg. derselben vielfach nicht hervor, wohl aber in der Gelatiniertemperatur. Letztere wird auch bei einer Gehaltsverminderung um 10% bei reinen Leimen fast gleichmäfsig um 1° geändert. Chemisch indifferente Stoffe, wie *Glycerin, Rohrzucker, Kochsalz,* üben auch in gröfseren Mengen keinen Einflufs auf die Gelatinierfähigkeit von Leimlsgg. aus. Der Unterschied der Gerinnungstemperatur gleich konz. Lsgg. eines Leims und guter Gelatine wird bei unreinen Leimen mit der Verdünnung gröfser, bleibt dagegen bei reineren Leimen annähernd konstant. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1260—62. 13/7. [6/4.]) ROTH Cöthen.

F. Russig, *Die Industrie der Teerprodukte.* Bericht über die Fortschritte bis Ende April 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 271—74. 20/6. 293—98. 5/7. 313—17. 20/7. 342—46. 5/8. 361—63. 20/8. Schwientochlowitz in Oberschlesien.) HAHN.

Hugo Strache, *Beleuchtungswesen.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 829—32. 29/8. 843—44. 1/9. Wien.) BLOCH.

C. Richard Böhm, *Die neueren elektrischen Glühlampen.* Beschreibung der Verbesserungen an Glühlampen durch Verwendung anderer Substanzen als Kohle zur Herst. des Leuchtkörpers und durch weiteren Ausbau des bestehenden Glühlampensystems mittels Kohlefaden. Wesen, Vorzüge und Nachteile in der Herst. und Verwendbarkeit von Kohleglühlampe, Nernstlampe, Osmiumlampe, Quecksilberlampe, Hewittlampe, Uviollampe, Fluoreszenzlampe, Orthochromlampe, Tantallampe, Zirkonlampe, Iridiumlampe, Wolframlampe, Kužellampe, Osmin- und Osramlampe und Graphitfadenlampe, und ihre Ökonomie. (Chem.-Ztg. **30**. 694—96. 14/7. 729 bis 731. 28/7. 753—55; J. f. Gasbel. **49**. 709—14. 18/8. 733—35. 25/7.) BLOCH.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung.* Die Beobachtung von LUMIÈRE u. SEYEWETZ (S. 179; vgl. auch S. 372 u. 919), dafs eine wss. Chinonlsg. die Gelatine auch bei Luftabschlufs unl. macht, bestätigt die vom Vf. aufgestellte Oxydationstheorie über Lederbildung (Z. f. angew. Ch. **16**. 665; C. **1903**. II. 534). Gegen diese Theorie spricht die Tatsache, dafs die *Sumachgerbsäure*, trotzdem sie ein gutes Gerbmittel ist, keine Neigung zur Autoxydation zeigt. Vielleicht ist diese Abweichung damit zu erklären, dafs diese S., die aus Blättern stammt, welche der Luft eine ungleich gröfsere Oberfläche bieten als Rinden, in ihrer Gesamtheit schon oxydiert ist, wofür auch ihr hoher O-Gehalt (44% gegen 36 bei der Eichenrindengerbsäure) spricht. (Collegium **1906**. 286—87. 18/8. [18/7.].) ROTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 10a. Nr. 174695 vom 15/7. 1902. [1/9. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171203 vom 15/7. 1902; vgl. S. 375.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Steinkohlendestillation.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, dafs das durch Rückflufs gewonnene *Gaswasser* nach vor-

Raffinose sich verhaltende Verbb.) enthalten haben. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 536—45. Juli-August. Prag. Lab. von Dr. NEVOLE & NEUMANN.) MACH.

J. F. Hoffmann, *Untersuchungen über die Trocknung von Getreide mit besonderer Berücksichtigung der Gerste. Von Ludwig Kiessling. Kritischer Bericht* (vgl. Diss. Techn. Hochsch. München 1906; Z. f. ges. Brauw. **29**. 289; C. **1906**. I. 1910). Vf. gibt eine Übersicht über die von KIESSLING angestellten Verss. und rechtfertigt seinen von der Ansicht desselben verschiedentlich abweichenden Standpunkt. Unter anderen wird erwähnt, dafs die Ergebnisse für die Beurteilung des Wertes der künstlichen Trocknung noch günstiger ausgefallen sein würden, wenn statt der Messingdrahtunterlage eine solche von schlecht leitendem Material gewählt worden wäre. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 312—14. 23/6. 329—33. 30/6. Berlin.) PROSKAUER.

