

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II.

Nr. 23.

5. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 1007—9. 13/10.) BLOCH.

Chr. Winther, *Zur Theorie der optischen Drehung. II*. Die früher (Z. f. physik. Ch. 55. 257; C. 1906. I. 1643) abgeleiteten Formeln werden an einer Anzahl neuer Beispiele geprüft. In die erste Gruppe, für die $[\alpha] = k \Delta v$, gehören wohl die meisten n. dispergierenden Stoffe, doch sind die D.D. der Lsgg. oft nicht genügend genau bestimmt. In diese Gruppe gehört *Kampfer*, der in alkoh. Lsgg. rotadilatierend ist, ebenso in den Lsgg. in Propion- u. Buttersäure; dagegen in Lsgg. in Essigsäure und Ameisensäure scheinbar rotakonstrahierend. Danach scheint es, als wenn in den letzteren beiden Lösungsmitteln Additionsverbb. vorliegen. k hat in verschiedenen Lösungsmitteln Werte zwischen $5 \cdot 10^2$ und $13 \cdot 10^2$, ist aber für ein bestimmtes Lösungsmittel genügend konstant. — *Links-Terpentinöl* folgt gleichfalls genügend der Formel.

In die zweite Gruppe, für die $[\alpha] = Kk \frac{\Delta T}{T T_1} + K_1 \Delta v$, gehören eine große Anzahl von organischen Verbb., für welche die Werte von Kk und k_1 im Original aus den Unterss. der reinen Stoffe berechnet sind.

Bezüglich der Dispersionsverhältnisse hat Vf. früher (Z. f. physik. Ch. 45. 337; C. 1903. II. 1102) gefunden, daß der rationale Dispersionskoeffizient $([\alpha]^{30_{li}} - [\alpha]^{20_{li}}) : ([\alpha]^{30_g} - [\alpha]^{20_g})$ für die Weinsäureester von Temperatur, Konzentration und dem Platz in der homologen Reihe unabhängig ist. Für die in die erste Gruppe gehörigen Stoffe müssen diese Regelmäßigkeiten, wie sich aus der Formel $[\alpha] = k \Delta v$ ergibt, notwendigerweise vorhanden sein, was auch an den „Lösungsdispersionskoeffizienten“ von wss. Lsgg. von *Nikotinacetat* bestätigt wird. Für die in die zweite Gruppe gehörigen nur, wie aus den entsprechenden Formeln abgeleitet wird, wenn die Maximumtemperatur der spezifischen Drehung von der Farbe unabhängig ist, was vielleicht nur annähernd gilt. In Lsgg., wo keine Verbb. zwischen Gelöstem und Lösungsmittel vorhanden sind, müßten dann auch der rationale Dispersionskoeffizient und der Lösungsdispersionskoeffizient gleich sein. In der Tat trifft das für wss. Weinsäurelsgg. (cf. die erste Arbeit) annähernd zu. Es dürfte also hier ein neues Kriterium für die B. von Additionsverbb. in Lsgg. aktiver Stoffe vorliegen. (Z. f. physik. Ch. 56. 703—18. 28/9. [Mai.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

Chr. Winther, *Studien über katalytische Racemisierung*. Alle bisherigen Verss. auf diesem Gebiet werden ausführlich zusammengestellt und besprochen. Um die Abhängigkeit der Racemisierung von Temperatur, Konzentration und etwaigen Katalysatoren festzustellen, werden eine Reihe von Verss. bei höheren Temperaturen zwischen 87 und 119° in zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen. Die

Drehungsbestst. wurden bei genau 20° vorgenommen, indem der Wassermantel des Polarisationsrohrs von einem Thermostaten aus mit W. versorgt wurde.

Zahlreiche Vorverss. mit einer sehr großen Anzahl von Substanzen, um einen spezifischen Katalysator für den Racemisierungsprozess zu finden, waren erfolglos. Besonders sorgfältig werden die von JUNGFLIEß (C. r. d. l'Acad. des sciences 85. 806) für diesen Zweck empfohlenen *Al-Verbb.* untersucht. Es tritt in alkal. Weinsäurelsgg. nach Zusatz von Al-Salz wie aus den Drehungsänderungen hervorgeht, unter Verbrauch von Base Komplexbildung ein; ob außerdem Katalyse eintritt, bleibt unentschieden. Vf. mußte sich also auf Versuche mit Alkalikatalysen beschränken.

Rechtsdrehende *Mandelsäure* wurde mit Alkali versetzt, erhitzt, der Überschufs des Alkalis zurücktitriert und die Drehung gemessen. Auf die Geschwindigkeitskonstanten k übt die Konzentration der S. merkwürdigerweise nur einen relativ kleinen Einfluß aus; wohl aber sinkt bei der Verdünnung auf das doppelte Volumen k auf $\frac{1}{3}$ des früheren Wertes, weitere Verdünnung ist ohne Einfluß. Natronüberschufs wirkt so, daß k schneller steigt als dieser Überschufs.

Für die Unters. der *Weinsäure* wird ein Verf. für die *analytische Best. von Weinsäure, Traubensäure und Mesoweinsäure nebeneinander* ausgearbeitet. Ist nur KOH zugegen, so wird neutralisiert, die Weinsäure polarimetrisch bestimmt, sodann eine der Gesamtmenge von Weinsäure äquivalente Menge Essigsäure zugesetzt. Nach einem Tag haben sich die sauren K-Salze vollständig abgeschieden, werden titriert und danach das Verhältnis Weinsäure: Traubensäure und somit die Traubensäure bestimmt. Die polarimetrische Kontrolle ergibt hier regelmäßig Abweichungen, so daß an den Werten für Traubensäure eine entsprechende Korrektur angebracht werden muß. Die *Mesoweinsäure* wird als Differenz oder als Ca-Salz bestimmt. Wird die Racemisierung der Weinsäure mit NaOH vorgenommen, so geschieht die Trennung der SS. nach dem Bleisalzverf., wobei aber dafür gesorgt werden muß, daß die Lsg. eine entsprechende Menge freier S. enthält. — Die Zerlegung der Pb-Salze erfolgt statt durch H_2S besser durch Erhitzen mit einem kleinen Überschufs von 6-n. H_2SO_4 .

Aus den Geschwindigkeitsmessungen für *Weinsäure* geht hervor: Bei gleichbleibender Konzentration der Weinsäure steigt k stärker als der Überschufs an Alkali; die Steigerung ist umso größer, je geringer die Konzentration der Weinsäure ist. Bei konstantem Verhältnis zwischen Tartrat und Alkali wächst k stärker als die Konzentration. Bei konstantem Alkaliüberschufs steigt k weit langsamer als die Konzentrationen der Weinsäure. — KOH wirkt schwächer racemisierend als NaOH; mit steigendem Überschufs von Base nähern sich die Wrkgg. dieser beiden Katalysatoren.

Mesoweinsäure. Darst.: 150 g Weinsäure, 400 g KOH und 600 g W. werden 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann wird die Fl. mit konz. HNO_3 neutralisiert und 68 g Eg. zugesetzt. Die sauren K-Salze werden abgesaugt; die Mutterlauge mit ca. 25 g Eg. versetzt u. mit $Pb(NO_3)_2$ gefällt. Aus den Pb-Salzen wird dann durch Zers. mit H_2S die S. dargestellt. Aus den Geschwindigkeitsmessungen für diese S. und für Traubensäure folgt, daß die gegenseitige Umwandlung von Traubensäure und Mesoweinsäure als Rk. erster Ordnung nach der Gleichung: Mesoweinsäure \rightleftharpoons $\begin{cases} \text{d-Weinsäure} \\ \text{l-Weinsäure} \end{cases}$ vor sich geht, während der ungespaltene Teil der Traubensäure an der Rk. nicht teilnimmt.

Was die *B. der Traubensäure* anbelangt, so hat HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 66; C. 98. I. 930) angenommen, daß die Mesoweinsäure sich nach der vollständigen Umwandlung der Weinsäure noch weiter in Traubensäure umwandelt, ferner, daß parallel dieser Umwandlung in konz. alkal. Lsgg. auch direkt

aus Weinsäure Traubensäure entsteht. Aus den Geschwindigkeitsmessungen des Vf. wird abgeleitet, daß dies unrichtig ist, daß vielmehr die B. der Traubensäure nur durch die Mesoweinsäure hindurch vor sich geht, und daß die Mesoweinsäure sich in gleiche Mengen von d- u. l-Weinsäure nicht aber in ungespaltene Traubensäure umwandelt.

Das Wesen der Alkalkatalyse. Diese ist den OH'-Ionen zuzuschreiben. Daß KOH schwächer katalysiert als NaOH, obwohl es, nach den Leitfähigkeitsmessungen zu schließen, weniger dissociert ist, ist darauf zurückzuführen, daß, wie Vf. durch *Best. der inneren Reibungen von 2—6-n. Natron- und Kalilaugen* zeigt, die η -Werte für NaOH viel größer sind als für äquivalente Kalilauge. Um eine Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von der Konzentration der OH' aufzufinden, wird versucht, diese Konzentration in reiner NaOH u. KOH, sowie in alkal. Lsgg. der entsprechenden Salze zu bestimmen. Verss. nach der elektrometrischen Methode durch Messung der Fl.-Potentiale gegen eine 4-n. Alkalilsg. zeigen, daß für die KOH-Lsgg. ein Zusatz von K-Tartrat die Konzentration der OH' steigert, während die NaOH-Lsgg. im allgemeinen Verkleinerung der OH'-Konzentration bei Zusatz von Na-Salz zeigen. — Verteilungsversuche zwischen W. und Isobutylalkohol erlauben gleichfalls einen Vergleich der OH'-Konzentrationen, der mit den eben erwähnten Verss. übereinstimmende Resultate gibt. Die durch K-Salze bewirkten Änderungen sind in allen Fällen weit größer als die durch Na-Salze verursachten.

Da Löslichkeitsverss. mit Ba(OH)₂ nicht zu eindeutigen Resultaten führen, wird versucht, die OH'-Konzentrationen durch Messung der Geschwindigkeit der Entfärbung von *Phenolphthaleïn* zu bestimmen. Vf. bestätigt, daß es sich bei der *Entfärbung von Phenolphthaleïn*, wie schon MC COY (Amer. Chem. J. 31. 516; C. 1904. II. 149) auf anderem Wege fand, um ein wirkliches Gleichgewicht handelt, da die Farbe der entfärbten Lsg. durch Verdünnen wieder hervorgerufen werden kann. Die Entfärbung erfolgt langsam u. indem die dazu notwendigen Zeiten gemessen werden, werden die OH'-Konzentrationen verglichen. Doch können nur die nach den anderen Verff. erhaltenen Resultate bestätigt werden. Eine Berechnung der Konzentration ist jedoch in den vorliegenden konz. Lsgg. nicht möglich.

Die Alkalkatalyse läßt sich aber durch B. von Alkoholaten erklären, die durch die Bestst. der Drehungen und Dispersionen bei 100 u. 120° sehr wahrscheinlich gemacht wird. (Die Drehungen und Dichten für 120° werden aus denen für niedrigere Temperaturen extrapoliert.) Aus Dilatationsverss. kann nicht eindeutig auf die B. von Alkoholat geschlossen werden. Dagegen gelingt die Darst. der in den NaOH-haltigen Weinsäurelsgg. vorhandenen Verb., indem man Natriumtartrat mit dem gleichen Gewicht konz. NaOH übergießt, schüttelt und sodann zu einer weißen, schwammigen Masse erstarren läßt. Die Verb. konnte nicht rein erhalten werden, ist aber nach der Analyse sehr wahrscheinlich *Mononatriumdünatriumtartrat*. Sie hat bei 51,5° einen Umwandlungspunkt. — Die mit einem großen Überschuss von NaOH versetzten Natriumtartratlsgg. haben anormale Rotationsdispersion.

Vf. schließt, daß sich in den alkal. Weinsäurelsgg. Alkoholate bilden, u. daß die Racemisierungsgeschwindigkeit durch die in jedem Falle anwesende Alkoholatmenge gegeben ist. (Z. f. physik. Ch. 56. 465—511. 17/8. 719—49. 28/9. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

BRILL.

M. Berthelot, *Über die Bildung endothermer Verbindungen bei hohen Temperaturen.* (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 163—73. Okt. — C. 1906. II. 401.) SACKUR.

James Dewar, *Neue Erscheinungen bei tiefen Temperaturen.* Die Fähigkeit der Holzkohle, Gase zu adsorbieren, ist lange bekannt. Der Vf. gibt zunächst

einen historischen Überblick über die diesbezüglichen Forschungen und beschreibt dann die von ihm angegebene Methode, mittels der durch fl. Luft gekühlten Holzkohle hohe *Vakua* zu erzielen. Bei dieser Absorption findet eine beträchtliche Wärmeentw. statt, die kalorimetrisch gemessen wurde (Proc. Royal Soc. London **74**. 122; C. 1904. II. 637). Die molekulare Absorptionswärme durch Kohle steigt ebenso wie die molekulare Verdampfungswärme in der Reihenfolge H_2 , N_2 , O_2 . Nur He wird wenig absorbiert und unter sehr geringer Wärmeentw. Da aber die Temperatur der fl. Luft, -185° , etwa das 15-fache des Kp. des He (etwa 6° abs.) beträgt, so ist dies nicht wunderbar. Bei Abkühlung der Kohle von -185° auf -258° (fester H) steigt das absorbierte Volumen He von $2\frac{1}{2}$ auf 195 Vol. Die Beziehung zwischen der Temperatur und dem absorbierten Gasvolumen ist sowohl für H wie He nahezu linear. Es scheint, daß die Kohle bei den Kpp. der Gase He, H, N u. O nahezu gleiche Volumina, nämlich 260 ccm pro Gramm, absorbiert.

Das bei -185° aus Luft absorbierte Gas besteht zu mehr als der Hälfte aus Sauerstoff. Dieses Gasgemisch wird so fest gehalten, daß es bei der Temperatur der fl. Luft in einem Vakuum von 5 mm Druck nicht abgegeben wird, sondern erst beim Erwärmen entweicht. Das zuerst entweichende Gas enthält nur 18,5, das zuletzt fortgehende dagegen 84% O.

Die Absorption durch Holzkohle bei tiefer Temperatur kann zweckmäßig zur spektralen Unters. und Trennung der Edelgase verwendet werden (Proc. Royal Soc. London **74**. 127; C. 1904. II. 817). Von anderen wichtigen Anwendungen seien besonders hervorgehoben: die Analyse von in Mineralien okkludierten Gasen, die Herst. von Glühlampen und Röntgenröhren, die Dest. im Vakuum, Radiometerverss. etc. Die Absorption von CO_2 bei -78° kann durch einen einfachen Vorlesungsvers. demonstriert werden. Ein mit CO_2 beladener Luftstrom wird in 2 Teile geteilt, die beide auf -78° gekühlt werden, jedoch nur der eine über Holzkohle. Nach dem Durchstreichen des Kühlgefäßes werden beide Teile getrennt in Kalkwasser geleitet; es zeigt sich, daß das Passieren der Kohle die Trübung des Kalkwassers verhindert. Auf ähnliche Weise kann auch die Absorption von KW -stoffen und Leuchtgas demonstriert werden. (Chem. News **94**. 173—75. 185—88. 12/10. u. 19/10. Vortrag vor der Royal Institution [20/1.*] 1905.) SACKUR.

P. Helwig, *Über Inhomogenität des thermischen Zustandes*. Vf. betrachtet die unterkühlten Fll. als Gemenge von flüssigen und festen Partikeln. Der Grad dieser „thermischen Inhomogenität“ wächst im allgemeinen mit dem Unterkühlungsgrad der Fll., ist aber noch von der anfänglichen Temperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit derselben insofern abhängig, als es ein Maximum der Unterkühlung gibt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. Phys. Teil. 225—41. 1/11.) v. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

C. Me. Cheyne Gordon und Friend E. Clark, *Die Polarisationskapazität von Eisen und ihr Zusammenhang mit der Passivität*. Der Zweck der Unters. ist, durch Messung der Polarisationskapazitäten von Eisenelektroden Aufklärung zu erhalten, ob die Passivität durch die Bildung einer Oxydhaut bedingt wird oder nicht. Die Verfasser entscheiden diese Frage in bejahendem Sinne. Die experimentelle Methode ist die von GORDON und NERNST angegebene (Z. f. Elektroch. **3**. 103; Z. f. physik. Ch. **14**. 622). Als Elektroden dienten 0,8 mm dicke Drähte aus reinem (99,6%igem) Fe, die etwa zu 0,3 qcm von der Lsg. umspült wurden, als Elektrolyte konz. und verd. HNO_3 , $FeSO_4$, $FeCl_3$, HCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , KNO_3 und $NaOH$. Die Verss. in HNO_3 stimmen gut mit denen von FINKELSTEIN überein

(Z. f. physik. Ch. 39. 91; C. 1901. II. 1331). Mit Ausnahme der Verss. in verd. HNO_3 , in FeSO_4 und FeCl_3 -Lsg., in denen die Fe-Drähte sich wie unpolarisierbare Elektroden verhalten, können die Eisenelektroden stets durch einen Kondensator mit parallel geschaltetem Widerstand kompensiert werden. Dieser Widerstand kann nur als Folge eines schlecht leitenden Überzuges, etwa einer Oxydhaut, erklärt werden. Bei größeren Elektroden in konz. HNO_3 war dieser Widerstand nicht nötig. Aktives Fe in saurer Lsg. zeigt eine Kapazität von derselben Größenordnung wie passives Fe in konz. HNO_3 . Der Unterschied zwischen aktivem und passivem Fe zeigt sich nicht so sehr durch die Größe der Kapazität wie durch die des Widerstandes. Auch die Kapazität von Platinelektroden scheint durch eine Oxydhaut bedingt zu sein. (Z. f. Elektroch. 12. 769—72. 19/10. [Juli]. Centraluniv. Denville. Kentucky.) SACKUR.

