

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Mills, *Molekularattraktion IV. Biots Dampfdruckformel*. Aus der in der vorigen Abhandlung (The Journ. of Physical Chem. 8. 593; C. 1905. I. 419) gegebenen Gleichung folgt, dass beim kritischen Punkte die Gleichung $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{2R}{V}$ ist (P = Dampfdruck, T = Temperatur, R = Gaskonstante, V = kritisches Volumen). Nach BIOT gilt für den Dampfdruck die Gleichung: $\log P = A + b\varepsilon^t + c\beta^t$. Die nach diesen beiden Gleichungen berechneten Werte von $\frac{\partial P}{\partial T}$ stimmen für 20 Flüssigkeiten jedoch nicht überein. Meist ist der mit der ersten Gleichung berechnete der grössere. Daraus ist zu schliessen, dass die BIOTSche Formel nicht richtig ist, sondern für Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes zu niedrige Dampfdrucke angibt. Dieser Schluss wird durch Vergleich der nach BIOT berechneten und von RAMSAY u. YOUNG bestimmten Dampfdrucke bestätigt. Die in der vorigen Abhandlung gegebenen Werte für μ' müssen daher korrigiert werden. Dann wird die Übereinstimmung fast aller Stoffe mit Ausnahme der associierten vorzüglich. Ferner wird theoretisch der Satz abgeleitet, dass das Verhältnis der theoretischen kritischen D. zur wirklichen für alle Stoffe dasselbe ist. Dieser Satz ist schon früher von YOUNG bestätigt worden. (The Journ. of Physical Chem. 9. 402—17. Mai. [3/4.] Univ. of North Carolina.) SACKUR.

J. P. Kuenen, *Berechnung der Konstanten a und b der Van der Waalschen Gleichung aus den kritischen Werten*. (cf. HAENTZSCHEL, Ann. der Physik [4] 16. 565; C. 1905. I. 1065.) Vf. beschreibt eine ganz einfache Methode, a und b aus den bekannten Gleichungen für $p_{\text{krit.}}$ und $T_{\text{krit.}}$ angenähert zu berechnen. R ist in der VAN DER WAALSschen Gleichung $\frac{(1+a)(1-b)}{273}$, wobei das Volumen bei 273° und einer Atmosphäre gemessen sein muss, was bei Fl. unmöglich ist. Vf. schlägt vor, das Idealvolumen statt dessen zu nehmen, das im Verhältnis $(1+a)(1-b)$ grösser ist als ersteres. Dann wird R stets = $\frac{1}{273}$. Bei Fl. hätte man nur $\frac{\text{Molekulargewicht}}{D. 22412}$ zu berechnen. (Ann. der Physik [4] 17. 189—91. 9/6. [20/4.]) W. A. ROTH-Berlin.

W. Herz und **M. Knoch**, *Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen*. II. (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. 41. 315—24; C. 1904. II. 1182.) Die Löslichkeit des Bromkaliums in Aceton ist so gering, dass sie nicht bestimmt wurde. Eine dem Volumen nach 50%ig. Mischung von Aceton mit W. löst 202,9 Millimole, eine 10%ig. 10,1 Millimol KBr. — Ähnlich wie bei NaCl treten beim Ammoniumchlorid bei gewissen Acetonkonzentrationen Schichtenbildungen auf. Eine 40%ig. Acetonmischung löst 328,5, eine 90%ig. 9,4 Millimole bei 25°. — 100 ccm Aceton lösen

bei 25° 65,0, 85,38 ccm + 14,62 W. 25,3 Millimole Schwefel. Die Prüfung der Zahlen an der BODLÄNDERSCHEN Formel gab keine Konstante.

Löslichkeit in A.-W.-Gemengen. Es lösen sich bei 25° in 100 ccm absol. A. 3,86 Millimole, in derselben Menge von 86,74 %ig. A. 1,38, in 67,63 %ig. A. 0,45 Millimole Quecksilberjodid.

Löslichkeit in Glycerin-W.-Gemengen. Die Prozentzahlen für Glycerin bedeuten Gewichtsprocente. Eine 25,98 %ig. Mischung löst bei 25° 404,0 Millimole KBr, 339,3 KCl, 448,4 NaCl, 502,9 NH₄Cl. 100 ccm Glycerin mit 1,5 % Verunreinigung lösen 172,65 KBr, 1,2860 KCl, 1,2964 NaCl, 228,4 NH₄Cl. — Die Löslichkeit der Bernsteinsäure, bezogen auf $\frac{1}{2}$ C₄H₅O₄, beträgt in 20,44 %ig. Glycerin 118,3, in reinem 74,6 Millimole. — Die Löslichkeit der Borsäure ist in W. und 7,15 %ig. Glycerin gleich groß, wächst aber dann andauernd und beträgt in 20,44 %ig. Glycerin 90,6, in reinem 390,3 Millimole. — Die Löslichkeit von Jod in W. ist gering, in Glycerin erheblich höher. Als Anhang finden sich die DD²⁵. von Aceton und Glycerin-W.-Gemengen. Vgl. auch die DD. der Salzlsgg. (Z. f. anorg. Ch. 45. 262—69. 5/6. [1/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

H. Bechhold, *Zur Theorie der Kolloide. Eine Erwiderung an Herrn Dr. Jordis*. Vf. wendet sich gegen den Prioritätsanspruch von JORDIS (Z. f. Elektrochemie 11. 288; C. 1905. I. 1579). JORDIS hat nur darauf aufmerksam gemacht, aber nicht erklärt, daß Fremdkörper zur B. von Kolloiden notwendig sind. Die Wrkg. der Schutzkolloide ist so zu verstehen, daß z. B. Eiweiß, Gelatine etc. eine Hülle um feine Suspensionen von Metallen bilden, und dadurch sich die Metallteilchen selbst wie ihre Umhüllungen, d. h. wie Kolloide verhalten. Eine rein physikalische Theorie vermag nicht die spezifischen Kräfte, die z. B. zwischen Agglutininen u. Toxinen auftreten, zu erklären. (Z. f. Elektrochemie 11. 339—40. 2/6. [15/5.] Frankfurt a. M.) SACKUR.