E. Grandmougin, *Über Anilinschwarz.* Die Einteilung in Emeraldin, Nigranilin und unvergrünliches Anilinschwarz erweckt leicht falsche Vorstellungen, da das technische Anilinschwarz wahrscheinlich aus Mischungen verschiedener Produkte besteht; auch ist das auf dem Färbeweg erhaltene Anilinschwarz nicht identisch mit dem durch Oxydation erzeugten, wohl auch nicht mit dem PRUDHOMMEschen Schwarz. Die Frage der Unvergrünlichkeit ist noch sehr mit Widersprüchen behaftet; Vf. fand, dafs weder Oxydationsschwarz, noch PRUDHOMMEsches Schwarz unvergrünlich sind, im Gegensatz zu KERTÉSZ, nach dessen Angaben (Chem.-Ztg. **14**. 179) ein bei Abwesenheit von freier S. erzeugtes Dampfanilinschwarz unvergrünlich ist. Bezüglich der Rezepte und technischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 286—87. 1/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

A. Kertess, *Über Anilinschwarz.* Vf. betont, dafs PRUDHOMMEsches Schwarz und Dampfanilinschwarz wohl verwandt, aber nicht identisch sind; Dampfanilinschwarz ist ein Anilinschwarz, das neben anderen Dampffarben gedruckt wird, und ein längeres Dämpfen, event. auch unter Druck, aushalten mufs. Die von GRANDMOUGIN (vgl. vorsteh. Ref.) zitierte Publikation bezieht sich auf letzteres, nicht auf PRUDHOMMEsches Schwarz, auf dessen Vergrünlichkeit Vf. schon früher hinwies. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 304—5. 15/8.) BLOCH.

H. Winkelblech, *Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen.* Amorphe, bezw. nicht kristalline Stoffe besitzen keinen eigentlichen F., ebensowenig *Gallerten*, soweit sie sich überhaupt bei Erhöhung der Temperatur verflüssigen. Besser als das Zerfliefsen einer Gallerte läfst sich das beginnende Steifwerden beobachten, doch zeigte es sich, dafs eine w. Leimlsg. bei verschiedener Temperatur je nach der ihr zur Abkühlung gelassenen Zeit gerinnt. Vf. fand nun, dafs das Steifwerden einer Leimlsg. so gut wie plötzlich eintritt, wenn man die Abkühlung unter fortwährendem, kräftigem Umschwenken und Umschütteln in einem Kältebad, also möglichst gleichmäfsig durch die ganze M. fortschreitend, vornimmt. Man verwendet zweckmäfsig ziemlich viel Fl. zum Vers., von 500 ccm Lsg. etwa 400, die man dann bequem im Mefskolben umschütteln kann. Die Thermometerkugel befindet sich möglichst in der Mitte des Kolbenleibes. Eine Wiederholung der Messung an einer zum zweiten und dritten Male hergestellten Lsg., die verschieden lange Zeit bei ihrer Bereitung wie ihrer Behandlung in Arbeit gewesen war, ergab dasselbe Resultat, das auch durch Erwärmen auf 50—55° nicht geändert wurde, während alte, lange Zeit kühl aufbewahrte Gelatinen bei erneuter Unters. erhebliche Unterschiede zeigten. Die Lsgg., Abmessungen u. Verdünnungen wurden bei 40° vorgenommen, die Beststt. der D.D. geschahen mit Aräometern bei