Alfred H. White u. L. Kirschbraun, *Die Nitride von Zink, Aluminium und Eisen*. Vff. haben soweit als möglich quantitativ die *Einw. von Ammoniakgas auf Zink, Aluminium und Eisen* studiert. App. u. Methoden waren im allgemeinen dieselben, die von WHITE und MELVILLE (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 373; C. 1905. I. 1581) bei der Messung der Zers. des Ammoniaks bei hohen Temperaturen verwendet worden waren. Die Verss. führten zu den folgenden Resultaten:

Bei der Einw. von trockenem NH_3 -Gas auf Zinkstaub wird bei 600° als günstigster Temperatur ein *Zinknitrid* gebildet. Dieses besitzt auch bei seiner Bildungstemperatur einen deutlichen Dissociationsdruck und muß deshalb immer weniger N enthalten, als die Theorie erfordert. Bei verschiedenen Darst. wurden Prodd. mit wechselndem N-Gehalt erhalten, deren höchster 10,6% betrug. Die Formel Zn_3N_2 erfordert 12,5% N. Die Eigenschaften dieses Nitrids entsprachen denen des von FRANKLAND (Philos. Mag. [4] 15. 149) durch Erhitzen von Zinkamid auf 200° erhaltenen Nitrids Zn_3N_2 . Es ist als ein Gemisch oder eine feste Lsg. von der allgemeinen Formel $\text{Zn}_3\text{N}_2 + x\text{Zn}$ anzusehen.

Wirkt Ammoniakgas auf Aluminiumpulver ein, so können sich kleine Mengen N, bis zu 1,8%, mit dem Metall vereinigen. Die günstigste Temperatur ist 700° .

Die günstigste Temperatur für die B. von *Eisennitrid* ist $450\text{—}475^\circ$. In Betracht des hohen Dissociationsdruckes des Nitrids bei dieser Temperatur muß der N-Gehalt immer geringer sein, als der theoretische. Prodd. mit 10% N wurden durch neutrale Kalium-Kupferchloridlsg. kaum merkbar angegriffen und änderten, obgleich sie durch saure Lsgg. langsam angegriffen wurden, ihre prozentuale Zus. nicht. Sie können deshalb keine mechanischen Gemische von freiem Eisen u. Nitrid sein und sind vorzugsweise, wie beim Chromnitrid und Chrom als feste Lsgg. zu betrachten. Nach Analogie mit anderen zweiwertigen Elementen müßte Fe ein Nitrid Fe_3N_2 bilden, und die Zus. der entstehenden Prodd. kann auch durch die Formel $\text{Fe}_3\text{N}_2 + x\text{Fe}$ dargestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1343—50. Sept. [Juli.] Ann Arbor. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

Gregory P. Baxter, Artur C. Boylston und Robert A. Hubbard, *Die Löslichkeit von Kaliumpermanganat*. Die *Löslichkeit von Kaliumpermanganat in Wasser* beträgt nach Bestst. von MITSCHERLICH bei 15° 6,3 Tle. in 100 Tln. W., nach Bestst. von GUTHRIE bei 0° 2,9 Tle. in 100 Tln. W. und nach Bestst. von MUTHMANN und KUNTZ 41,81 g in 1 l W. bei „ca. 70° “. Vff. berichten über Bestst. der Löslichkeit des Kaliumpermanganats in W. bei Temperaturen zwischen 0 und 65° . Der Gehalt der gesättigten Lsgg. wurde nach drei verschiedenen Methoden ermittelt. Die einfachste, aber am wenigsten befriedigende Methode bestand darin, daß gewogene Mengen der Lsgg. in Platintiegeln zur Trockne verdampft und die

Rückstände im Luftbade auf 150° erhitzt wurden. Es tritt dabei immer eine geringe Reduktion ein. Nach der zweiten Methode wurden die bei der Reduktion des Permanganats durch SO₂ gebildeten Mengen K₂SO₄ und MnSO₄ gewogen. Die dritte Methode bestand in der Titration mit Oxalsäure. Da alle drei Methoden im wesentlichen identische Resultate geben, so ist anzunehmen, daß keine derselben in merkbarem Grade durch konstante Fehler beeinflusst wird. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate wurden mit anfangs übersättigten Lsgg. erhalten:

Temperaturgrade	% KMnO ₄	Tle. KMnO ₄ auf 100 Tle. W.	Temperaturgrade	% KMnO ₄	Tle. KMnO ₄ auf 100 Tle. W.
0	2,75	2,83	40,0	11,16	12,56
9,8	4,13	4,31	45,0	12,73	14,58
19,8	5,96	6,34	50,0	14,45	16,89
24,8	7,06	7,59	55,0	16,20	19,33
29,8	8,28	9,03	65,0	20,02	25,03
34,8	9,64	10,67			

(Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1336—43. Septbr. [24/7.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

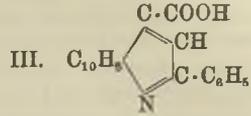
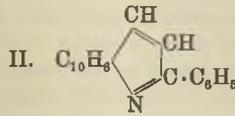
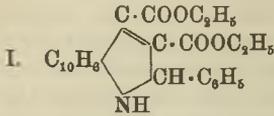
G. Arrivant, *Über die Bestandteile der Manganmolybdänlegierungen.* (Forts. von S. 857.) Unterwirft man die pulverisierten Gemische der beiden Oxyde in geeignetem Mengenverhältnis der Reduktion durch Al, so kann man zu Legierungen mit weit höherem Mo-Gehalt — bis zu 75% — gelangen. Diese Legierungen sind in der Regel Al-freie, völlig geschmolzene, homogene, sehr harte, luftbeständige, nicht magnetische Massen, von körnigem Bruch und silberweißer Farbe, die um so brüchiger sind, je mehr Mn sie enthalten. HNO₃ löst die Legierungen völlig, sd. konz. H₂SO₄ und schm. Alkalidisulfate zers. sie vollkommen. HCl und Essigsäure wirken auf die Legierungen mit weniger als 63% Mo lebhaft ein, dagegen ist Essigsäure auf die Legierungen mit höherem Mo-Gehalt wirkungslos. Behandelt man die Legierungen mit 35,11—43,94% Mo mit 10%ig. alkoh. Essigsäure, so hinterbleibt eine Verb. von der Zus. Mn₂Mo. Aus verschiedenen Legierungen mit 43,57 bis 59,25% Mo läßt sich durch stark verd. HCl eine Verb. von der Formel MnMo isolieren. Durch Einw. von mehr oder weniger konz. HCl auf die Legierungen mit 64,70—72,27% Mo erhält man die Verb. MnMo₂.

Diese 3 Legierungen Mn₂Mo, MnMo u. MnMo₂ bilden sich unter Kontraktion; sie stellen kristallinische, unmagnetische, stahlgraue Pulver dar, die durch Chlor langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, bei 300° unter Glüherscheinungen angegriffen, von Königswasser, HNO₃, sd. H₂SO₄ und schm. Alkalidisulfaten gel. werden. S und O reagieren bei Rotglut, Wasserdampf bei 250° auf diese Verb. HCl und HF greifen nur die Verb. Mn₂Mo an, Essigsäure wirkt auf keine der 3 Verb. ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 464—65. [1/10.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

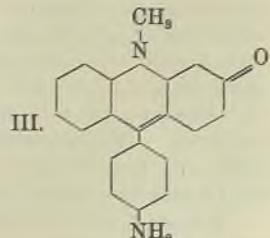
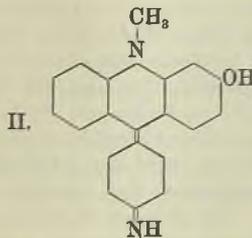
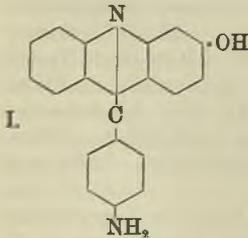
L. J. Simon und Ch. Mauguin, *Synthesen in der Chinolingruppe: Dihydrophenylnaphtochinolinindicarbonsäureester und seine Derivate.* (Forts. v. S. 1505.) Der Dihydrophenylnaphtochinolinindicarbonsäureester (I.) ist gegen verd. und konz. wss. Alkalilauge selbst in der Hitze sehr beständig, geht aber im Gegensatz zum Phenylnaphtochinolinindicarbonsäureester bei der Einwirkung von sd. 10%ig. alko-

holischer Kalilauge nicht in die entsprechende freie Säure, sondern in ein Gemisch von Phenylnaphtochinolin (II.) und Phenylnaphtochinolin-carbonsäure (III.) über.



Das bereits von DÖBNER auf einem anderen Wege erhaltene *Phenylnaphtochinolin*, $C_{10}H_{13}N$, kristallisiert aus Eisessig in weißen, schillernden Blättchen, F. 188 bis 189°, siedet oberhalb 360° unzerstört, wenig löslich in siedendem Alkohol u. Äther; seine Lsgg. fluoreszieren schön blau. Von den Salzen dieser Base ist das Trichloracetat, $C_{10}H_{13}N \cdot 2CCl_3 \cdot COOH$, am meisten charakteristisch. Die gleichfalls bereits von DÖBNER dargestellte *Phenylnaphtochinolin-carbonsäure*, $C_{10}H_{12}N \cdot COOH$, ist unl. in den meisten Lösungsmitteln, kaum l. in sd. Essigsäureanhydrid, aus dem sie in mkr. Parallelogrammen kristallisiert, ll. in h. H_2SO_4 und scheidet sich aus dieser Lsg. beim Erkalten als H_2SO_4 -Verb. in schönen, gelben Kristallen wieder ab. Schm. bei 296° unter Abspaltung von CO_2 und B. von Phenylnaphtochinolin. Die Alkalisalze sind kristallinisch und wl. in k. W.; das Ammoniumsalz zerfällt an der Luft in die freie S. und NH_3 . Besonders charakteristisch ist das in blauen Prismen kristallisierende ammoniakalische Kupfersalz. Eine Esterifizierung der S. gelingt nur mit Hilfe von Methylsulfat; der *Methylester*, F. 128°, ist seinerseits gegen sd. wss. Kalilauge völlig beständig. — Bei dem Vers., durch Einw. von freier Oxal-essigsäure auf Benzyliden- β -naphthylamin zu der freien Dihydrophenylnaphtochinolin-carbonsäure zu gelangen, trat Abspaltung von CO_2 aus der Oxal-essigsäure ein, und an Stelle der erwarteten S. entstand Phenylnaphtochinolin-carbonsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 466—68. [1/10.*]) DÜSTERBEHN.

Albert Ernest Dunstan und John Theodore Hewitt, *Studien in der Akridinreihe*. IV. Teil. *Die Methylierung des Chrysofenols*. (Forts. von C. 1906. I. 1832.) Aus ihren Unters. folgern die Vff., daß das von CLAUS durch Erhitzen von Chrysanilin mit Salzsäure unter Druck erhaltene *Chrysofenol* durch Ersatz der am Akridinkern stehenden NH_2 -Gruppe durch OH entstanden ist u. demnach *2-Hydroxy-5-p-aminophenylakridin*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (I.) darstellt. Dasselbe bildet braune Nadeln aus verd. Δ , F. 115°; l. in konz. und verd. H_2SO_4 mit tiefgrüner Fluoreszenz. — Chromat, $C_{19}H_{14}ON_2 \cdot H_2CrO_4$. Gelbes, kristallinisches Pulver, F. über 250°.



— Chloroplatinat, $(C_{19}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Braunes, sandiges Pulver. Eine Lsg. von Chrysofenolnitrat gibt einen gelblichweißen Nd. mit Silbernitrat. Chrysofenol-salze geben gelbe Ndd. mit Phosphormolybdänsäure und Kaliumferrocyanid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht zunächst ein essigsäures Salz des *Diacetylchrysofenols*, $C_{22}H_{22}O_5N_2$. Dunkelbraune Nadeln aus Eg, F. über 250°; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichblauer Fluoreszenz. Liefert mit Ammoniak freies

Diacetylchrysofenol, $C_{23}H_{18}O_3N_2$. Orangefarbiger Nd. Kristalle aus A., F. über 250° . — Chromat, $(C_{23}H_{18}O_3N_2)_2H_2CrO_4$. Gelber, kristallinischer Nd., F. über 250° . — Chloroplatinat, $(C_{23}H_{18}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$. Braungelbes, kristallinisches Pulver. — *Dibenzoylchrysofenol* konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Es entsteht nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. — Chromat, $(C_{25}H_{24}O_3N_2)_2H_2CrO_4$. Gelber, flockiger Nd. Wenn man Diacetylchrysofenol mit Dimethylsulfat und das entstehende Prod. mit verd. Schwefelsäure kocht, so liefert die erhaltene Lsg. bei genauer Neutralisation einen braunen Nd. einer *Anhydrobase*, $C_{20}H_{16}ON_2$, die die Konst. II. oder III. besitzen mufs. Tiefrotes, kristallinisches Pulver aus A., l. in Alkali und SS., unl. in Ä., l. in Aceton und A. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ (im Original steht $C_{20}H_{16}ON_2Cl$. D. Ref.). Dunkelrot. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{16}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Gelber, kristallinischer Nd. — Dichromat, $(C_{20}H_{16}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$. Gelber, kristallinischer Nd. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 243. 26/10.; J. Chem. Soc. London **89**. 1472—79. Oktober. London. East Ham Technical College.) POSNER.

A. Christensen, *Über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloide mit höheren Metallchloriden und über entsprechende Bromverbindungen*. Von natürlich vorkommenden Alkaloiden sind Verbb. dieser Art noch gar nicht bekannt, da die Einw. des aktiven Cl oder Br auf die Alkaloide die Darst. ungünstig beeinflusst. Bei den Dibromadditionsprodd. der Chinaalkaloide, mit denen sich Vf. seit einiger Zeit beschäftigt, ist diese Schwierigkeit nur in geringem Mafse vorhanden, so dafs ihr Verhalten in der angedeuteten Richtung geprüft werden konnte.

Plumbiverbb. Es sind bisher Doppelverbb. des Chinolin- u. Pyridinchlorhydrats (Z. f. anorg. Ch. **4**. 335; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1434) mit $PbCl_4$ bekannt geworden. Vf. hat versucht, die entsprechenden Verbb. des *Chinins*, *Cinchonidins* und *Cinchonins* darzustellen. Sie konnten auch als gelbe, kristallinische, jedoch sehr unbeständige Verbb. erhalten werden, so dafs weitere analytische Angaben nicht gemacht werden konnten. Die Schwierigkeit rührt daher, dafs das Bleitetrachlorid Chlor abgibt, welches dann auf das Alkaloid einwirkt. Für die Dibromadditionsprodd. der Chinaalkaloide kommt die sekundäre B. des Chlors nicht in Betracht. Verbb. dieser Gruppe mit $PbCl_4$ konnten daher in reinem Zustande dargestellt werden.

α -*Cinchonindibromidchlorhydratplumbichlorid*, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O$, wurde erhalten, indem das Alkaloid, in 8%ig. HCl gelöst, nach und nach mit der berechneten Menge $PbCl_4$ versetzt wurden; schwach gelbe Säulen. — Die entsprechende Verb. des β -*Cinchonidins* konnte nur amorph und in nicht reinem, analysenfähigem Zustand erhalten werden. — α -*Cinchonindibromidchlorhydratbleitetrachlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O$, gelbe Nadeln. — Die β -*Cinchonin*-verb. konnte nicht rein erhalten werden. Das aktive Cl läfst sich in diesen Verbb. durch schweflige S. nach BUNSEN (LIEBIGS Ann. **86**. 265) titrimetrisch ermitteln; der Gehalt an Pb wird einfach durch Fällen mit verd. H_2SO_4 unter Alkoholzusatz bestimmt. — β -*Cinchonindibromidbromhydratbleitetrabromid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HBr \cdot PbBr_4$, durch Perbromid verunreinigt, wird aus β -*Cinchonindibromid*, $PbBr_2$ und der berechneten Menge Br in essigsaurer Lsg. erhalten.

Manganverbindungen. Die sicherste Methode zur Darst. der Doppelverbb. von Dibromalkaloiden mit Manganiverbb. besteht nach den Unters. von O. T. CHRISTENSEN über Manganiverbb. (C. **1900**. II. 164) darin, das Alkaloidacetat mit Manganacetat, in Eg. gelöst, zu vermischen und mit 40%ig. HCl zu behandeln.

α -*Cinchonindibromidchlorhydratmanganichlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (?); grüne Kristalle; wird durch W. unter Ausscheidung höherer Manganoxyde zers.; durch Zusatz von KJ und HCl scheidet sich Superjodid aus; gibt sehr leicht, namentlich im Sonnenlicht, Chlor ab; die Analysen stimmen auf einen

Wassergehalt von 2 Molekülen, doch konnte wegen der leichten Chlorabgabe der Wassergehalt nicht quantitativ ermittelt werden. — β -Cinchonidindibromidchlorhydratmanganichlorid, $C_{19}H_{22}ON_3Br_2 \cdot 2HCl \cdot MnCl_3 \cdot H_2O$; grüne Kristalle; Eigenschaften wie die α -Verb. — α - u. β -Cinchonidinbromid liefern unter den gleichen Bedingungen amorphe, grüne Ndd. von geringer Beständigkeit.

Ferrichloridverb. Bekannt ist aus dieser Reihe bisher nur ein Chinolinchlorhydratferrichlorid, $C_9H_7N \cdot HCl \cdot FeCl_3$ von BORSBACH dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 431). Durch die Verss. des Vfs. hat sich ergeben, daß es als eine allgemeine Rk. der Alkaloide angesehen werden kann, in Form ihrer Chlorhydrate bei Ggw. genügender HCl-Mengen mit $FeCl_3$ Doppelsalze zu bilden. Die allgemeine Zus. der Chinaalkaloide ist: $Alk \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$, die übrigen entsprechen der Formel: $Alk \cdot HCl \cdot FeCl_3$.

Chininchlorhydratferrichlorid, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$, wird durch successives Versetzen einer salzsauren (15%) Chininlg. mit der berechneten Menge Ferrichlorid in W. u. 40%ig. HCl erhalten; schwefelgelbes Kristallpulver; ll. in W. — Cinchonidinchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$, gelbes Kristallpulver. — Cinchoninchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ (?), rechtwinklige, gelbe Kristalle. — α -Cinchonidindibromidchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$, wurde durch Auflösen des Alkaloids in verd. Essigsäure u. successiven Zusatz von $FeCl_3$ u. 40%ig. HCl dargestellt, gelbe Nadeln. — Strychninchlorhydratferrichlorid, $C_{31}H_{32}O_4N_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbbraune Zwillingkristalle. — Brucinchlorhydratferrichlorid, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$ (?), Sphärokristalle. — Cocainchlorhydratferrichlorid, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, lange, stumpf zugespitzte Kristalle. — Morphinchlorhydratferrichlorid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$. B. durch Einleiten von HCl in die mit $FeCl_3$ versetzte essigsäure Lsg. von Morphin; braune Nadeln; ll. in W. mit blauer Farbe und unter geringer Spaltung in Morphinchlorhydrat; die bekannte Rk. auf Morphin mit $FeCl_3$ beruht demnach auf der B. dieses Doppelsalzes. — Kaffeinchlorhydratferrichlorid, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$, sechseckige Kristalle. — Pyridinchlorhydratferrichlorid, $C_6H_5N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe, vierseitige Prismen. — Chinolinchlorhydratferrichlorid, $C_9H_7N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe, zugespitzte Säulen; sll. in W. — Aus diesen Unterss. folgt die allgemeine Regel, daß die Chlorhydrate der Alkaloide mit Ferrichlorid in HCl wl. Doppelsalze bilden; sie lassen sich bequem zur Best. der Äquivalentzahl der Alkaloide benutzen.

Ferribromidbromhydratverb. scheinen auch für die meisten Alkaloide zu existieren; sie sind indes viel unbeständiger als die Chlorverb. und werden in wss. Lsg. augenblicklich oder nach kurzer Zeit unter B. von Ferrobromid oder Superbromiden verändert; die Verb. konnten daher nur ausnahmsweise in reinem Zustande gewonnen werden. — Cinchonidinbromhydratferribromid, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HBr \cdot FeBr_3 \cdot 2H_2O$, entsteht durch Zusatz von $FeBr_3$ -Lsg. und starkem HBr zu einer Lsg. von Cinchonidin in verd. HBr; bernsteingelbe Kristalle. — Cinchonin- und Chininverb. wurden nicht rein erhalten; ebensowenig die Verb. der bromierten Chinaalkaloide. — Kaffeinbromhydratferribromid, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HBr \cdot FeBr_3 \cdot H_2O$, rotbraune Kristalle. — Chinolinbromhydratferribromid, $C_9H_7N \cdot HBr \cdot FeBr_3$, rotbraune, sechseckige Kristalle. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 161–87. 29/8. Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.)
HÖNIGSBERGER.

Thomas Osborne und Isaak F. Harris, Über die Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteinen. 2. Abhandlung. (Z. f. anal. Ch. 45. 693–702. — C. 1905. II. 141.)
RONA.

Physiologische Chemie.

F. v. Oefele, *Vergleichstabellen der flüchtigen Stickstoffverbindungen im menschlichen Kote*. Vf. weist darauf hin, daß es nötig sei, ohne jede Voreingenommenheit über die Natur der N-Verbb. darauf bedacht zu sein, den gesamten N des Kotes zu erhalten. Um dies zu erreichen, muß der frische, ungetrocknete Kot möglichst bald nach der Entleerung der Best. nach KJELDAHL unterworfen werden. Der Durchschnitt von 69 derartigen Analysen ergab 6,9% Gesamt-N, berechnet auf Trockensubstanz. Wurde aber der Kot zuvor getrocknet u. dann erst die Best. ausgeführt, so ergab sich ein Durchschnitt von 5,3% N, so daß 1,6% N sich beim Trocknen des Kotes verflüchtigt hatten. SELTER, Solingen, fand einen Verlust von 1,5% N beim Trocknen des Kotes, während WILEY, Washington, der nur gesunde Personen untersuchte, wesentlich niedrigere Werte fand. Vf. sieht das Verhältnis des flüchtigen zum Gesamt-N als Maß der N-Fäulnis im Darm an, das in vielen Fällen im Verhältnis zur Schwere der Erkrankung wächst. (Pharm. Centr.-H. 47. 867—69. 18/10. Bad Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

Hans Ury, *Über das Vorkommen von Gallensäuren in den Fäces in der Norm und unter pathologischen Verhältnissen*. In den normalen Stühlen kommen entweder gar keine oder höchstens minimale Spuren von Cholsäure vor; desgleichen fehlen Taurocholsäure u. Glykocholsäure gänzlich. In pathologischen Stühlen mit Änderung der n. festen Konsistenz sind Gallensäuren, sowohl in gespaltenem, als auch mitunter in ungespaltenem Zustand, nachweisbar, ihre Menge ist aber gering. Bezüglich der methodischen Einzelheiten cf. Original. (Arbeiten aus dem Pathol. Inst. zu Berlin. 22 SS. 6/10. Sep. v. Vf.) RONA.

S. Baglioni, *Einige Daten zur Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung verschiedener Körperflüssigkeiten von Seetieren (Fischen und einigen Wirbellosen)*. Im Blutserum von *Torpedo*, *Trygon* u. *Scyllium* konnte ein verhältnismäßig großer Extraktivstickstoffgehalt (Harnstoff) nachgewiesen werden, und zwar bei letzterem im Mittel 1,3% N, bei *Torpedo* 0,96% N, bei *Trygon* 1,33% N (als Harnstoff berechnet, bezw. 2,78%, 2,05%, 2,84%).

Das Blutserum der untersuchten Knochenfische nähert sich mehr dem auf dem Lande lebender Wirbeltiere. Der Gesamtextraktivstickstoff beträgt bei diesen im Mittel 0,08% (0,17% Harnstoff entsprechend). — Bezüglich des Eiweißgehaltes des Blutserums besteht zwischen Knorpel- und Knochenfischen kein so großer Unterschied. Im Mittel fand Vf. für *Scyllium stellare* 4,5%, für *Torpedo* und *Trygon* 4,6%, für Knochenfische 5,7%. Die Uterusfl. von *Torpedo* zeigt den gleichen Extraktivstickstoffgehalt wie das Blutserum dieses Tieres, während der Eiweißkörpergehalt bedeutend geringer ist als der des Blutserums. — Bezüglich der Zus. des Harnes cf. Original. — Die inneren Körperfl. der untersuchten Wirbellosen (Würmer, Mollusken, Arthropoden) enthalten alle Eiweiß, und zwar in geringster Menge jene Arten, die keine wahren, geschlossenen Blutgefäße besitzen. So besitzen die Würmer und niederen Mollusken (*Aplysia limacia*) nur Spuren bis 0,06 bis 0,28% Eiweiß, die höheren Mollusken (*Octopus vulgaris*) und die Arthropoden (*Maja squinado*) 10,6, bezw. 3,2% in ihrem Blute. Außerdem enthalten alle inneren Körperfl. der untersuchten Wirbellosen eine geringe Menge (Bruchteile von Zehntelprozenten) von Extraktivstickstoff. — Der Octopussharn enthält eine zwar geringe Menge von Extraktivstickstoff, die aber größer ist als die im Blute vorhandene (0,05% gegen 0,012%); er enthält außerdem beständig eine ziemlich große Eiweißmenge.

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 50—66. Okt. [28/7.] Neapel. Physiolog.-chem. Abt. d. zoolog. Station.) RONA.

Franz Tangl, *Untersuchungen über die Wärmetönung von Enzymreaktionen. I. Mitteilung. Bemerkungen über die biologische Bedeutung der Wärmetönung und Prinzip der Versuchsanordnung.* Vf. hat in seinem Institut systematisch die Unters. über die Wärmetönung von Enzymrkk. in erster Reihe der fermentativen Eiweißspaltungen in Angriff genommen (siehe die folgenden Referate). Die Versuchsanordnung war nach demselben Prinzip ange stellt, wie bei Vfs. Unterss. über die Entwicklungsarbeit im Vogel- u. Fischei (PFLÜGERS Arch. **93**. 327; **98**. 475. 490; **104**. 624; C. **1903**. II. 1080; **1904**. II. 1246) und in Bakterienkulturen. Wird in einem Gemische, in welchem die Enzymrk. vor sich geht, mit der kalorimetrischen Bombe der Gehalt an chemischer Energie vor und nach der Enzymwrkg. bestimmt, so kann aus der Differenz der zwei Bestimmungen die Wärmetönung bemessen werden. Die Verss. müssen jedoch so angeordnet sein, daß man in jedem Stadium derselben sich davon unterrichten kann, ob energiehaltige, flüchtige Verb. verloren gehen oder nicht, und die Vorbereitungen zu den kalorimetrischen Verbrennungen müssen so getroffen werden, daß weitere Zerss. vermieden werden. Die Verss. entscheiden einzig und allein die Frage, ob chemische Energie verbraucht wird oder nicht. (PFLÜGERS Arch. **115**. 1—6. 8/10. Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Roland v. Lengyel, *Untersuchungen über die Wärmetönung von Enzymreaktionen. II. Mitteilung. Einige Versuche über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes. Vorläufige Mitteilung* (vergl. vorstehendes Referat). Die Frage, ob während der Pepsinverdauung chemische Energie verloren geht, bezw. ob chemische Energie in Wärme umgesetzt wird, kann nach den Verss. dahin beantwortet werden, daß die Wärmetönung dieses Prozesses wahrscheinlich Null ist, jedenfalls geht er höchstens mit einer minimalen Wärme prod. einher. (PFLÜGERS Arch. **115**. 7—10. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Paul Hári, *Untersuchungen über die Wärmetönung von Enzymreaktionen. III. Mitteilung. Über die Wärmetönung der Trypsinverdauung des Eiweißes* (vgl. das vorstehende Referat). Die tryptische Verdauung des Eiweißes ist mit keiner Umwandlung von chemischer Energie in andere Energiearten verbunden; die Wärmetönung dieses hydrolytischen Prozesses ist demnach gleich Null. Der spezifische Energiegehalt (Verbrennungswärme von 1 g) der verdauten Trockensubstanz nimmt infolge der hydrolytischen Wasseraufnahme mit fortschreitender Verdauung ab. — Die an den verdauten Gemischen beobachteten geringen Energieverluste sind stets von einem Substanzverlust begleitet; sie sind durch jene Zerss. verursacht, die die zur kalorimetrischen Verbrennung notwendige Eindampfung der Verdauungsgemische erzeugt. Diese Zerss. führen zur B. flüchtiger organischer Verb., die chemische Energie mit sich führen. Solche Verb. entweichen manchmal, unter noch nicht näher bestimmten Bedingungen, schon während der tryptischen Verdauung. Auch die Eindampfung einer unverdauten Eiweiß-Fermentlsg. ist mit einem sehr geringen, aber nachweisbaren Energie- und Substanzverlust verbunden. (PFLÜGERS Arch. **115**. 11—51. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Paul Hári, *Über die intramolekulare Wasseraufnahme bei der tryptischen Verdauung des Eiweißes.* Die Verss. zeigen, daß während der tryptischen Verdauung mit fortschreitender Hydrolyse nicht nur eine Mitwirkung von W., sondern auch eine intramolekulare Wasseraufnahme stattfindet, deren Größe annähernd, wenn

auch nicht ganz genau der Trockensubstanzzunahme entspricht. (PFLÜGERS Arch. 115. 52—63. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Franz Tangl, *Untersuchungen über die Hydrogenionkonzentration im Inhalte des nüchternen menschlichen Magens*. Vf. bestimmte mit Konzentrationsketten den Hydrogenionengehalt des Magensaftes nüchternen Menschen. Die benutzte Konzentrationskette war stets die folgende: $H | \frac{1}{100} HCl | \frac{1}{8} NaCl | \frac{1}{8} NaCl | \text{Mageninhalt} | H$. — Wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, ist der Inhalt des gesunden, nüchternen menschlichen Magens fast ausnahmslos sauer. Der H-Ionen-gehalt schwankte, mit wenigen Ausnahmen, zwischen 0,016—0,085 g-Äquiv. pro Liter, was einem Gehalt an freier HCl von 0,016—0,089 g-Äquiv. oder 0,06%, resp. 0,33% entspricht; der Mageninhalt enthielt meist 0,02—0,03 g-Äquiv. H-Ionen, d. h. etwa 0,1% HCl entsprechende freie Säure. — In einigen Proben wurde außerdem mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH der Säuregehalt titriert, und zwar in parallelen Verss. mit Kongorot, resp. Phenolphthalein als Indikator. Die mit Kongorot erhaltenen Werte stimmen besser mit der aus dem H-Ionengehalt berechneten Säurekonzentration überein, wie die Phenolphthaleinwerte, die alle zu hoch sind. Es ist jedoch zu betonen, daß die Berechnung des Gehaltes an freier Säure aus den H-Ionenkonzentrationen nicht einwandfrei ist, da im Mageninhalt die die Dissociation des HCl zurückdrängenden Substanzen vorhanden sind. Das wirkliche Maß des Gehaltes an freier Säure ist aber die H-Ionenkonzentration, die man durch Titrieren nicht erfahren kann. (PFLÜGERS Arch. 115. 64—71. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Alexander Szili, *Untersuchungen über den Hydroxylionengehalt des placentaren (fötalen) Blutes*. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die HO-Ionenkonzentration des Placentarblutes zwischen den Werten $0,64—2,23 \times 10^{-7}$ g-Äquivalent pro Liter schwankt; zumeist aber zwischen $1,1—1,6 \times 10^{-7}$, das Mittel ist $1,5 \times 10^{-7}$. Das fötale Blut besitzt demnach einen HO-Ionengehalt, der dem des destillierten W. gleichkommt. — Die Menge des titrierbaren Alkalis entspricht 0,036—0,05 g-Äquivalent pro Liter; die häufigsten Werte finden sich zwischen 0,046—0,05. Das Mittel ist 0,0448. Das Placentarblut zeigt demnach denselben Gehalt an titrierbarem Alkali wie das mütterliche Blut. (PFLÜGERS Arch. 115. 72—81. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Alexander Szili, *Experimentelle Untersuchungen über Säureintoxikation*. Vf. suchte durch das Tierexperiment festzustellen, in welchem Maße die in die Blutbahn direkt gebrachte Säure die Alkalinität des Blutes verändert. Aus den Experimenten geht hervor, daß die verschiedenen Tiere intravenös eine große Quantität Säure vertragen (so z. B. bei Hammeln in $2\frac{1}{2}$ Stunden 0,23 g HCl, bei Kaninchen 0,25 g HCl, bei Hunden 0,1—0,345 g HCl pro 1 kg Körpergewicht), und daß bei diesen Säurevergiftungen sowohl die OH-Ionenkonzentration als auch der Gehalt des Blutes an titrierbarem Alkali sich beträchtlich um etwa 40—98% verringert. — Die Alkalinität des Blutes sinkt mit der zugeführten Säuremenge nicht proportional. Anfangs bewirkt dieselbe Säuremenge ein viel stärkeres Sinken der Alkalinität wie später. Nach der Säureinjektion zeigt das Blut eine verminderte Gerinnbarkeit. — Die Abnahme der Alkalinität bei tödlicher Säurevergiftung wurde sowohl beim Kaninchen wie beim Hund annähernd gleich gefunden, auch ist die relative Abnahme der HO-Ionenkonzentration bei beiden größer als die des titrierbaren Alkalis (95% gegen 78%). Ebenso blieb bei allen Tieren das Serum selbst unmittelbar vor dem Tode dem Lakmoid gegenüber alkalisch, obgleich der OH'-Gehalt geringer, der H'-Gehalt aber größer war, als der des destillierten Wassers.