15°, wobei wegen der Undurchsichtigkeit der Lsgg. die Stelle abgelesen wurde, wo deren Oberfläche an der Spindel abschnitt, und dann eine konstante Korrektur angebracht wurde. Nach den vom Vf. mitgeteilten Tabellen für *Tischlerleim*, *Gelatine* und verschiedene *Leimsorten* tritt ein Unterschied in der D. gleich konz. Lsgg. derselben vielfach nicht hervor, wohl aber in der Gelatiniertemperatur. Letztere wird auch bei einer Gehaltsverminderung um 10% bei reinen Leimen fast gleichmäfsig um 1° geändert. Chemisch indifferente Stoffe, wie *Glycerin*, *Rohrzucker*, *Kochsalz*, üben auch in gröfseren Mengen keinen Einflufs auf die Gelatinierfähigkeit von Leimlsgg. aus. Der Unterschied der Gerinnungstemperatur gleich konz. Lsgg. eines Leims und guter Gelatine wird bei unreinen Leimen mit der Verdünnung gröfser, bleibt dagegen bei reineren Leimen annähernd konstant. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1260—62. 13/7. [6/4.]) ROTH Cöthen.

F. Russig, *Die Industrie der Teerprodukte.* Bericht über die Fortschritte bis Ende April 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 271—74. 20/6. 293—98. 5/7. 313—17. 20/7. 342—46. 5/8. 361—63. 20/8. Schwientochlowitz in Oberschlesien.) HAHN.

Hugo Strache, *Beleuchtungswesen.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 829—32. 29/8. 843—44. 1/9. Wien.) BLOCH.

C. Richard Böhm, *Die neueren elektrischen Glühlampen.* Beschreibung der Verbesserungen an Glühlampen durch Verwendung anderer Substanzen als Kohle zur Herst. des Leuchtkörpers und durch weiteren Ausbau des bestehenden Glühlampensystems mittels Kohlefaden. Wesen, Vorzüge und Nachteile in der Herst. und Verwendbarkeit von Kohleglühlampe, Nernstlampe, Osmiumlampe, Quecksilberlampe, Hewittlampe, Uviollampe, Fluoreszenzlampe, Orthochromlampe, Tantallampe, Zirkonlampe, Iridiumlampe, Wolframlampe, Kužellampe, Osmin- und Osramlampe und Graphitfadenlampe, und ihre Ökonomie. (Chem.-Ztg. **30**. 694—96. 14/7. 729 bis 731. 28/7. 753—55; J. f. Gasbel. **49**. 709—14. 18/8. 733—35. 25/7.) BLOCH.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung.* Die Beobachtung von LUMIÈRE u. SEYEWETZ (S. 179; vgl. auch S. 372 u. 919), dafs eine wss. Chinonlsg. die Gelatine auch bei Luftabschlufs unl. macht, bestätigt die vom Vf. aufgestellte Oxydationstheorie über Lederbildung (Z. f. angew. Ch. **16**. 665; C. **1903**. II. 534). Gegen diese Theorie spricht die Tatsache, dafs die *Sumachgerbsäure*, trotzdem sie ein gutes Gerbmittel ist, keine Neigung zur Autoxydation zeigt. Vielleicht ist diese Abweichung damit zu erklären, dafs diese S., die aus Blättern stammt, welche der Luft eine ungleich gröfsere Oberfläche bieten als Rinden, in ihrer Gesamtheit schon oxydiert ist, wofür auch ihr hoher O-Gehalt (44% gegen 36 bei der Eichenrindengerbsäure) spricht. (Collegium **1906**. 286—87. 18/8. [18/7.].) ROTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 10a. Nr. 174695 vom 15/7. 1902. [1/9. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171203 vom 15/7. 1902; vgl. S. 375.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Steinkohlendestillation.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, dafs das durch Rückflufs gewonnene *Gaswasser* nach vor-

heriger Abkühlung zum Auswaschen von flüchtigem *Ammoniak* aus den Gasen benutzt wird.

Kl. 10b. Nr. 174495 vom 1/10. 1905. [31/8. 1906].

Max Venator, Ramsdorf b. Lucka, *Verfahren zur Erzielung preſsfähiger Braunkohle.* Um eine gut preſsfähige Braunkohle zu gewinnen, wird nunmehr das vor der Pressung erforderliche Trocknen und Abkühlen derart vorgenommen, daſs die event. bis zur beginnenden Zers. des Bitumens vorerhitzte Kohle mittels Evakuierens nachgetrocknet und dabei gleichzeitig, gegebenenfalls bis unter die Auſsentemperatur, abgekühlt wird.

Kl. 18c. Nr. 175026 vom 26/1. 1905. [31/8. 1906].

Fritz André, Haardt b. Neustadt a. d. Haardt, *Verfahren zur Herstellung von Stahl aus gewöhnlichem schmiedbarem Eisen und geringen Stahlsorten.* Um einen dem Tiegelguſsstahl gleichen Stahl aus den genannten Metallen herzustellen, werden dieselben in der beim Zementierverf. gebräuchlichen Weise (Einbetten) mit einem Pulver aus etwa 300 g *gelbem Blutlaugensalz*, 200 g *Lederleim*, 200 g *Holzkohlenstaub*, 180 g *Kolophonium*, 20 g *kohlensaurem Natrium*, 40 g *feingesiebter Erde*, 25 g *Kalisalpeter*, 35 g *Graphit* im Ofen bis zur Weiſsglut erhitzt.

Kl. 42i. Nr. 174753 vom 2/9. 1903. [13/8. 1906].

Hugo Junkers, Aachen, *Vorrichtung zur Heizwertbestimmung ständig strömender Wärmegase.* Durch diese Vorrichtung soll das bekannte Verf. zur Best. des Heizwertes von Brennstoffen durch Abgabe der entwickelten Wärmemenge an ein Kalorimeter vereinfacht werden. Bei diesem Verf. müssen bisher vier Gröſsen gemessen werden, u. zwar: 1. Die in einer gewissen Zeit verbrennende Brennstoffmenge G; 2. die in derselben Zeit das Kalorimeter durchflieſsende Kühlmittelmenge W; 3. die Kühlmittelzufluſstemperatur t_u, u. 4. die Kühlmittelabfluſstemperatur t_o: man erhält den Heizwert H dann durch die Gleichung: $H = \frac{W}{G} \cdot (t_o - t_u)$. Um nun die abzulesenden Gröſsen auf eine einzige zu beschränken, wird nun das Verhältnis $W : G$ konstant gemacht, so daſs der Heizwert proportional der Temperaturdifferenz zwischen abflieſsendem und zufflieſsendem Kühlmittel wird, und die Messung auf die dieser Temperaturdifferenz beschränkt ist. Zu dem Zweck wird das auf seinen Heizwert zu untersuchende Gas (Wärmegas) durch eine Fördervorrichtung in abgemessenen Mengen der Kühlvorrichtung zugeführt, wodurch es möglich wird, das Verhältnis der in der Zeiteinheit geförderten Menge von Wärmegas zur Menge des Kühlmittels immer konstant zu erhalten. Mit dieser einen Fördervorrichtung kann noch eine zweite verbunden sein, die das Kühlmittel dem Kalorimeter ebenfalls in abgemessenen Mengen zuführt und mit der ersten Fördervorrichtung zwangläufig so gekuppelt ist, daſs das konstante Verhältnis der in der Zeiteinheit geförderten Mengen von Wärmegas und Kühlmittel gewahrt bleibt.

Kl. 42i. Nr. 173957 vom 9/8. 1904. [27/7. 1906].

Carl Zeiſs, Jena, *Verfahren zur Analyse von Gasgemischen.* Das Verf. besteht darin, daſs die Ablenkung beobachtet oder photographisch registriert wird, die das Licht durch Brechung erfährt, indem es beim Übergang von dem zu prüfenden Gemisch zu einem Vergleichsmittel (z. B. Luft) oder von dem Vergleichsmittel zum Gemisch oder abwechselnd von einem zum andern in nicht senkrechter Richtung die gemeinsame Berührungsfläche oder eine die Gase trennende Platte trifft.

Kl. 42i. Nr. 175147 vom 28/12. 1905. [9/8. 1906].