— Hunde vertragen die Säurezufuhr viel kürzere Zeit als Kaninchen. (PFLÜGERS Arch. 115. 82—105. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Benedict, *Der Hydroxylionengehalt des Diabetikerblutes*. Der Gehalt des Diabetikerblutes an HO' unterscheidet sich auch in den Fällen mit abnormer Säureproduktion nicht von der Norm, d. i. dem HO'-Gehalt nach ist das Blut eine neutrale Fl. — Bei dem Coma diabeticum kann ein Absinken des HO'-Gehaltes unter die Norm stattfinden, doch ist dies nicht konstant. Selbst in den Fällen mit tatsächlich niedrigem HO'-Gehalt bewegen sich die Werte hart an der Grenze der neutralen Rk. (PFLÜGERS Arch. 115. 106—17. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

S. Goitein, *Über den Einfluss verschiedener Ca- und Mg-Zufuhr auf den Umsatz und die Menge dieser Stoffe im tierischen Organismus*. Das Ergebnis der an Kaninchen angestellten Verss. war, daß durch Ca- und Mg-reiche Nahrung der Organismus an diesen Stoffen angereichert werden kann, während Ca- u. Mg-arme Nahrung den Bestand an diesen Stoffen verringert. Diese Veränderungen betreffen hauptsächlich das Knochen- und Muskelsystem; besonders die Schwankungen im Mg-Gehalte der übrigen Organe sind gering. (PFLÜGERS Arch. 115. 118—51. 8/10. Budapest. Physiol.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Tangl und Stephan Weiser, *Über den Glyceringehalt des Blutes nach Untersuchungen mit dem Zeiselschen Jodidverfahren*. Nach dem „Jodidverf.“ von ZEISEL und FANTO (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 5. 729; C. 1902. I. 1424; Z. f. anal. Ch. 42. 549; C. 1903. II. 1148; vergl. auch STRITAB, Z. f. anal. Ch. 42. 579; C. 1903. II. 1148) läßt sich Glycerin von allen bisher bekannten Methoden am sichersten bestimmen. Für physiologische Zwecke ist das Verf. nur einmal — für Harn — angewendet worden (HERMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 422; C. 1904. II. 265); Vf. benutzten es zur Best. des Glycerins im Blute. Zu diesem Zwecke müssen vorher die Eiweißkörper, Fette, Lecithine, Cholesterine, Sulfate und Chloride aus dem Blute vollständig entfernt werden, was in folgender Weise geschieht. Etwa 1 kg Blut wird in 2—3 l 96%ig. A. unter fortwährendem Schütteln aufgefangen. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, der Niederschlag mit frischem Alkohol verrieben, weiter filtriert, zum Schluß der Niederschlag in der BUCHNERSchen Presse ausgepresst, die vereinigten alkoholischen Auszüge abdestilliert. Die letzten Spuren des A. werden in Porzellanschalen auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wird zur vollkommenen Entfernung der Eiweißkörper mit Essigsäure angesäuert und Phosphorwolframsäure zugegossen, der Nd. abcentrifugiert und gewaschen. Das Filtrat wie die Waschwässer werden mit PAe. angeschüttelt. Die von Eiweiß, Fett, Lecithin und Cholesterin befreite Lsg. wird eingengt, die überschüssige Phosphorwolframsäure etc. entfernt, dann weiter auf etwa 150 ccm eingengt, in die 4—5-fache Menge absol. A. gegossen; vom Chloridnd. wird abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz von W. auf 50 ccm eingengt. Dem Jodidverf. unterwirft man je 20 ccm dieser Lsg. — Das bei dem Verf. gewonnene flüchtige Jodalkyl konnte (mittels der V. MEYERSchen Rk.) als Isopropyljodid identifiziert werden. Da von allen Substanzen, die nach unseren heutigen Kenntnissen im normalen Blute vorkommen, das Glycerin das einzige ist, das ein sekundäres Jodid liefern kann, ist man berechtigt, das bei der beschriebenen Methode gewonnene flüchtige Jodid aus Glycerin abzuleiten. Da Glycerinphosphorsäure im Blutextrakte nicht vorhanden gewesen ist, konnte das darin nachgewiesene Glycerin nur freies Glycerin sein. Zum Schluß zeigen Vf., daß mit dem Verf. das gesamte freie Glycerin des Blutes quantitativ erhalten wird,

und dafs wiederholte nicht vollständige Eindampfungen des Extraktes zu keinem Glycerinverluste führen. — Wie die Unterss. zeigen, enthält Pferdeblut in 1000 g durchschnittlich 0,076 g, Rinderblut 0,070 g, das Plasma des Pferdeblutes 0,095 g Glycerin. — Das freie Glycerin ist im Plasma enthalten. (PFLÜGERS Arch. 115. 152 bis 174. 8/10. Budapest. Kgl. ung. tierphysiologische Versuchsstation.) RONA.

Giuseppe Comessatti, *Über die Änderung der Assimilationsgrenze für Zucker durch Muskelarbeit*. Wie es aus den Verss. zu ersehen ist, erhöht die Arbeit (bei Kaninchen) im Tretrad die Assimilationsgrenze für Glucose und Fruktose in etwa gleichen Mafse (zumeist um etwa 20%); bei der Galaktose fällt die Erhöhung nahezu in die Grenzen der Versuchsfehler. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 67—73. Oktober. Strafsburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

M. Bakunin u. V. Majone, *Toxikologische Untersuchungen über Strychnin*. Die bei verschiedenen Unterss. in den Organen wiedergefundene Menge des Alkaloids ist sehr gering und übersteigt selten den zehnten Teil der eingeführten. Die Ausscheidung des Strychnins mit dem Urin bei Hunden kann nach 72 Stdn. der Einführung als beendet angesehen werden. Näheres cf. Original. Von den Methoden zum Nachweis des Strychnins in den Organen mit Strychnin vergifteter Tiere erwies sich die von SENKOWSKI am wenigsten geeignet, als die beste fanden Vf. die von DRAGENDORFF, dann gut die von IPSEN u. die von STAS-OTTO. (Gaz. chim. ital. 36. II. 227—57. [20/2.] 1905.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Kabrhel, *Studien über den Filtrationseffekt der Grundwässer. I.* Vf. fand, dafs nach durchgeführter Sterilisation eines Röhrenbrunnens mikrobenfreies W. gewonnen werden kann, obwohl sich die Wirksamkeit des Brunnens auf wasserführende Schichten erstreckt, welche mit bakterieller Vegetation begabt sind. Es werden die verschiedensten Erklärungen für diese Erscheinung gegeben. Zugleich behauptet Vf., dafs die auf der ersten undurchlässigen Schicht befindlichen Grundwässer in 2—4 m Tiefe Bakterien enthalten. (Arch. f. Hyg. 58. 345—98. Prag.) PROSKAUER.

J. Weber, *Über den Fäkalstoff- und Bakteriengehalt der Milch*. Man hat zu verlangen, dafs die Handelsmilch keine Kuhkotteile enthalten darf; mit dem Schmutzgehalt hängt die hohe Bakterienzahl in vielen Milchsorten zusammen. Es werden dann vom Vf. die Verff. zur Gewinnung einer schmutzfreien, sowie bakterienarmen, bzw. -freien Milch besprochen. Als einfache und schnelle Methode zur Best. des Milchschmutzes wird die von WELLES angegebene (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 591; C. 1906. I. 94) empfohlen. (Chem.-Ztg. 30. 1035—36. 20/10. Winterthur. Jahresvers. Schweiz. Ver. analyt. Chem. in Freiburg 1906.) PROSKAUER.

A. Beythien, *Einige neuere Erfindungen der Nahrungsmittelchemie. Garantol*, „das beste Eierkonservierungsmittel der Welt“, besteht im wesentlichen aus Ferrosulfat (13,64%), Calciumhydroxyd (81,77%) und wenig Paraffinöl; die Wrkg. des Präparats, von dem 83,5 g 25 Pfennige kosten, läuft darauf hinaus, Kalkeier zu erzeugen, da das Eisensalz beim Anrühren mit W. sofort zersetzt wird.

FROMMS *Conglutin-Nährsalz-Mischung* ist der Analyse zufolge ein Gemisch von ungefähr 35% eines Proteinstoffs pflanzlichen Ursprunges (Conglutin aus Leguminosen oder Weizenkleber) mit 46% NaCl, 7% Magnesia usta und geringen Mengen Sulfaten und Phosphaten; es soll zu allen Speisen genossen den Stoff-

umsatz begünstigen und die Nerventätigkeit vorteilhaft beeinflussen; Preis pro kg 14,80 Mark.

Cacao, das „Getränk der Zukunft“, $\frac{1}{2}$ Pfund 1 Mark, ist offenbar ein Gemisch von Kakao mit 2,56% NaCl, 17,43% Zucker und ungefähr 10% Hafermehl. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 467—73. 15/10. [August.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)
DITTRICH.

Julius Wortmann, *Über den Einfluß der Temperatur auf Geruch und Geschmack der Weine*. Die vom Vf. mitgeteilten sehr ausgedehnten Prüfungen von Weiß- und Rotweinen, fehlerhaften und kranken Weinen haben gezeigt, daß die Qualität eines Weines nur bei einer gewissen, aber für ihn ganz bestimmten Temperatur (bei Weißweinen im allgemeinen 11°, bei Rotweinen 16,5°) voll zur Geltung kommt. Bei fehlerhaften und kranken Weinen kann es zur besseren Erkennung des Fehlers von Vorteil sein, die Weine auch unter die Kosttemperatur abzukühlen, bezw. über sie zu erwärmen. (Landw. Jahrb. 35. 741—836. 4/10. Geisenheim.)

MACH.

W. Kelhofer u. P. Huber, *Über die Anwendung von Schwefel und Kaliummetasulfit zur Konservierung des Weines*. Vff. haben mit den beiden Konservierungsmitteln vergleichende Verss. angestellt, die zu folgenden Ergebnissen führten: 1. Zwischen der aus Kaliummetasulfit, $K_2S_2O_5$, entstehenden und der durch Verbrennen von S erhaltenen SO_2 bestehen in der konservierenden Wrkg. keinerlei Unterschiede. — 2. Die Umwandlung in aldehydschweflige S. u. die Oxydation zu H_2SO_4 erfolgt in gleicher Weise, ob dem Wein die SO_2 in der einen oder anderen Form beigebracht wird. — 3. Der mit Kaliumsulfid behandelte Wein stimmt in seiner Zus. mit dem eingebrannten Wein insofern überein, als beide den nämlichen Gehalt an freier u. gebundener SO_2 , sowie an H_2SO_4 aufweisen; dieselben unterscheiden sich aber dadurch voneinander, daß der erstere einen durch die gleichzeitige Zufuhr von Kalium bedingten höheren Aschengehalt u. eine dementsprechend größere Alkalität zeigt, als der eingebrannte. — 4. Die Erhöhung im Aschengehalt des mit Kaliumsulfid versetzten Weines ist zwar bei mäßigem Zusatz des Konservierungsmittels im Vergleich zu derjenigen bei Behandlung mit freier SO_2 nur unbedeutend, die Abweichung im Mineralgehalt, sowie in den Alkalitätsverhältnissen steigert sich indes bei beträchtlichem oder oft wiederholtem mäßigem Zusatz an Metasulfit derart, daß solche Weine in ihrer Zus. und auch in ihren Geschmacksverhältnissen unnatürlich erscheinen und leicht zu Komplikationen im Weinverkehr Anlaß geben. — 5. Der Haupteinwand, der gegen das Kaliumsulfid als Konservierungsmittel für Wein erhoben werden kann, liegt in der mißbräuchlichen Anwendung. Dieser kann insoweit begegnet werden, als gesundheitsschädliche Zusätze durch Best. der SO_2 und eventuell der H_2SO_4 im Wein jederzeit konstatiert werden können. Die Möglichkeit des Mißbrauches schließt den richtigen Gebrauch des Kaliumsulfids nicht aus, wenn zugegeben werden muß, daß dadurch ein wirklicher Fortschritt in der Kellerwirtschaft erzielt wird. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 44. 625—29. 22/9. 651—54. 29/9. 667—69. 6/10. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Versuchsanstalt f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.)
DÜSTERBEHN.

H. Müller-Thurgau, *Über den Einfluß der schwefeligen Säure auf Entwicklung und Haltbarkeit der Obstweine*. Durch das Einbrennen des frisch abgepressten Obstes läßt sich die Beschaffenheit der Pilzflora verbessern u. eine reinere Gärung erzielen; vornehmlich werden die Apiculatushefen geschädigt, sowie die den Milchsäurestich verursachenden Stäbchenbakterien. Je früher die SO_2 nach dem Pressen des Obstes dem Saft zugefügt wird, um so besser macht sich dieser günstige Einfluß geltend. Der in den eingebrannten Obstweinen nach abgeschlossener Gärung

gegenüber den nicht eingebrannten verbleibende grössere Zuckerrest ist nicht darauf zurückzuführen, daß infolge der Einw. der SO_2 weniger A. entstanden wäre, denn erstere Weine enthalten meist sogar mehr A. als letztere. — Der Gehalt an nicht-flüchtiger S. wird in solchen Mosten bei Ggw. von Hefe allein in der Regel mehr oder weniger erhöht, durch Einw. der Milchsäurebakterien allein stets vermindert. In den eingebrannten Säften bildete sich bedeutend weniger flüchtige S., als in den nicht eingebrannten, besonders dann, wenn es gelingt, die Wrkg. der Bakterien völlig auszuschließen. Der Gehalt an Milchsäure zeigt gleichfalls einen Zusammenhang mit der Ggw. von SO_2 , indem der nicht eingebrannte Saft ca. 3-mal soviel Milchsäure enthält, wie der eingebrannte.

Die freie SO_2 verschwindet nach dem Einbrennen schnell; in den vergorenen Weinen findet sich davon nur wenig vor. Dagegen hat der Gehalt an gesamtter SO_2 nicht wesentlich abgenommen; daher kann von der SO_2 nur wenig mit der bei der Gärung entstehenden CO_2 entwichen sein. Eine Oxydation zu H_2SO_4 hat in erheblichem Maße nicht stattgefunden, sondern die SO_2 wird voraussichtlich als aldehydschweflige S. gebunden. Obwohl eine Schädlichkeit durch das Einbrennen nicht entsteht, möchte Vf. es dennoch nur bei Mosten angewendet wissen, bei deren Gärung Bakterien, sowie Apiculatushefen und Schimmelpilze voraussichtlich stark überhand nehmen würden, z. B. bei Mosten aus säurearmen Äpfeln oder Birnen, namentlich aus überreifen und teigen Birnen, ferner bei Mosten aus Trauben, die entsprechend der Sorte oder infolge zu weit vorgeschrittener Reife arm an S. sind, und endlich bei Mosten aus stark faulen Trauben. Die Resultate dieser in kleineren Maßstabe angelegten Verss. fanden durch die Ergebnisse von Unterss., die in Fässern angestellt wurden, ihre Bestätigung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 11—19. 8/9. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

PROSKAUER.

A. Behre und A. Segin, Über die Wirkung der Konservierungsmittel. Um die Mengen der verschiedenen Stoffe kennen zu lernen, welche eine Konservierung der mit ihnen versetzten Lebensmittel gewährleisten, insbesondere aber auch, um die frischhaltende Wrkg. der bekanntesten und beliebtesten Konservierungsmittel vergleichsweise zu bestimmen, versetzten Vf. Fleischsaft in sterilisierten Kölbchen mit verschiedenen Mengen (0,1—1,0, sowie 0,02—0,08 und 1,2—2,0 g) von Formaldehyd, Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, Natriumbenzoat, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Konservesalz und beobachteten denselben vierzehn Tage lang. Sie fanden, daß Formaldehyd alle anderen Mittel überragt — schon Zusätze von 0,02 g auf 100 ccm erhielten den Fleischsaft unverändert —, und daß die Salze in ihrer Wrkg. hinter den entsprechenden SS. zurückstehen; Benzoesäure übertrifft die Salicylsäure und Borsäure; organische Körper wirken besser als anorganische, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Konservesalz zeigten kaum irgend welche konservierende Kraft. In Bezug auf die Veränderung des Blutfarbstoffs zeigte es sich, daß der Zers. eine Zunahme der Rotfärbung vorausging, während die am stärksten wirkenden Mittel, wie Formaldehyd, den Blutfarbstoff kaum änderten; es ergibt sich daraus, daß die Kraft der Konservierung des Fleisches und die Erhaltung der Farbe des Blutes im umgekehrten Verhältnis zueinander steht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 461—67. 15/10. [August.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

DITTRICH.

G. Lebbin, Ameisensäure als Konservierungsmittel. Da infolge des behördlichen Verbotes der Anwendung der wichtigsten Konservierungsmittel auf Fleisch und Fleischwaren Ersatzmittel für diese gesucht werden, hat Vf. praktische Verss. mit Ameisensäure an Fruchtsäften, Brot, Marmeladen, frischen Früchten, leicht ver-

derblichen Küchenpräparaten sowie Fleisch u. Fleischwaren angestellt, die sämtlich mit Schimmel, bezw. Fäulnisstoffen geimpft waren. Ein Zusatz von 0,15% wasserfreier Ameisensäure genügte regelmäßig, um alle diese Nahrungsmittel ohne Veränderung des Geschmacks in gutem Zustande zu erhalten. Oft reichte schon 0,10% S. aus, ausser bei Citronen- und Kirschsafft, die bekanntlich auch größerer Mengen Salicylsäure zur Konservierung bedürfen.

Bezüglich der noch nicht untersuchten *Wrkg. stark verd. Ameisensäurelsgg. auf den tierischen Organismus* stellte Vf. gemeinsam mit **Kallmann** Vers. an Kaninchen an, in deren Magen mehrmals 10, bezw. 25 ccm 1- und 2% ig. Ameisensäure, sowie 3,57% ig. Essigsäure eingeführt wurden. Hierdurch wurde mit der Zeit eine beträchtliche Schädigung der Nieren herausgebildet, die jedoch nichts anderes als eine allgemeine Säurewrkg. ist, wie sie bei entsprechend großen Dosen (3,5, bezw. 7 g Ameisensäure oder 13,5 g Essigsäure) auch beim Menschen eintreten würde. Für Genußzwecke ist aber die Ameisensäure als eine doppelt so starke Säure zu betrachten als wie die Essigsäure, da, obgleich sich die Mol.-Geww. wie 3:4 verhalten, 3% ige Ameisensäure merklich saurer schmeckt als 4% ige Essigsäure. — Bei Versuchen an Menschen, welche 2—4 Wochen lang täglich $\frac{1}{2}$ l einer wohl-schmeckenden Limonade aus Himbeersaft und Leitungswasser unter Zusatz von 0,5 g Ameisensäure tranken, traten keinerlei Beschwerden u. kein Eiweiß im Harn auf. Eine solche Menge Ameisensäure würde aber bei Zusatz von 0,15% S. zum Fruchtsaft einem täglichen Genuß von 800 g Fruchtsirup entsprechen. (Chem.-Ztg. 30. 1009—11. 13/10. Berlin.) HAHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Berthelot, *Synthese des Amethysts; Untersuchungen über die natürliche oder künstliche Färbung einiger Edelsteine unter dem Einfluß radioaktiver Körper*. Die violette Färbung des Amethystquarzes wird auf die Ggw. sehr geringer Mengen von peroxydiertem Mn zurückgeführt. Erhitzt man diese Amethystkristalle in einer an dem einen Ende geschlossenen, an dem anderen Ende offenen Glasröhre auf 300°, so werden sie farblos und bleiben es auch nach dem Erkalten anscheinend unbegrenzt im diffusen Licht und selbst stundenlang im direkten Sonnenlicht. Unterwirft man diese farblos gewordenen Amethystkristalle im Dunkeln derart der Einw. induzierter Radiumstrahlen, daß man das Radiumchlorid in eine Glasröhre einschmilzt, diese mit aschefreiem Filtrierpapier unwickelt und wieder in eine zweite, etwas weitere Röhre einschließt, so nehmen die Amethystkristalle langsam infolge einer Wiederoxydation des Mn ihre violette Färbung wieder an. Ein farbloses Röhren aus geschmolzenem, amorphem, eine Spur Mn enthaltendem Quarz färbt sich unter den gleichen Versuchsbedingungen unter dem Einfluß der Radiumbestrahlung ebenfalls violett. Wie der Amethyst verhält sich auch der natürliche violette *Fluorit*.

Sogenanntes bleihaltiges *Kristallglas* färbt sich vermöge eines geringen Mn-Gehaltes unter dem Einfluß der Induktionsstrahlen des Radiums ebenfalls violett. Dieses künstlich gefärbte Glas wird beim Erhitzen wieder farblos, um sich bei der Einw. der Induktionsstrahlen des Ra — sogar innerhalb einer Quarzröhre — von neuem zu färben. Das künstlich gefärbte Kristallglas vermag dagegen farbloses Glas allein ohne Ggw. von Ra nicht zu färben.

Rauchquarz, grüner *Fluorit* und grüner *Smaragd* entfärben sich gleichfalls beim Erhitzen, ohne aber ihre Färbung durch Radiumbestrahlung wiederzuerhalten, weil hier die die Färbung bedingende organische Substanz beim Erhitzen zerstört wird. Andererseits wird natürlicher, blauvioletter und roter *Korund* beim Erhitzen

überhaupt nicht entfärbt; die Färbung dieses Edelsteins ist also nicht auf einen Mn-Gehalt zurückzuführen.

Aschefreies *Filtrierpapier* wird, wenn das Radiumchlorid sich in einer geschmolzenen Glasröhre befindet, ebenfalls, wenn auch langsamer als bei direkter Bestrahlung (S. 660), infolge von Ozonbildung gebräunt. — Trockenes *Cyan* kondensiert sich langsam unter dem Einfluß der Induktionsstrahlen des Ra, ebenso bei der Einw. der X-Strahlen.

Die obigen Verss. beweisen die Ggw. von unterirdischen Strahlungen und deren Rolle bei der Färbung der natürlichen Gesteine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 477—88. [8/10.*]) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu, *Über die seltenen Gase der Thermalquellen. I. Gesamtbestimmung: allgemeines Vorkommen von Argon und Helium.* (J. Pharm. Chim. [6] 24. 337—50. 16/10. — C. 1906. I. 498; II. 156.) DÜSTERBEHN.

R. Legendre, *Über den Gehalt der Seeluft an Kohlensäure.* Vf. hat auf offenem Meere in der Höhe der Küste der Bretagne die Seeluft an 14 verschiedenen Punkten auf ihren CO₂-Gehalt untersucht und im Mittel 33,5 l CO₂ pro 100 cbm Luft gefunden, ein Wert, welcher dem in Paris auf dem Observatorium von Montsouris gefundenen sehr nahe kommt. Die Bestst. wurden an Ort und Stelle mit Hilfe des App. von LÉVY und PÉCOUL ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 526—28. [8/10.*]) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

H. Droop Richmond und E. H. Miller, *Untersuchungsmethode für Milch.* (Cf. THORPE, J. Chem. Soc. London 87. 206; C. 1905. I. 1340.) Die Vff. zeigen, daß die im „Government Laboratory“ benutzte „Maceration Methode“ für frische Milch etwas zu hohe Werte für die festen Nichtfette gibt. Man kann aber nach dieser Methode die Zus. der Originalmilch genügend sicher ermitteln, falls nicht starke Buttersäuregärung oder sonst eine anormale Zers. eingetreten ist. Dagegen ist die *Best. der flüchtigen SS.* nicht gut, so daß die Vff. an ihrer Stelle das Verf. von DUCLAUX empfehlen, welches aber dahin abgeändert werden muß, daß bei Beginn der Destillationen eine zur völligen Neutralisation der angewandten Soda ausreichende Menge n. H₂SO₄ hinzugefügt wird. Zur Berechnung der Resultate wurden die früher (The Analyst 20. 217; C. 95. II. 949) angegebenen Formeln etwas modifiziert: $y = x^{2.1}$ für Buttersäure, $y = x^{1.18}$ für Propionsäure und $y = x^{1.5}$ für Essigsäure, wenn x das Volumen der Fl. in der Retorte und y die darin enthaltene S. bedeutet, bezogen auf die Gesamtmengen = 1. — Bezüglich des Wertes der *Ammoniakkorrektion* hegen die Vff. Zweifel. Da dieselbe aber immer nur klein ist, kann sie beibehalten werden, denn beim Eindampfen der Milch unterliegen die Eiweißstoffe Veränderungen, welche von geringen Verlusten begleitet sind. Es zeigt sich auch, daß größeren Mengen von NH₃ höhere Aldehydzahlen (vgl. S. 716) entsprechen. — Von Korrekturen, die im „G. L.“ nicht ausgeführt werden, empfehlen die Vff. eine Erhöhung des Wertes für *Milchsucker* nach der Menge der vorhandenen Milchsäure und eine Berücksichtigung des *Aldehyds*, welcher beim Extrahieren der Fette dem verwendeten Äther von den Nichtfetten entzogen wird. Es besteht nämlich ein Zusammenhang zwischen der Zunahme des Säuregehaltes und der Abnahme der Menge des Aldehyds, welcher so erklärt wird, daß der Aldehyd durch Kondensation mit basischen Gruppen der Eiweißspaltungsprodd. den Säuregehalt der festen Nichtfette erhöht. (The Analyst 31. 317—33. Oktober. [14/7.*]) FRANZ.

Lucien Robin, *Über den Nachweis von Verfälschungen der Butter durch Kokosfett und Oleomargarine*. Das Verf. baut sich aus folgenden Beobachtungen auf. Die Fettsäuren der Kokosbutter sind bei 15° in ca. 60%ig. A. nahezu völlig l., während diejenigen der reinen Butter nur teilweise, diejenigen der Margarine swl. in diesem Lösungsmittel sind. Der Gehalt an wasserlöslichen Fettsäuren ist bei der Butter ein weit größerer, als bei der Kokosbutter und der Margarine. Die Kokosbutter enthält weit mehr Fettsäuren, welche in 60%ig. A. l., in W. aber unl. sind, als reine Butter und Margarine. — Die Arbeitsweise ist folgende. 5 g geschmolzene, filtrierte Butter erhitzt man in einem 150 ccm-Mefskolben 5 Min. lang mit 25 ccm alkoh. Kalilauge am Rückflusskühler und verdünnt die Fl. nach dem Erkalten mit so viel W., daß ein etwa 56,5%ig. A. resultiert. In einem zweiten, gewöhnlichen Kolben führt man mit 25 ccm der gleichen alkoh. Kalilauge einen blinden Vers. aus u. titriert in beiden Kolben das KOH mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. HCl von etwa 56,5% Alkoholgehalt zurück. Die Differenz ergibt die Menge $\frac{1}{2}$ -n. HCl, welche zur Abscheidung der Fettsäuren im ersten Kolben notwendig ist. Man zers. die Seife mit dieser Menge HCl, füllt mit 56,5%ig. A. bis zur Marke auf, kühlt in fließendem W. bis auf etwa 15° ab und filtriert. In 50 ccm Filtrat ermittelt man durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH in Ggw. von Phenolphthalein die in 56,5%ig. A. l. Fettsäuren und rechnet den erhaltenen Wert auf 1 g Butter in ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge um. Weitere 50 ccm Filtrat dampft man in einem Becherglase auf dem Wasserbade auf 15 ccm ein, filtriert die in W. unl. Fettsäuren auf einem kleinen, glatten Filter ab, wäscht sie viermal mit h. W. nach, löst sie in einem Gemisch aus 2 Thn. 95%ig. A. u. 1 Thl. Ä. auf u. bestimmt, wie oben angegeben, durch Titration die in W. unl., in 56,5%ig. A. l. Fettsäuren. Aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an in W. l. Fettsäuren.

Eine Reihe derartiger Bestat. an reiner Butter, Kokosbutter u. Margarine führte zu folgenden Werten:

	Butter	Margarine	Kokosfett
In A. l. SS.	11,67—14,83	2,67	46,69
In W. unl. SS.	5,51— 8,31	2,56	44,71
In W. l. SS.	5,92— 6,66	0,11	1,98
In W. unl. SS. : in W. l. SS. (10-fach).	8,3 —12,7	232,7	225,9

(C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512—14. [8/10.*])

DÜSTERBEHN.

B. Kühn und G. Halfpaap, *Zur Kenntnis der Welmanschen Reaktion auf Pflanzenöle*. Zur Aufklärung der Tatsache, daß *Oleomargarine* und *Talg* die *WELMANSche* Rk. geben, ohne daß sich durch die Phytostearinprobe Pflanzenfette nachweisen lassen, untersuchten Vff. eine große Reihe Öle und fanden, daß bei diesen und auch bei *Oleomargarine* u. *Talg* die Rk. ausbleibt oder schwächer wird, wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt oder an der Luft erwärmt oder gar mit oxydierenden Agenzien (HNO_3 , H_2O_2) erhitzt werden. Durch A. läßt sich aus einigen Ölen, weniger gut aus *Oleomargarine* und *Talg*, ein darin ll. Körper ausziehen, welcher eine äußerst intensive *WELMANSche* Rk. gibt. Es kommt also die reduzierende Eigenschaft nicht dem Öle selbst, sondern einem Nebenbestandteil desselben zu, welcher ein Farbstoff zu sein scheint, worauf auch schon *SOLTSIEN* (Z. f. öffentl. Ch. 5. 228; C. 99. II. 321) hingewiesen hat, offenbar ein leicht oxydables, nicht flüchtiges Eiweißabbauprod. Für letzteres spricht auch der Umstand, daß Harn ebenfalls die *WELMANSche* Rk. sehr stark gibt, u. daß *Oleomargarine* ein aus der Niereegend, also dem Harnsekretionsorgan, gewonnenes Fett ist.

Die *WELMANSche* Rk. ist daher für *Oleomargarine* und *Talg* ohne Wert, für

Schweineschmalz ist sie dagegen wichtig, da durch ihr Eintreten der Zusatz von Pflanzenfetten nachgewiesen wird, ein Ausbleiben jedoch nicht ihre Abwesenheit beweist, da sie vorher zerstört sein können. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufm. 12. 449 bis 455. 15/10. Stettin. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle.) DITTRICH.

A. Manasse, *Über die quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn*. Vf. prüfte verschiedene Methoden der Zuckerbest. — namentlich bei geringen Zuckermengen — im Urin. Die KNAPPSche Methode erwies sich als ungeeignet, hingegen führte Titration nach FEHLING bei Vorbehandlung des Urins nach PATÉIN und DUFAU (J. Pharm. Chim. [6] 10. 433; C. 1900. I. 69) manchmal, wenn auch nicht immer, gut zum Ziele. Mit der von LAVALLE modifizierten Zuckerbest. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2170; C. 1905. II. 274) mit FEHLINGScher Lsg. erzielt man nur dann gute Erfolge, wenn man im geschlossenen Kolben und unter Ammoniakzusatz titriert. (Arbeiten aus dem Patholog. Inst. zu Berlin. 11. S. 6/10. Sep. v. Vf.) RONÀ.

P. Biginelli, *Über Fehlerquellen, die dem Kerner-Wellerschen Verfahren zum Nachweis von isomeren Basen des Chinins im Chininsulfat anhaften*. Um bei der Analyse von basischem Chininsulfat nach der KERNERSchen Methode (Z. f. anal. Ch. 1. 159) verlässliche Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, daß das Chininsulfat verwittert sein muß, d. h. nur 2 Mol. H_2O enthält, um beim Abwägen des Chinins den Einfluß des W. auf die Probe zu vermeiden. Zu diesem Zweck kann man das Chininsulfat auch über 40—50° kurze Zeit erhitzen und dann 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur liegen lassen. Die Menge des bei der Probe benutzten W., die Temperatur, die Zeit der Abkühlung etc. ist genau festzusetzen, da sonst Differenzen bei der Best. nach KERNER eintreten. Überhaupt kann nach der KERNERSchen Methode ein Chinin, selbst wenn es rein ist, leicht für schlecht erklärt werden, wie andererseits diese Probe auch nicht genügt, um die Nebenalkaloide des Chinins nachzuweisen. Zu ihrer Ergänzung wird man stets noch die Aschenmenge und besonders auch die Löslichkeit in einem A.-Chlf.-Gemisch bestimmen. Schließlich macht Vf. noch verschiedene Vorschläge, um die KERNERSche Probe möglichst verlässlich zu machen, da es an einer einfacheren Methode bisher fehlt. (Boll. Chim. Farm. 45. 253—60. April. 291—96. April. 372—75. Mai. 489—93. Juli. 604—6. August. 708—11. Oktober. Rom. Chem. Lab. des öffentl. Gesundheitsamtes.) ROTH-Cöthen.

D. Holde u. K. Schäfer, *Zur Untersuchung von Asphaltpulvern auf Bitumengehalt*. Für die Beurteilung der Güte eines Asphalts sind besonders die Feststellung der vorhandenen Bitumenmenge und die Entscheidung, ob natürliches oder künstliches Bitumen vorliegt. Die Vff. beschreiben die im Königl. Materialprüfungsamt gebräuchlichen Methoden. Der Gehalt an Bitumen wird durch Extraktion mit Chlf. bestimmt. Die in der filtrierten Chlf.-Lsg. sich immer von neuem zeigenden Ndd. sind nicht asphaltinsäure Salze, sondern äußerst feinverteilte, anorganische Salze, die durch einfache Filtration nicht zu trennen sind. Von der durch Extraktion gefundenen Bitumenmenge muß daher der Aschengehalt abgezogen werden. Die vorhandenen, in Chloroform unlöslichen, organischen Stoffe sind unwesentlich und können vernachlässigt werden. Zur Feststellung der Art des Bitumens hat HOLDE in seinem Buch: „Untersuchung der Mineralöle etc.“, die erforderlichen Anweisungen gegeben. Dazu kommt die Prüfung auf phenolartige Stoffe nach GRÄFE (Chem.-Ztg. 30. 298; C. 1906. I. 1678). (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Großlichterfeld-West 24. 109—14.) POSNER.

Technische Chemie.

Kedesdi, *Eisen-Nickel-Mangan-Kohlenstoff-Legierungen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der Vorträge von CARPENTER, HADFIELD und P. LONGMUIR vor der Institution of Mechanical Engineers. Als Ausgangsmaterial für die Verss. diente bestes schwedisches Holzkohlenroheisen, das mit der nötigen Menge Ni und schwedischem Weisseisen zusammengeschmolzen wurde. Der Ni-Gehalt schwankte zwischen 0—20%; der C konnte gleichmäßig zwischen 0,4—0,52% gehalten werden, während das Mn von 0,79—1,03% schwankte. Auch hier zeigte sich die oft beobachtete Schwierigkeit, bei einer Serie gleichen Mn-Gehalt zu bekommen, da bei dem Zusammenschmelzen ein Verlust an Mn durch Übergehen in die Schlacke von 24—46% eintritt. Mit Probestäben von Nickelstählen wurden Biegeproben, Zugfestigkeits-, Torsions-, Druck-, Schlagverss., Härteprüfungen vorgenommen, ferner der Elastizitätsmodul, der elektrische Widerstand, das magnetische Verhalten, die D., Wärmeausdehnung, Korrosion bestimmt und graphisch dargestellt. Die Unterss. erstreckten sich weiter auch auf die metallographisch-mikroskopische Prüfung, doch muß wegen dieser Unterss. und ihrer Ergebnisse auf das Original verwiesen werden. — Eine kurze Nachschrift bringt Einwände von J. O. ARNOLD gegen die obigen Unterss. (Stahl u. Eisen 26. 1054—59. 1/9. und 1177—84. 1/10.)

ROTH-Cöthen.

A. Tixier, *Über die Theorie der Firnisse*. Vf. wendet sich gegen die von COFFIGNIER (Mon. scient. [4] 20. I. 106; C. 1906. I. 795) erhobenen Einwände, die er nicht als gegen seine Theorie (Mon. scient. [4] 18. 413; 19. II. 576; C. 1904. II. 573; 1905. II. 721) sprechend anerkennen kann. (Mon. scient. [4] 20. II. 726—30. Oktober.)

ROTH-Cöthen.

Arthur Müller, *Bemerkungen über Glühkörper aus Kunstseide, sog. Kupferzelluloseglühkörper*. Gegen das von W. BRUNO (S. 919) als neu mitgeteilte Verf. zur Herst. von Glühkörpern aus Kupferzellulose erhebt Vf. den Einwand, dafs es im wesentlichen auf den Grundlagen des bereits praktisch erprobten Patents von PLAISSETY (DRP. 129 013 u. 141 244; J. f. Gasbel. 45. 793; 46. 359) nachgebildet sei. Die Originalität des BRUNOSCHEN Verf. könne auch nicht in der Wahl der Kupferzellulose als Faser liegen. Ebenso wenig erkennt Vf. die von BRUNO angedeutete Verwendung von Wasserstoffsperoxyd als neu an. Dies wird durch einen Einspruch der Firma G. P. DROSSBACH in Freiberg i. S. begründet, der bald (vgl. S. 1147) nach der Publikation von BRUNO erhoben worden ist.

In sachlicher Hinsicht bemerkt Vf., dafs die Ausfällung des Thoriums durch H_2O_2 nicht von BENZ zuerst beschrieben, sondern bereits von LECOQ DE BOISBAUDRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 605) und CLEVE (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 34. 578. 581) erwähnt wurde. Ebenso bedürfe die Äußerung einer Richtigstellung, dafs das Cersperoxyd ein so gut wie unerforschter Körper sei. Das Cersperoxydhydrat ist bereits 1843 beschrieben und seither vielfach untersucht worden. (Z. f. angew. Ch. 43. 1810—12. 26/10. [24/9.])

HÖNIGSBERGER.