Milchwirtschaftlicher Verein im Allgäu, e. V., Kempten, Bayern, *Verfahren*

zur genäherten Bestimmung des Fettgehaltes von Käse. Das Verf. ist analog dem bekannten zur schnellen Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln dienenden und besteht darin, dafs der zerkleinerte (z. B. in kleine Würfel geschnittene) Käse in eine Fl. mit veränderbarem D. (Salzlösung oder dgl.) gebracht wird, welcher entweder vor ihrer Verwendung ein einem bestimmten Fettgehalt des Käses entsprechendes Gewicht gegeben wurde, oder welche nach dem Eintragen der Käsestücke nach Erfordernis in ihrem D. derart verändert wird, dafs dieselben in der Fl. schweben.

Kl. 48a. Nr. 172921 vom 20/6. 1905. [7/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 127464 vom 15/2. 1899; vgl. C. **1902**. I. 156.)

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.* Um die Lebensdauer der Kontaktbäder gemäfs dem Hauptpatent durch dauernde Alkalinität zu verlängern, wird nun dem Bad neben den zu zersetzenden Metallsalzen und den bekannten Leitsalzen wie Chlorammonium, Sulfaten und Citraten von Alkalien so viel *Ätznatron* zugesetzt, dafs eine die Wirkung des Kontaktmetalles auslösende alkal. Reaktion erhalten wird. Ein geringer Zusatz von *Alkaliphosphat* oder *Pyrophosphat*, wie er in ähnlichen Fällen schon bekannt ist, ist auch hier von Vorteil.

Kl. 57b. Nr. 172851 vom 26/10. 1904. [12/7. 1906].
(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 17/12. 1903 gewährt.)

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon, *Mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetztem Mehrfarbenfilter versehene lichtempfindliche Platte zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben.* Man hat bereits zur Herst. von Photographien in natürlichen Farben Platten verwendet, welche auf der lichtempfindlichen Emulsionsschicht oder auf der zur Aufnahme derselben bestimmten Unterlage, z. B. einer Glasplatte eine aus gefärbten Glas-, Schellack-, Gelatine- u. dgl. Körnchen bestehende und durch Aufschmelzen oder Aufkleben befestigte Farbrasterschicht besitzen. Um nun der Farbrasterschicht an jeder Stelle das gleiche Lichtbrechungs- und Absorptionsvermögen zu verleihen, wozu es nötig ist, dafs die Gröfse der diese Schicht bildenden Körnchen möglichst gleich u. die Platte lückenlos von der Farbrasterschicht bedeckt ist, werden nun an Stelle der bisher benutzten Glas- etc. Körnchen, mikroskopisch kleine organische Gebilde oder Organismen verwendet, welche wie *Stärkekörnchen*, *Hefepilze*, *Bakterien* u. dgl. von Natur aus eine bestimmte Gestalt und Gröfse aufweisen und sich beliebig färben lassen. Das zur Befestigung dieser Körper verwendete Klebemittel und der zur Überdeckung der Farbrasterschicht verwendete Firnis müssen denselben Brechungsindex wie die Farbrasterschicht besitzen, um überall die gleiche Lichtwirkung zu erzielen und die Zerstreuung der die Platte treffenden Lichtstrahlen zu verhindern. Als Klebemittel verwendet man vorteilhaft ein Gemisch von Gelatine mit Glycerin oder Zucker, als Firnis am besten eine Auflösung von Scammoniumharz in Amylacetat oder dgl. Beispielsweise teilt man Kartoffelstärkekörnchen in drei kleine Haufen, von denen der eine rot, der andere blau und der dritte gelb gefärbt wird, und vermischt sie nach dem Trocknen innig. Auf eine mit den genannten Klebemitteln versehene durchsichtige Unterlage werden nun diese Körnchen etwa mittels eines feinen Pinsels möglichst gleichmäfsig derartig aufgetragen, dafs die einzelnen Körnchen möglichst dicht nebeneinander liegen, ohne einander zu überdecken. Auf diese Schicht wird dann eine sehr dünne Schicht eines durchsichtigen Firnisses und auf