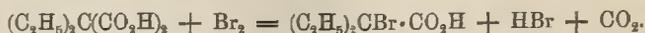
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 175585 vom 23/4. 1904. [12/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Brom-*

dialkylacetamiden. Anstatt gemäß Patent 158220 (C. 1905. I. 635) aus den Dialkylmalonsäuren die Dialkylessigsäuren darzustellen und diese dann in die gesuchten Dialkylacetamide überzuführen, kann man auf die Dialkylmalonsäuren direkt Brom einwirken lassen und die so erhaltenen Bromalkylessigsäuren dann in Amid überführen. Zu diesem Zweck werden die Dialkylmalonsäuren, z. B. *Diäthylmalonsäure*, mit äquimolekularen Mengen Brom in geschlossenen Gefäßen mehrere Stunden auf etwa 160—180° erhitzt. Bei dieser Rk. erfolgt Abspaltung von Kohlensäure und Eintritt des Broms in das Molekül des Malonsäurerestes in einer Operation:



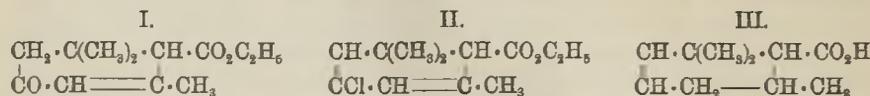
Die *Diäthylbromessigsäure* stellt ein helles, rauchendes, gelbliches Öl vor, das bei etwa 200—201° unter Bromwasserstoffabspaltung siedet. In W. ist es kaum, in A. oder Ä. hingegen ll. Ihre Verarbeitung auf das Amid kann nach der in der Patentschrift 158220 angegebenen Weise erfolgen, nur bleibt der Bromzusatz nach erfolgter Darst. des Säurehalogenids fort, vielmehr wird es dann direkt in das Amid übergeführt. An Stelle der dort angegebenen 576 g Dipropylessigsäure (4 Moleküle) kommen hier 780 g (4 Moleküle) der Diäthylbromessigsäure zur Anwendung. Die *Brommethylpropylessigsäure* siedet bei 204—205°, die *Bromäthylpropylessigsäure* bei 212—213°, die *Bromdipropylessigsäure* bei 228—230°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die bei der Bromdiäthylessigsäure.

Kl. 21o. Nr. 175586 vom 5/4. 1905. [16/10. 1906].

Alfred von Janson, Schloß Gerdauen, Ostpr., *Verfahren zur Darstellung des ω-Chloracetanilids und seiner Homologen*. Das Verf. zur Darst. des *ω-Chloracetanilids* und seiner Homologen ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Chloressigsäure* auf die Salze des *Anilins* und seiner Homologen in Ggw. von *Phosphorchloriden* oder von *Thionylchlorid* einwirken läßt. Dieses Verf. bietet den Vorteil, daß mit Leichtigkeit eine Ausbeute von 70—80% an *ω-Chloracetanilid* erhalten werden kann. Das *ω-Chloracetanilid* dient zur Herst. von synthetischem *Indigo*.

Kl. 12o. Nr. 175587 vom 25/5. 1905. [17/10. 1906].

Georg Merling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Δ-4-Cyklogeraniumsäure (1,3,3-Trimethylcyklohexen[4]-carbonsäure[2])*. Das Verf. zur Darst. von *Δ-4-Cyklogeraniumsäure* (III.) und deren Estern besteht darin, daß aus *Isophoroncarbonsäureester* (I.; vgl. Patentschrift 148080; C. 1904. I. 328) u. Phosphor-pentachlorid zunächst Monochlordehydro-*Δ-2,4-cyklogeraniumsäureester* (II.) hergestellt und dieser direkt oder nach vorhergehendem Verseifen mit Natrium oder Natriumamalgam behandelt wird.



Beim Eintragen von gepulvertem Phosphor-pentachlorid in mit Eis gekühlten Isophoroncarbonsäureester erfolgt zunächst Auflösung ohne erhebliche Chlorwasserstoffentw.; nach dem Herausnehmen aus dem Eis und schließlichem Erwärmen auf dem Wasserbade wird 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten. Das hierbei erhaltene rotbraune Öl wird sofort der Dest. im luftverdünnten Raum unterworfen. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids geht unter 6 mm Druck von 108—112° der *Monochlordehydro-Δ-2,4-cyklogeraniumsäureester* (II.) als gelbliches Öl über, das durch eine geringe Menge eines festen, aus mkr. Nadelchen bestehenden Körpers von unbekannter Natur gefärbt ist und von diesem durch kurzes Erwärmen mit

einer kleinen Menge alkoh. Kalis befreit werden kann (Ausbeute 80% der Theorie). Der reine Ester ist ein farbloses u. geruchloses Öl, Kp. 108°; er reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte und absorbiert an der Luft rapid Sauerstoff unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Beim Kochen mit alkoh. Kali (unter Luftabschlufs) spaltet der frisch destillierte Ester keine Spur Chlorwasserstoff ab, sondern wird glatt zu *Monochlordehydro-Δ-2,4-cyklogeraniumsäure* verseift, die aus Essigester oder Bzl. in großen, glänzenden, farblosen Prismen kristallisiert und sich an der Luft ebenso leicht oxydiert wie ihr Ester. Die S. läßt sich in alkoh.-alkal. Lsg. ohne vorausgehende Isolierung durch Einw. von Natrium quantitativ in *Δ-4-Cyklogeraniumsäure* (III.) überführen; diese kristallisiert aus h. Essigester oder Lg. beim Erkalten in großen, wohlausgebildeten, glasglänzenden Prismen, die bei 102—102,5° schm.; Kp. 123,5°; ll. in A., Ä., Bzl. und Aceton. Die Lsg. der S. in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte. Das Dibromadditionsprod. unterscheidet sich von der Dibromdihydro- α -cyklogeraniumsäure TIEMANNs durch seine Unbeständigkeit, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Bromwasserstoff abspaltet und sich in eine Monobrom- Δ -cyklogeraniumsäure verwandelt. — Der Äthylester der Δ -4-Cyklogeraniumsäure, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, durch Kochen der alkoh. Lsg. des Kaliumsalzes mit Jodäthyl, ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Kp. 94°. Derselbe Ester entsteht auch durch Reduktion des Monochlordehydro- Δ -2,4-cyklogeraniumsäureesters mit Natrium und A., doch bilden sich daneben durch gleichzeitige Reduktion des $COOC_2H_5$ erhebliche Mengen des Carbinols $C_9H_{15} \cdot CH_2 \cdot OH$. — Das Anilid der Δ -4-Cyklogeraniumsäure, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, bildet farblose Nadeln, F. 157—157,5°; ll. in h. A., wl. in k. W. — Die Δ -4-Cyklogeraniumsäure soll zur Darst. von Iron dienen.

Kl. 12^a. Nr. 175 662 vom 19/3. 1902. [10/10. 1906].

Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. und Dr. W. Naschold, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid*. Rohes oder vorgereinigtes *Pinenhydrochlorid* wird mit hydrolytisch wirkenden Agenzien so lange behandelt, bis eine Probe des Prod. beim Vergleich mit reinem Pinenhydrochlorid ergibt, daß eine leichtere Abspaltung von Chlorwasserstoff als beim reinen Pinenhydrochlorid nicht mehr erfolgt. Durch diese vorsichtige Verseifung werden die Chlorwasserstoff leicht abspaltenden Nebenprod., die von der Darstellung her dem Pinenhydrochlorid anhaften und die Ursache der mangelhaften Haltbarkeit des Prod. sind, beseitigt. Als Verseifungsmittel kommen W., verd. SS., Alkalien, Erdalkalien und Carbonate der Alkalien u. Erdalkalien in Betracht. Die Temperatur wird zweckmäßig so hoch gewählt, daß das angewendete rohe Pinenhydrochlorid vollständig verflüssigt ist, z. B. bei 80—100°. Bei einer niederen Temperatur bleibt die Verseifung leicht unvollständig oder erfordert zu lange Zeit. Das Ende der Operation kann beispielsweise daran erkannt werden, daß eine Probe beim Kochen mit verd. säurefreiem A. keine erhebliche Mengen von freier S. mehr ergibt. Besser ist es, an einer nicht zu kleinen Probe in üblicher Weise die Verseifungszahl zu bestimmen und sie mit derjenigen des reinen Pinenhydrochlorids bei gleichen Verseifungsbedingungen zu vergleichen. Das Prod. behält bei vorsichtigem Aufbewahren seine neutrale Rk. für längere Zeit. Ein Nachteil desselben besteht darin, daß es erhebliche Mengen öligler Körper enthält, welche den F. herabdrücken und die technische Brauchbarkeit beeinträchtigen. Zu ihrer Entfernung behandelt man das Prod. mit polymerisierenden Agenzien, z. B. mäßig konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Durch Dest., Sublimation u. dergl. erhält man dann ein reines Prod. von weißer Farbe und hohem F.

Kl. 12^a. Nr. 175 588 vom 19/3. 1904. [13/10. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-düiminopyrimidinen. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von dialkylierten Malonitrilen auf Dicyandiamid in Ggw. alkal. Kondensationsmittel in glatter Weise Pyrimidinderivate entstehen, denen aller Wahrscheinlichkeit nach nebenstehende Formel zukommt, worin R = Alkyl. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von 5-Diäthyl-2-cyanimino-4,6-düiminopyrimidin aus Dicyandiamid und Diäthylmalonitril durch Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade. Das Prod. kristallisiert aus h. W. in kleinen Nadeln, F. 270°; wl. in h. W. und den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln; zll. in verd. Alkalien und SS. Durch Verseifung erhält man aus dem Prod. Diäthylbarbitursäure.

Kl. 12p. Nr. 175 589 vom 6/7. 1904. [13/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175588 vom 19/3. 1904; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-düiminopyrimidinen. Die Kondensation des Dicyandiamids mit den dialkylierten Malonitrilen in Ggw. von alkalischen Kondensationsmitteln vollzieht sich glatter und mit besserer Ausbeute, wenn man statt des in dem Hauptpatent vorgesehenen Erhitzen auf dem Wasserbade nunmehr auf höhere Temperatur und unter Druck erhitzt. Bei dem in der Patentschrift angegebenen ausführlichen Beispiel für die Darst. von 5-Diäthyl-2-cyanimino-4,6-düiminopyrimidin aus Dicyandiamid und Diäthylmalonitril wird mit alkoh. Kaliumäthylat 4—5 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt.

Kl. 12p. Nr. 175590 vom 10/8. 1904. [4/10. 1906].

Ernst Vahlen, Halle a. S., Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkorns. Das Verf. zur Darst. eines wasserl., kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkorns ist dadurch gekennzeichnet, daß man den wss. Mutterkornauszug mit Bariumhydroxyd behandelt, den entstehenden Nd. abfiltriert, aus dem Filtrat das Bariumhydroxyd in üblicher Weise abscheidet, nach Eindampfen den sirupartigen Rückstand mit h. absol. A. behandelt und schließlic die alkoh. Lsg. zur Kristallisation bringt. Man gewinnt so aus dem Mutterkorn pro kg mehrere g des Clavin genannten Prod., das aus 75% ig. A. in farblosen Nadeln kristallisiert. Clavin ist stickstoffhaltig, in W. ll. mit neutraler Rk., nicht fällbar durch Alkalien. In absol. A. in der Kälte unl., in der Hitze swl., in Ä., Essigester, Petroläther unl. Das Clavin bewirkt, trächtigen Tieren injiziert, heftige Uteruskontraktionen.

Kl. 12p. Nr. 175591 vom 15/12. 1904. [4/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175590 vom 10/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Ernst Vahlen, Halle a. S., Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkorns. Das durch Pat. 175590 (vorstehend) geschützte Verf. zur Gewinnung von Clavin aus Mutterkorn wird dahin abgeändert, daß man zur Extraktion des sirupartigen Eindampfungsrückstandes des wss. Mutterkornauszuges einen Weingeist von ungefähr 75 Vol.-% verwendet zum Zwecke, die vorgängige Behandlung des wss. Auszuges mit Bariumhydroxyd zu ersparen.

Kl. 12p. Nr. 175592 vom 11/2. 1905. [29/9. 1906].

Otto Wolfes, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. Das Verf. besteht darin, daß man CC-Dialkylmono-, -di- und -triimino-barbitursäuren oder deren in der 2-Iminogruppe durch Cyan, bezw. Alkyl sub-

stituierte Derivate mit Alkylnitriten behandelt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *5-Diäthyl-2-imino-4,6-dioxypprimidin*, *5-Diäthyl-4-imino-2,6-dioxypprimidin*, *5-Diäthyl-2,4-dimino-6-oxypyrimidin* oder aus *5-Diäthyl-2-methylimino-4,6-dioxypprimidin* (dargestellt durch Kondensation von Diäthylmalonester und Methylguanidin) durch Erhitzen mit *Amylnitrit* mit oder ohne Zusatz von A.

Kl. 12p. Nr. 175794 vom 4/11. 1903. [13/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung fester, wasserlöslicher, Silbersalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate. Wird protalbin- oder lysalbinsaures Natrium mit der dem Natriumgehalt äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt, so entsteht wl. protalbin-, bzw. lysalbinsaures Silber, welches durch Kali oder Natronlauge wieder in Lsg. geht. In dieser Lsg. ist das Silber nicht in sog. „organischer Bindung“, sondern als kolloidales Silberhydroxyd oder Silberoxyd enthalten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. [1902] 2206; C. 1902. II. 252). Es wurde nun gefunden, daß sich nicht nur Hydroxyde u. Oxyde der Schwermetalle mit Hilfe von protalbin-, bzw. lysalbinsaurem Alkali in kolloidaler Form gewinnen lassen, sondern daß man durch einfache Umsetzungen aus den kolloidalen Hydroxyden u. aus den Schwermetallsalzen der beiden Eiweißspaltungsprodd. auch Schwermetallsalze in kolloidaler Lsg., wie auch in fester, kolloidal wasserlöslicher Form gewinnen kann. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. des bisher in kolloidaler Form unbekanntes Silbercarbonats u. des tertiären Silberphosphats, sowie des kolloidalen Chlor-, Brom- und Jodsilbers. Wird z. B. protalbin- oder lysalbinsaures Natrium mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt, so fällt protalbin-, bzw. lysalbinsaures Silber aus. Filtriert man die Fällungen ab (Auswaschen ist nicht nötig) und versetzt man die in W. suspendierten Silbersalze mit Sodalg., so tritt Lsg. ein unter B. einer milchigen Fl., die das typische Aussehen einer kolloidalen Lsg. zeigt (Erwärmen auf 50–60° beschleunigt den Lösungsvorgang). Die so erhaltene Fl. ist in auffallendem Licht undurchsichtig wie Milch, in durchfallendem Licht völlig klar und in dünner Schicht mit gelber Farbe durchsichtig. Werden diese Lsgg. im Dunkeln durch Dialyse gegen W. von überschüssiger Soda befreit und vor Licht geschützt im Vakuum bei niedriger Temperatur (zuerst bei 50–60°, zuletzt bei 30–40°) zur Trockne gebracht, so resultieren dunkle, in W. ll., glänzende Lamellen. Infolge einer geringfügigen Reduktionswrkg. der organischen Komponente läßt sich nicht vermeiden, daß während der Dialyse und beim Eindunsten etwas kolloidales Silber entsteht, daher die dunkle Färbung der Präparate in festem Zustande. Diese Prodd. von kolloidalem Silbercarbonat mit protalbin-, bzw. lysalbinsaurem Natrium zeigen folgende Eigenschaften in wss. Lsg.: Durch SS. werden sie unter Kohlensäureentw. zers. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Lsg. klar und durchsichtig, das milchige Aussehen verschwindet, da ja nun eine wirkliche Lsg. von Silbercarbonatammoniak entstanden ist; ein weiterer Beweis für die Kolloidnatur der Präparate. Gegen wss. Lsgg. von Neutralsalzen sind die Lsgg. des kolloidalen Silbercarbonats infolge der schützenden Wrkg. der organischen Komponente sehr beständig. Erwärmt man sie z. B. mit Kochsalzlg., so tritt keine Fällung ein, wohl aber bildet sich durch Wechselwrkg. kolloidales Chlorsilber u. Natriumcarbonat. Die festen Präparate, aus protalbinsaurem Silber dargestellt, enthalten etwa 15% Silber nebst der äquivalenten Menge Kohlensäure, die aus lysalbinsaurem Silber ungefähr 25% Silber in Form von kolloidalem Silbercarbonat. Eine Abänderung des Verf. besteht darin, daß man nach der Dialyse der Lsgg., welche die kolloidalen Silbersalze enthalten, diese erneut mit Silbernitrat versetzt und unter Wiederholung des Verfahrens den Gehalt der Lösungen an kolloidalen Silbersalzen anreichert.

Kl. 12 p. Nr. 175795 vom 6/7. 1904. [13/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158591 vom 16/9. 1903; vgl. C. 1905. I. 784.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins*. Im Patent 158591 ist unter anderem die Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern oder den Substitutionsprodukten dieser Ester mit Hilfe von alkal. Mitteln beschrieben. Nach dem Verf. dieser Patentschrift werden bei der Kondensation von Dicyandiamid und Dialkylmalonestern die betreffenden *Cyaniminodialkyl-dioxy-pyrimidine*, je nach der Art des verwendeten Dialkylmalonesters, der Natur des zum Alkoholat verwendeten A. und der Zeitdauer des Erhitzens, in variablen Ausbeuten erhalten, indem die Ausbeuten gewissermaßen Funktionen obiger drei Faktoren sind. Im allgemeinen ergibt sich, daß unter sonst gleichen Verhältnissen die Ausbeuten um so höher sind, einen je höheren Kp. der A. hat und je länger man erhitzt. Eine quantitative oder annähernd quantitative Ausbeute ist jedoch in den meisten Fällen nicht zu erzielen, da bei zu langem Erhitzen, bezw. bei zu hohem Kp. des A. Nebenrk. eintreten. Es wurde nun gefunden, daß alle diese Mißstände fortfallen, wenn man im geschlossenen Gefäß u. unter Druck arbeitet. Man ist dann unabhängig vom Kp. und kann jede beliebige Temperatur wählen. Am besten erfolgt die Rk. bei etwa 120°, sie ist dann binnen 8 Stdn. nahezu quantitativ vollendet. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *2-Cyanimino-4,6-dioxy-5-diäthylpyrimidin*.

Kl. 12 p. Nr. 175796 vom 20/7. 1904. [6/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166362 vom 28/5. 1904; vgl. C. 1906. I. 619.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther*. Durch Pat. 166362 ist ein Verf. zur Darst. von Bromalkylaten der Morphinalkyläther geschützt, welches in der Einw. von Bromalkylen auf die Morphinalkyläther, bezw. auf die Alkalisalze von Morphinbromalkylaten oder Morphin selbst besteht. Es wurde nun weiter gefunden, daß die Bromalkylate der Morphinalkyläther auch aus den Dialkylsulfatadditionsprodd. der letzteren gewonnen werden können. Diese Methode führt zwar insbesondere beim Morphinmethyläther (Codein) nicht ohne weiteres zum Ziel, da die Bromalkylate dieses Alkaloids in wss. Lsg. nicht ausgesalzen werden, es wurde aber gefunden, daß auch in diesem Falle eine quantitative Gewinnung des quaternären Salzes sich erreichen läßt, wenn man die wss. Lsg. des Dialkylsulfatadditionsprod. nach Zusatz eines Brommetallsalzes konzentriert, bezw. zur Trockene bringt und mit A., Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert. Auch bei dieser Arbeitsweise dürfte die Umsetzung in der wss. Lsg. bereits erfolgen. Es ist indessen nicht erforderlich, erst die wss. Lsg. herzustellen, da ferner gefunden wurde, daß eine Umsetzung zwischen den quaternären alkylschwefelsauren Salzen und den Metallbromiden in der gewünschten Weise auch stattfindet, wenn man die Lsg. der quaternären alkylschwefelsauren Salze der Morphinalkyläther in A., Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln mit den in der Lsg. suspendierten Bromiden zusammenbringt, bezw. mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt.

Die für die Herstellung der Bromalkylate erforderlichen Dialkylsulfatadditionsprodd. der Morphinalkyläther können mit Leichtigkeit durch Zusammenbringen molekularer Mengen Morphinalkyläther und Dialkylsulfat mit oder ohne ein indifferentes Lösungsmittel oder durch Einw. von zwei oder mehr Mol. Dialkylsulfat auf die alkoh. Lsg. von Morphinalkali oder -erdalkali gewonnen werden. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Codeinbromäthylat*, $C_{20}H_{28}NO_3Br \cdot 5H_2O$, und von *Codeinbrommethylat*, $C_{19}H_{24}NO_3Br$.

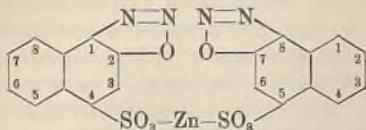
Kl. 12^q. Nr. 175663 vom 10/12. 1901. [4/10. 1906]

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Halogenderivaten der β -Oxyanthrachinone*. Wie sich einige Aminoxyanthrachinone durch Behandlung in wss. Suspension mit Brom durch Substitution der Hydroxylgruppe durch Halogen in im Kern bromierte Oxyanthrachinone überführen lassen (Pat. 126 015, vgl. C. 1901. II. 1242), so lassen sich nun auch β -Oxyanthrachinone, insbesondere 2-Monoxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, sowie Flavopurpurin und Isopurpurin in wss. Suspension bromieren, wobei man mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte zu Di- und Trisubstitutionsderivaten gelangt. Die Substitution erfolgt hier im Gegensatz zu den nur α -Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinonen, bei welchen das Halogenatom in die p-Stellung tritt, vorzugsweise in der β -Stellung und erst, nachdem die vorhandenen β -Stellungen besetzt sind, wird die α -Stellung in Angriff genommen. Die auf diese Weise erhaltenen Bromderivate sind mit den bereits beschriebenen nicht identisch. Die entstehenden Bromkörper sind sehr beständiger Natur; sie lassen sich unzersetzt umkristallisieren, gehen mit verd. Alkali unzersetzt in Lsg. und werden aus dieser Lsg. mit SS. gefällt. Beim Sublimieren erleiden sie Zers., indem freies Halogen entweicht. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, wobei mehr oder weniger leicht Sulfosäuren gebildet werden, bleibt das Halogen im Kern. Die neuen Bromderivate bilden, insofern dieselben von färbenden Oxyanthrachinonen herkommen, direkt Farbstoffe. Die Bromderivate der nicht färbenden Oxyanthrachinone sollen als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe dienen. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des Dibrom-2-oxyanthrachinons aus Mono-2-oxyanthrachinon, der Dibromanthraflavinsäure, der Tribromanthraflavinsäure und eines Gemenges von Di- und Tribromflavopurpurin.

Kl. 12^q. Nr. 175593 vom 18/10. 1904. [4/10. 1906].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphtalinsulfosäuren*. o-Aminonaphtolsulfosäuren lassen sich selbst bei Ersatz der Mineralsäuren durch organische SS. nicht diazotieren. Dies gelingt nun, wenn man auf Salze dieser Aminonaphtolsulfosäuren Zinknitrit ohne Zusatz irgendwelcher Säuren einwirken läßt. Es ist dabei durchaus nicht erforderlich, daß eine Lsg. der Aminonaphtolsulfosäuren verwendet wird, vielmehr kann die Rk. mit einer Suspension, bezw. Paste der Aminonaphtolsulfosäuren ausgeführt werden. Ferner ist es überflüssig, isoliertes Zinknitrit zu benutzen, man gelangt vielmehr zu dem gleichen Ergebnis, wenn man ein wasserlösliches Zinksalz, z. B. Zinkchlorid oder Zinksulfat und die äquivalente Menge Alkalinitrit verwendet. Im besonderen kann die Anordnung in der Weise getroffen werden, daß man zu der wss. Suspension der Aminonaphtolsulfosäuren die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali zusetzt, hierauf das Zinksalz u. zum Schluß das salpetrige Säure Salz hinzufügt. Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man zu der angeteigten Aminonaphtolsulfosäure die Lsg. des Zinksalzes hinzufügt, welcher vorher das Alkali hinzugesetzt wurde. Es ist des Ferneren nicht erforderlich, daß man neutrale Salze der Aminonaphtolsulfosäuren verwendet; man erreicht das gleiche Ziel, wenn man zu der Aminonaphtolmonosulfosäure oder zu den sauren Salzen der Aminonaphtolpolysulfosäuren das Zinksalz vorteilhaft in äquivalentem Verhältnisse zusetzt, aus welchem vorher vorteilhaft mit wenig Ammoniak oder einem fixen Alkali etwas Zinkoxyd ausgefällt worden ist, um sicher zu sein, daß keine Mineralsäure mehr vorhanden ist. In den beiden letzteren Fällen wird zum Schlusse zu dem Reaktionsgemisch die der angewendeten Aminonaphtolsulfosäure entsprechende Menge Nitrit hinzugefügt. In allen Fällen bildet sich Zinknitrit, das auch in Abwesenheit von SS. in Zinkoxyd und salpetrige Säure zerfällt; die Diazotierung schreitet in dem

Reaktionsgemisch auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Die erhaltenen Reaktionsprodd. stellen *Zinksalze der Diazooxydsulfosäuren* vor. Bei Verwendung der *1,2-Aminonaphtol-4-sulfosäure* dürfte dem Reaktionsprod. nebenstehende Zus. zugeschrieben werden. Das Zinksalz ist selbst in h. W. swl. und kristallisiert daraus in bronze- bis messingglänzenden, deutlich ausgebildeten kristallwasserhaltigen Nadeln. Durch Umsetzung mit Soda erhält man das Natriumsalz, welches in W. leichter l. ist und in goldgelben, derben Prismen, bezw. Nadeln kristallisiert. SS. fallen in dem einen wie in dem anderen Falle die schwer lösliche Diazooxydsulfosäure. Zur Kombination mit den üblichen Farbstoffkomponenten ist das unmittelbar erhaltene Reaktionsprod. verwendbar. Die Anwesenheit des Zinks ist der Farbstoffbildung durchaus nicht schädlich, man erhält Zinksalze der Farbstoffe, die entweder unmittelbar oder nach Überführung in die Farbsäuren verwendet werden können. Ausser der Darst. des obigen Zinksalzes wird noch die des Zinksalzes aus der Diazooxydverbindung der *1,2-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure* beschrieben.



hält man das Natriumsalz, welches in W. leichter l. ist und in goldgelben, derben Prismen, bezw. Nadeln kristallisiert. SS. fallen in dem einen wie in dem anderen Falle die schwer lösliche Diazooxydsulfosäure. Zur Kombination mit den üblichen Farbstoffkomponenten ist das unmittelbar erhaltene Reaktionsprod. verwendbar. Die Anwesenheit des Zinks ist der Farbstoffbildung durchaus nicht schädlich, man erhält Zinksalze der Farbstoffe, die entweder unmittelbar oder nach Überführung in die Farbsäuren verwendet werden können. Ausser der Darst. des obigen Zinksalzes wird noch die des Zinksalzes aus der Diazooxydverbindung der *1,2-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure* beschrieben.

Kl. 12q. Nr. 175797 vom 23/8. 1905. [5/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben. Das Verf. zur Darst. des für die Herst. von Indigo wichtigen *Phenylglycins* u. seiner Homologen geschieht in einfacher Weise, indem man *Nitrobenzol*, bezw. *o*-, *m*- oder *p*-*Nitrotoluol* mit *Eisen* und *Chloressigsäure* in der Wärme behandelt.

Kl. 17g. Nr. 174362 vom 28/11. 1904. [5/10. 1906].

Rudolf Mewes, Berlin, Luftverflüssigungs- u. Gastrennungsverfahren mit oder ohne Nutzbarmachung der äusseren Arbeit. Dieses neue Verf. zur Verflüssigung von Luft und zur Trennung derselben mit oder ohne Nutzbarmachung der äusseren Arbeit besteht darin, dass man vorgekühlte Druckluft zwecks Erzielung starker Temperaturerniedrigung in ein künstlich erhaltenes Vakuum strömen lässt und die dort expandierte Luft, nachdem sie im Gegenstrom mit der frisch nachströmenden Luft ihre Wärme in bekannter Weise ausgetauscht hat, unter möglicher Belassung ihrer Geschwindigkeitsenergie in die Atmosphäre oder einen Behälter schafft, so dass die Temperaturerniedrigung fast ausschliesslich durch die Umsetzung der Druckenergie in Geschwindigkeitsenergie bewirkt wird. Dabei kann man auch so verfahren, dass man die expandierende Luft nicht auf die sich bildende fl. Luft ausströmen, sondern von ihr weg oder parallel zu ihrer Oberfläche abströmen lässt, um Umsetzung der Strömungsenergie in schädliche Wärme durch Reibung u. Stoss zu verhüten und an der Oberfläche verstärktes Vakuum zu bewirken. Zu dem Zweck ist das Endteil der Ausströmungsdüse bei senkrechter Anwendung derselben um 180, bezw. 90° gebogen.

Kl. 18b. Nr. 175814 vom 17/1. 1904. [16/10. 1906].

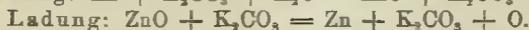
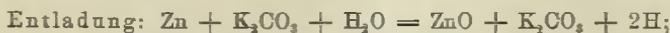
(Zus.-Pat. zu Nr. 165492 vom 15/10. 1903.)

Walther Mathesius, Berlin, Anwendung des Verfahrens nach Patent 165492 zur Abscheidung von Verunreinigungen aus Metall-, besonders Eisenbädern. Das Verf. des Hauptpatents, wonach Roheisenbäder durch Beigabe von Calcium oder Calciumlegierungen entphosphort werden, lässt sich nun auch zur Abscheidung von Verunreinigungen (Schlackenresten) aus Metallbädern in der Weise benutzen, dass den Frischschlackenreste, Eisenphosphide, Sulfide u. s. w. enthaltenden Bädern, so-

lange wie sie sich in Ofengeißspannen oder Mischern befinden, *metallisches Calcium* oder eine *Legierung von Calcium und Aluminium* hinzugesetzt wird, worauf dem Metallbad zur Entmischung genügende Ruhe gelassen wird, bevor es weiter zum Gusse verwendet wird. Dabei kann die Einführung des Calciums mittels *Elektrolyse* derart geschehen, daß das Metallbad die Kathode und kalkbaisische, über dem Metall befindliche Schlackenbäder den Elektrolyten darstellen, wobei gleichzeitig die Abscheidung der suspendierten Schlackenreste aus dem Metall durch Ionisierung der Bäder befördert wird.

Kl. 21b. Nr. 176893 vom 1/5. 1904. [2/10. 1906].

Ferdinand Eduard Polzeninsz und Robert B. Goldschmidt, Brüssel, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung poröser Zinkplatten für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten*. Man hat bereits poröse Zinkplatten für die genannten Sammler durch Pastierung von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat und Reduktion herzustellen versucht, doch fiel schon bei der Reduktion der größte Teil der M. von dem Träger wieder ab. Dieser Übelstand wird nun gründlich beseitigt bei den neuen porösen Zinkplatten, welche durch Niederschlagen von Zink in porösem, nicht schwammigem Zustande auf geeigneten Trägern unter Verwendung einer Leg. von *Kieselfluorwasserstoff* als Elektrolyten erhalten werden. Solche Zinkplatten werden dann als negative Polelektroden mit positiven Elektrodenplatten aus Nickel, Kupfer od. dgl. in eine die Elektroden im Ruhezustand des Elements nicht angreifende FL., z. B. eine Lsg. von Alkalicarbonat, eingesetzt. Bei der Entladung wird dann das Zink in Zinkoxyd übergeführt, das aber an der Platte haften bleibt und während der Ladung wieder in metallisches Zink zurückverwandelt wird entsprechend den Gleichungen:



Der Elektrolyt leitet hierbei also nur den Strom, nimmt aber an der chemischen Umsetzung keinen Teil.

Kl. 21r. Nr. 178475 vom 10/9. 1905. [15/10. 1906].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Walther Harnst, Berlin, *Herstellung von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolfram oder Wolframlegierungen und Leitern zweiter Klasse, insbesondere seltenen Erden*. Man hat bereits Glühkörper aus Gemischen von Tantal u. seltenen Erden dadurch hergestellt, daß man Gemische von Tantaloxyd und seltenen Erden im Wasserstoffstrom reduzierte, wobei es aber infolge der Verwandtschaft des Tantals zum Wasserstoff schwierig ist, wasserstofffreie Glühkörper zu erhalten. Da Wolfram bei allen in Frage kommenden Temperaturen völlig indifferent gegen Wasserstoff ist, so gelingt es, durch Übertragung dieses für Tantal bekannten Verf. auf Wolfram glatt gebrauchsfähige Glühkörper zu erhalten, indem man behufs Erzielung einer äußerst feinen Verteilung des Wolframs im Leiter zweiter Klasse ein inniges Gemisch von solchen und leicht reduzierbaren Wolframverbindungen im *Wasserstoffstrom* erhitzt. Das so erhaltene Präparat wird unter eventuellem Zusatz neuer Mengen von Leitern erster und zweiter Klasse, wie er etwa zur Erzielung bestimmter Leitfähigkeit nötig sein kann, in die geeignete Form, z. B. die dünner Fäden, gebracht; diese Formgebung kann selbstverständlich auch schon vor der Reduktion erfolgen.

Kl. 26a. Nr. 174253 vom 28/7. 1904. [5/10. 1906].

F. G. C. Bincker und L. Wolter, Amsterdam, *Verfahren zur Erzeugung von*

Gas durch Verdampfen und Durchleiten von Öl durch glühende Kohle ohne Gegenwart von Luft oder Wasserdampf. Um Öigas in der bekannten Weise durch Hindurchleiten von Öl bei Ausschluss von Luft oder Wasserdampf durch glühende Kohlen zu gewinnen, verfährt man nun in der Weise, daß das Öl von oben auf die glühende Füllung eines von unten warmgeblasenen Generators eingeführt und das entstandene Gas unten abgezogen wird.

Kl. 39 b. Nr. 174914 vom 16/7. 1905. [27/9. 1906].

Friedrich Raschig, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen*. Als gänzlicher oder teilweiser Kampferersatz bei der Zelluloidfabrikation soll nun *Cyklohexanon* und dessen Homologe, *Cyklohexanol* u. dessen Homologe oder Gemische von diesen Hexanonon und Hexanolon alles Reduktionsprodd. der Phenole etc. verwendet werden. Diese Körper eignen sich als Kampferersatz, weil sie sowohl Nitrozellulose lösen als auch dem Kampfer in ihrer Konstitution ähnlich sind u. wie dieser zur Nitrozellulose eine gewisse Verwandtschaft zeigen, welche beide auf die Dauer zusammenhält. So unterscheiden sich der Konstitution nach 1-Methyleyklohexanol-(2), welches auch unter dem Namen *Hexahydro-o-kresol* bekannt ist, von dem Borneokampfer nur durch den Rest $\text{CH}_3-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ u. das 1-Methyleyklohexanon-(2) in gleicher Weise vom gewöhnlichen Kampfer. Diese beiden Cyklokörper, welche man miteinander gemischt erhält, wenn man o-Kresol bei Ggw. von metallischem Nickel mit Wasserstoff erhitzt, haben sowohl ein großes Lösungsvermögen für Nitrozellulose als auch das Bestreben, mit ihr vereinigt zu bleiben. Es kommt noch hinzu, daß sie nicht den unangenehmen Kampfergeruch besitzen, sondern einen sehr angenehmen pfefferminzartigen Geruch. Außerdem liefern sie ein sehr schönes, hartes, transparentes Zelluloid. Auch die in gleicher Weise erhältlichen Reduktionsprodukte des Phenols, des m- und p-Kresols, wie auch der Xylenole zeigen die gleichen vorteilhaften Eigenschaften. Man kann die einzelnen Hexanone und Hexanole alle einzeln für sich herstellen und mit Nitrozellulose vereinigen; aber da sie sämtlich ein gutes Zelluloid liefern, so verfährt man am besten und billigsten, wenn man die rohe Carbonsäure des Handels der Reduktion unterwirft und die entstehende Mischung auf Zelluloid verarbeitet; dabei kann auch ein Teil des bisherigen Kampfers beibehalten werden.