diese die gewöhnliche lichtempfindliche Schicht, beispielsweise die gewöhnliche panchromatische Bromsilbergelatine aufgetragen. Man kann auch unter Zwischenlage einer weiteren Klebemittelschicht zwei solcher Farbrasterschichten übereinander aufbringen. Ein solches dreifarbiges Filter weist je nachdem, wie zufällig die einzelnen gefärbten Körnchen der beiden Schichten übereinander liegen, mehr Farben auf als Grundfarben angewendet wurden, und zwar wird dasselbe dort rot, gelb und blau erscheinen, wo sich gleich gefärbte Körperchen übereinander befinden, hingegen orange, violett oder grün da, wo die übereinander liegenden Körperchen verschiedene Färbung aufweisen.

Kl. 80b. Nr. 173066 vom 24/4. 1904. [9/7. 1906].

Friedrich Bölling, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid.* Um Körper von bestimmter Form aus den genannten Carbiden herzustellen, werden die aus Kohle geformten Gegenstände in fein gepulvertes *Siliciumcarbid* oder *Borcarbid* eingebettet u. einem Glühprozefs so lange unterworfen, bis der aus den Carbiden erzeugte Bor- oder Siliciumdampf ganz oder teilweise in den Kohlekörper eingedrungen ist, so dafs bei genügend langem Glühen die gesamte Kohle der Formstücke in Carbid umgewandelt ist. Die Formstücke sollen als Schleifscheiben, Elektroden etc. Verwendung finden.

Kl. 80b. Nr. 173382 vom 12/1. 1905. [12/7. 1906].

Rudolph Koepp & Co., Oestrich, Rheingau, *Verfahren zur Herstellung von Stuckgips aus chemisch gefälltem und dann gebranntem Gips.* Gefällter u. gebrannter Gips eignet sich wegen seiner grofsen Feinheit nicht als Stuckgips, da er nur einen porösen Gufs gibt; um dies zu vermeiden, wird der genannte Gips nach dem Brennen in einer Kugelmühle, einem Pockwerk u. dgl. derart gestampft, dafs ein mechaniches, sehr inniges Zusammenhaften der einzelnen Gipsmoleküle entsteht, welches auch bei der späteren Behandlung nicht wieder verschwindet, ja unter Umständen ein gelindes Lockern des Stampfgutes nötig macht, wozu vorteilhaft Desintegratoren dienen. Es gelingt also auf diese Weise, den feinen Gips in ein gröberes Pulver von etwa um die Hälfte gröfserer D. umzuwandeln, welches beim Behandeln mit Wasser einen *Stuck* gibt, dessen Festigkeit dem aus gewöhnlichem Stuckgips hergestellten nicht nur gleich kommt, sondern unter Umständen übertrifft.

Kl. 85c. Nr. 173766 vom 15/5. 1904. [3/8. 1906].

William Owen Travis, Hampton (Middlesex), und **Edwin Ault**, Westminster, *Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Reinigung von Abwässern durch getrennte Behandlung ihrer festen und flüssigen Stoffe.* Um eine getrennte Behandlung der festen und fl. Stoffe der Abwässer zu ermöglichen, durchfliefsen die Abwässer einen oder mehrere Absetzräume mit solcher Geschwindigkeit, dafs die leichteren festen Bestandteile zur Oberfläche emporsteigen, die schweren festen Bestandteile niedersinken und durch Öffnungen im Boden der Absetzräume mit einem Teil der Fl. in einen unter den Absetzräumen liegenden Verflüssigungsraum gelangen, in welchem sie zum grofsen Teil durch anaerobe biologische Vorgänge verflüssigt werden, was etwa in 15 Stunden erreicht ist. Die hierdurch entstehende Fl. und die über die Absetzrinnen hinweggeflossene Fl. werden nunmehr vereinigt und zur weiteren anaeroben Behandlung in bekannter Weise durch Steinbrockenfilter von unten nach oben hindurchgeführt. Die sich in der Verflüssigungskammer bildenden Fäulnisgase werden am besten abgesaugt und unter der Feuerung verbrannt.

Schlufs der Redaktion: den 3. September 1906.