Kl. 78 c. Nr. 175399 vom 12/12. 1903. [24/9. 1906].

Julius Ephraim, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Gewehr- und Geschützpulver*. Um das Mündungsf Feuer bei aus Nitrozellulose und Nitroglycerin bestehendem Gewehr- und Geschützpulver, also bei Pulvern von sehr hoher Verbrennungstemperatur zu vermeiden, hat man bereits *Vaseline* zugesetzt, doch wird hierbei zur Erreichung des gewollten Effekts (Herabsetzung der Verbrennungstemperatur) ein so großer Zusatz von *Vaseline* nötig, daß darunter die ballistischen Leistungen zu stark herabgesetzt werden. Durch gleichzeitigen Zusatz einer geringen Menge von *Alkalicarbonat* kann nun der genannte Zusatz von *Vaseline* sehr herabgesetzt werden. Außerdem wird die Lagerfähigkeit solcher Pulver selbst bei höherer Temperatur (50°) äußerst verlängert, während der Zusatz von Dicarbonat die unangenehmen Folgen des Zusatzes von Alkalicarbonat nicht hat.

Kl. 89 k. Nr. 174624 vom 22/7. 1905. [27/9. 1906].

W. H. Uhländ, G. m. b. H., Leipzig-Gohlis, *Verfahren zum Befeuchten von Dextrin*. Um im Dextrin den beim Rösten entstandenen Verlust an Wassergehalt teilweise wieder zu ersetzen, wird das pulverförmige Dextrin in einem mit treppen-

förmigen Ansätzen versehenen turmartigen Schacht als dünnes, zickzackförmiges Band heruntergeführt, während ihm ein Strom feuchter Luft entgegenströmt.

Bibliographie.

- Baskerville, C.**, Radium and radio-active Substances. Their application, especially to Medicine. Philadelphia 1906. 8. V and 164 pg. with figures. cloth. Mark 5.
- Berndt, G. W.**, und **Boldt, C.**, Physikalisches Praktikum. Teil II: Elektrische Messungen. Halle 1906. 8. XIV u. 277 SS. mit 95 Figuren. Mark 3,80.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1905—1906. 408 und 291 SS. mit 169 Fig. Mark 7,60.
- Blas, C.**, et **Ranvez, F.**, Chimie pharmaceutique minérale. 3. édition. Paris 1906. gr. in-8. 720 pg. av. figures. Mark 16,50.
- Boerner, H.**, Vorschule der Chemie und Mineralogie. 3. Auflage. Berlin 1906. gr. 8. X und 80 SS. mit 28 Figuren. Gebunden. Mark 1,50.
- Dalmon, H.**, Le venin des Serpents. Paris 1906. 8. av. 10 figures. Mark 3,50.
- Dormaar, J. M. M.**, Vorstudies tot de bepaling van het Atoomgewicht van Antimonium. Utrecht 1906. 8. 116 pg.
- Ebeling, M.**, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. 2. Auflage. Teil I: Unorganische Chemie. Berlin 1906. gr. 8. IX und 345 SS. mit 376 Figuren. Gebunden. Mark 31,80.
- Eccles, R. G.**, Bedeutung der Konservierungsmittel für die menschliche Ernährung in wirtschaftlicher u. hygienischer Hinsicht. In Deutscher Bearbeitung herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten. Heidelberg 1906. gr. 8. X und 172 SS. Mark 4,50.
- Gay, J.**, Lectures scientifiques. Extraits de mémoires originaux et d'études sur la Science et les Savants. Physique et Chimie. 2. édition. Paris 1906. 12. VII et 806 pg. av. figures. Mark 4,50.
- Gröger, A.**, Chemisch-technisches Vademekum für Zuckerfabriken. Teil II: 1901 bis 1905. Leipzig 1906. gr. 8. XV und 344 SS. Leinenband. Mark 10.
Teil I: 1851—1900. 589 SS. Leinenband. Mark 15.
- Himstedt, F.**, Über Radioaktivität. Freiburg i. Br. 1906. 8. 33 SS.
- Jacobsen, A.**, u. **Schmelck, V.**, Verfälschung des Fleisches u. der Fleischprodukte und die zu deren Nachweisen dienenden neueren Untersuchungsmethoden. Christiania 1906. 8. 54 SS. Mark 2.
- Morochowetz, L.**, Die Einheit der Proteinstoffe; historische und experimentelle Untersuchungen. Band I: Das Globulin und seine Verbindungen (Albuminum autorum). Teil 1: Zoogloblin. Aus dem Russischen übersetzte Deutsche Ausgabe, revidiert u. mit Zusätzen vermehrt vom Verfasser. Lieferung 1. Berlin 1906. Lex. 8. SS. 1—192. Mark 5.
- Moureau, C.**, Notions fondamentales de Chimie organique. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1906. 8. 323 pg. Mark 6,50.
- Olbés y Zuloaga, L.**, Lecciones elementales de Quimica. Tomo II: Metales. Quimica organica. Madrid 1906. 4. 224 pg. Mark 4.
- Pallas, A.**, et **Ballard, A.**, Le chimiste DIZÉ. Sa vie, ses travaux, 1764—1852. Paris 1906. 12. 268 pg. av. 5 planches.
- Pharmacopoea Suecica.** — Kommentar till Svenska Farmakopén (Pharmacopoea

Succica, ed. VIII). Utgifne af G. F. BERGH, A. BLOMQUIST, T. DELPHIN och R. WESTLING. Häfte 20. Stockholm 1906. 8. pg. 1217—1280. Jedes Heft Mark 1,50.

Das jetzt vollständige Werk, 1280 pg. Mark 30.

Pieraerts, J., Matières Azotées. Sommaire des leçons professées à l'université de Louvain. Louvain 1906. 8. X et 278 pg. av. 7 tableaux. toile. Mark 9.

Poulenc, C., Les Nouveautés Chimiques pour 1906. Paris 1906. 8. 315 pg. av. 203 figures. Mark 3,50.

Pozzi-Escot, E., Précis de Chimie physique. Paris 1906. 8. 232 pg. av. 35 figures. cart. Mark 5.

— Considérations sur le mécanisme d'acclimatation des Levures à l'acide sulfureux. Paris 1906. 8. 48 pg. Mark 1,60.

Richards, J. W., Metallurgical Calculations. Part I. London 1906. 8. cloth. Mark 8,80.

Roche, R., Formulaire général des Réactions et Réactifs chimiques et microscopiques. Paris 1906. 8. 366 pg. Mark 6,50.

Rougeot, R., Chemische Methoden zur Beurteilung von Steinkohlenbriketts. Zürich 1905. 8. 76 SS. Mark 1,80.

Ruddiman, E. A., Whys in Pharmacy. Compilation of reasons underlying the principles of Pharmacy; supplemented by a table of equations. New-York 1906. 8. VI and 196 pg. cloth. Mark 5.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. ARENS. Band 11. Heft 3: **Herz, W.**, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Stuttgart 1906. gr. 8. 42 SS. Mark 1,20.

Sardo, S., Elementi di Chimica generale secondo le teorie moderne. 4. edizione. Napoli 1906. 8. 304 pg. Mark 6.

Smith, A., Introduction to general Inorganic Chemistry. New-York 1906. 8. 800 pg. with figures. cloth. Mark 11.

Stolze, F., Katechismus der photographischen anorganischen Chemikalienkunde. Halle 1906. 8. 44 SS. Mark 1.

Streintz, F., Das Akkumulatorproblem. Stuttgart 1906. gr. 8. 34 SS. mit 6 Figuren. Mark 1,20.

Swarts, F., Cours de Chimie organique. Gand 1906. 8. 669 pg. av. figures. Mark 12,50.

Téllez y Lopez, J., Manual de Toxicologia y Medicina legal. Madrid 1905. 8. 239 pg. toile. Mark 3.

Weinland, R., Anleitung für das Praktikum in der Mafsanalyse und den mafsanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuchs IV. 2., neu bearbeitete Auflage. Tübingen 1906. gr. 8. VI und 114 SS. mit Schreibpapier durchschossen. Mark 2,50.

Wyer, S. S., Producer Gas and Gas Producers. Treatise on the subject of Gaseous Fluids. New-York 1906. 8. 300 pg. with illustrations. cloth. Mark 20.

Zeitschrift, Biochemische. Herausgegeben von E. BUCHNER, P. EHRLICH, C. v. NOORDEN, E. SALKOWSKI und N. ZUNTZ, redigiert von **C. Neuberg.** Band I. Heft 1 und 2. Berlin 1906. gr. 8.

Preis des vollständigen Bandes (6 Hefte) Mark 12.

Diacetylchrysofenol, $C_{23}H_{18}O_3N_2$. Orangefarbiger Nd. Kristalle aus A., F. über 250° . — Chromat, $(C_{23}H_{18}O_3N_2)_2H_2CrO_4$. Gelber, kristallinischer Nd., F. über 250° . — Chloroplatinat, $(C_{23}H_{18}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$. Braungelbes, kristallinisches Pulver. — *Dibenzoylchrysofenol* konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Es entsteht nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. — Chromat, $(C_{23}H_{18}O_3N_2)_2H_2CrO_4$. Gelber, flockiger Nd. Wenn man Diacetylchrysofenol mit Dimethylsulfat und das entstehende Prod. mit verd. Schwefelsäure kocht, so liefert die erhaltene Lsg. bei genauer Neutralisation einen braunen Nd. einer *Anhydrobase*, $C_{20}H_{16}ON_2$, die die Konst. II. oder III. besitzen muß. Tiefrotes, kristallinisches Pulver aus A., l. in Alkali und SS., unl. in Ä., l. in Aceton und A. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ (im Original steht $C_{20}H_{16}ON_2Cl$. D. Ref.). Dunkelrot. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{16}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Gelber, kristallinischer Nd. — Dichromat, $(C_{20}H_{16}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$. Gelber, kristallinischer Nd. (Proceedings Chem. Soc. 22. 243. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1472—79. Oktober. London. East Ham Technical College.) POSNER.

A. Christensen, Über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloide mit höheren Metallchloriden und über entsprechende Bromverbindungen. Von natürlich vorkommenden Alkaloiden sind Verbb. dieser Art noch gar nicht bekannt, da die Einw. des aktiven Cl oder Br auf die Alkaloide die Darst. ungünstig beeinflusst. Bei den Dibromadditionsprod. der Chinaalkaloide, mit denen sich Vf. seit einiger Zeit beschäftigt, ist diese Schwierigkeit nur in geringem Mafse vorhanden, so daß ihr Verhalten in der angedeuteten Richtung geprüft werden konnte.

Plumbiverbb. Es sind bisher Doppelverbb. des Chinolin- u. Pyridinchlorhydrats (Z. f. anorg. Ch. 4. 335; Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1434) mit $PbCl_4$ bekannt geworden. Vf. hat versucht, die entsprechenden Verbb. des *Chinins*, *Cinchonidins* und *Cinchonins* darzustellen. Sie konnten auch als gelbe, kristallinische, jedoch sehr unbeständige Verbb. erhalten werden, so daß weitere analytische Angaben nicht gemacht werden konnten. Die Schwierigkeit rührt daher, daß das Bleitetrachlorid Chlor abgibt, welches dann auf das Alkaloid einwirkt. Für die Dibromadditionsprod. der Chinaalkaloide kommt die sekundäre B. des Chlors nicht in Betracht. Verbb. dieser Gruppe mit $PbCl_4$ konnten daher in reinem Zustande dargestellt werden.

α -Cinchonindibromidchlorhydratplumbichlorid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O$, wurde erhalten, indem das Alkaloid, in 8%ig. HCl gelöst, nach und nach mit der berechneten Menge $PbCl_4$ versetzt wurden; schwach gelbe Säulen. — Die entsprechende Verb. des *β -Cinchonidins* konnte nur amorph und in nicht reinem, analysenfähigem Zustand erhalten werden. — *α -Cinchonindibromidchlorhydratbleitetrachlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O$, gelbe Nadeln. — Die *β -Cinchoninverbb.* konnte nicht rein erhalten werden. Das aktive Cl läßt sich in diesen Verbb. durch schweflige S. nach BUNSEN (LIEBIGS Ann. 86. 265) titrimetrisch ermitteln; der Gehalt an Pb wird einfach durch Fällen mit verd. H_2SO_4 unter Alkoholzusatz bestimmt. — *β -Cinchonindibromidbromhydratbleitetrabromid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_3 \cdot 2HBr \cdot PbBr_4$, durch Perbromid verunreinigt, wird aus *β -Cinchonindibromid*, $PbBr_2$ und der berechneten Menge Br in essigsaurer Lsg. erhalten.

Manganverbindungen. Die sicherste Methode zur Darst. der Doppelverbb. von Dibromalkaloiden mit Manganiverbb. besteht nach den Unterss. von O. T. CHRISTENSEN über Manganiverbb. (C. 1900. II. 164) darin, das Alkaloidacetat mit Manganacetat, in Eg. gelöst, zu vermischen und mit 40%ig. HCl zu behandeln.

α -Cinchonindibromidchlorhydratmanganichlorid, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (?); grüne Kristalle; wird durch W. unter Ausscheidung höherer Manganoxyde zers.; durch Zusatz von KJ und HCl scheidet sich Superjodid aus; gibt sehr leicht, namentlich im Sonnenlicht, Chlor ab; die Analysen stimmen auf einen

Wassergehalt von 2 Molekülen, doch konnte wegen der leichten Chlorabgabe der Wassergehalt nicht quantitativ ermittelt werden. — *β -Cinchonindibromidchlorhydratmanganichlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot MnCl_2 \cdot H_2O$; grüne Kristalle; Eigenschaften wie die *α -Verb.* — *α - u. β -Cinchonidinbromid* liefern unter den gleichen Bedingungen amorphe, grüne Ndd. von geringer Beständigkeit.

Ferrichloridverbb.: Bekannt ist aus dieser Reihe bisher nur ein Chinolinchlorhydratferrichlorid, $C_9H_7N \cdot HCl \cdot FeCl_3$ von BORSBACH dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 431). Durch die Verss. des Vfs. hat sich ergeben, daß es als eine allgemeine Rk. der Alkaloide angesehen werden kann, in Form ihrer Chlorhydrate bei Ggw. genügender HCl-Mengen mit $FeCl_3$ Doppelsalze zu bilden. Die allgemeine Zus. der Chinaalkaloide ist: $Alk \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$; die übrigen entsprechen der Formel: $Alk \cdot HCl \cdot FeCl_3$.

Chininchlorhydratferrichlorid, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$, wird durch successives Versetzen einer salzsauren (15%) Chininlsg. mit der berechneten Menge Ferrichlorid in W. u. 40%ig. HCl erhalten; schwefelgelbes Kristallpulver; ll. in W. — *Cinchonidinchlorhydratferrichlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$, gelbes Kristallpulver. — *Cinchoninchlorhydratferrichlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ (?), rechtwinklige, gelbe Kristalle. — *α -Cinchonindibromidchlorhydratferrichlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$, wurde durch Auflösen des Alkaloids in verd. Essigsäure u. successiven Zusatz von $FeCl_3$ u. 40%ig. HCl dargestellt, gelbe Nadeln. — *Strychninchlorhydratferrichlorid*, $C_{21}H_{23}O_3N_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbbraune Zwillingkristalle. — *Brucinchlorhydratferrichlorid*, $C_{23}H_{33}O_4N_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$ (?), Sphärokristalle. — *Cocainchlorhydratferrichlorid*, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, lange, stumpf zugespitzte Kristalle. — *Morphinchlorhydratferrichlorid*, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$. B. durch Einleiten von HCl in die mit $FeCl_3$ versetzte essigsäure Lsg. von Morphin; braune Nadeln; ll. in W. mit blauer Farbe und unter geringer Spaltung in Morphinchlorhydrat; die bekannte Rk. auf Morphin mit $FeCl_3$ beruht demnach auf der B. dieses Doppelsalzes. — *Kaffeinchlorhydratferrichlorid*, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$, sechsseitige Kristalle. — *Pyridinchlorhydratferrichlorid*, $C_6H_5N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe, vierseitige Prismen. — *Chinolinchlorhydratferrichlorid*, $C_9H_7N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe, zugespitzte Säulen; sll. in W. — Aus diesen Unterss. folgt die allgemeine Regel, daß die Chlorhydrate der Alkaloide mit Ferrichlorid in HCl wl. Doppelsalze bilden; sie lassen sich bequem zur Best. der Äquivalentzahl der Alkaloide benutzen.

Ferribromidbromhydratverbb. scheinen auch für die meisten Alkaloide zu existieren; sie sind indes viel unbeständiger als die Chlorverbb. und werden in wss. Lsg. augenblicklich oder nach kurzer Zeit unter B. von Ferrobromid oder Superbromiden verändert; die Verbb. konnten daher nur ausnahmsweise in reinem Zustande gewonnen werden. — *Cinchonidinbromhydratferribromid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HBr \cdot FeBr_3 \cdot 2H_2O$, entsteht durch Zusatz von $FeBr_3$ -Lsg. und starkem HBr zu einer Lsg. von Cinchonidin in verd. HBr; bernsteingelbe Kristalle. — Cinchonin- und Chininverbb. wurden nicht rein erhalten; ebensowenig die Verbb. der bromierten Chinaalkaloide. — *Kaffeinbromhydratferribromid*, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HBr \cdot FeBr_3 \cdot H_2O$, rotbraune Kristalle. — *Chinolinbromhydratferribromid*, $C_9H_7N \cdot HBr \cdot FeBr_3$, rotbraune, sechsseitige Kristalle. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 161—87. 29/8. Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.) HÖNIGSBERGER.

Thomas Osborne und Isaak F. Harris, Über die Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteinen. 2. Abhandlung. (Z. f. anal. Ch. 45. 693—702. — C. 1905. II. 141.) RONA.