Henri Abraham, *Elektrolytische Herstellung sehr dünner Metalldrähte*. Den Draht, dessen Querschnitt man verkleinern will, benutzt man als Anode bei einer Elektrolyse, mißt von Zeit zu Zeit seinen elektrischen Widerstand und unterbricht den Strom, wenn der gewünschte Wert erreicht ist. Das Bad muß sehr verdünnt sein und nur geringe Mengen eines Salzes enthalten, dessen Metall man auflösen will. Ferner ist es notwendig, mit sehr geringen Stromstärken zu arbeiten, damit das aufgelöste Metall Zeit hat, von der Elektrode fort zu diffundieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1444—45. [28/5.*]) SACKUR.

G. Kümmell, *Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte*. Die Einwände DRUCKERS (Z. f. Elektrochemie 11. 212; C. 1905. I. 1294) sind nicht stichhaltig. Vf. hat selbst die Möglichkeit des Auftretens komplexer Anionen zugegeben, aber mit Erfolg den Versuch gemacht, die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte ohne diese Annahme zu erklären. Die Anwendung des Isohydrürprinzips setzt allerdings die Gültigkeit des sicherlich nicht streng richtigen Massenwirkungsgesetzes voraus; doch werden stets annähernd gleiche Konzentrationen der betr. Elektrolyte angewendet, so daß die am Massenwirkungsgesetz anzubringenden Korrekturen sich gegenseitig aufheben u. fast vollständig herausfallen. Aus Potentialmessungen kann man die Isohydrie zweier Lsgg. im allgemeinen nicht bestimmen, weil z. B. in der Kette HgHgCl | KCl | MgCl₂ | HgCl | Hg, auch wenn die KCl- und MgCl₂-Lsgg. isohydrisch sind, an der Grenzfläche eine Potentialdifferenz infolge der verschiedenen Beweglichkeit der Kationen auftritt. Die Benutzung von Gefrierpunktsbestimmungen leidet an dem Übelstand, daß diese den Dissociationsgrad nur für die eine Temperatur angeben. Daher sind die DRUCKERSCHEN Zahlen mit denen vom Vf.

gegebenen nicht ohne weiteres vergleichbar. (Z. f. Elektrochemie II. 341—43. 2/6. [19/3.] Rostock.) SACKUR.

G. H. Meeker, *Verteilung der Geschwindigkeit zwischen den Gliedern einer Gruppe von Gasmolekeln*. In einem System von Gasmolekeln von gleicher M. sind im stationären Zustand bei konstanter Temperatur die molekularen Geschwindigkeiten alle einander gleich und variieren nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von 0 bis unendlich. Der Beweis wird vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie aus gegeben und muß im Original nachgelesen werden. (Journ. Franklin Inst. 159. 383—96. Mai. [12/3.*] Philadelphia. Med.-chirug. College.) SACKUR.

Adrien Jaquerod u. Otto Scheuer, *Kompressibilität verschiedener Gase oberhalb einer Atmosphäre und Bestimmung ihrer Molekulargewichte*. DANIEL BERTHELOT hat die Molekulargewichte einiger Gase durch Best. ihrer D. bei unendlich großer Verdünnung berechnet. Das Gewicht eines Liters, L_0 , ist dann $L_0 = L(1-a)$.

Der Koeffizient a ist bestimmt durch die Gleichung $1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = a(p_1 - p_0)$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 954; C. 98. I. 1012). Für höhere Drucke liegen jedoch nur wenige Präzisionsmessungen vor. Die Vf. haben daher diese Lücke ausgefüllt, die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Gas	Druckintervall	a	L	Mol.-Gew.
H ₂	400—800 mm Hg	—0,00052	0,089873	2,0156
O ₂	400—800 „ „	+0,00097	1,42900	32,000
NO	400—800 „ „	+0,00117	1,3402	30,005
NH ₃	200—800 „ „	+0,01527	0,7708	17,014
SO ₂	200—800 „ „	+0,02386	2,92664	64,036

Helium besitzt ebenfalls einen negativen Koeffizienten $a =$ etwa —0,00060. Die Molekulargewichte stimmen praktisch mit den besten analytisch erhaltenen Werten überein, mit Ausnahme der leicht zu verflüssigenden Gase NH₃ und SO₂. Bei diesen sind zu kleine Werte erhalten worden, da die Abweichungen vom BOYLEschen Gesetz bei ihnen zu groß sind. Aus dem Werte für NO geht hervor, daß das Atomgewicht des N etwa 14,01 ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1384 bis 1386. [22/5.*]) SACKUR.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Chem.-Ztg. 29. 634—37. 14/6.) WOY.

Rudolf F. Pozděna, *Versuche über Blondlots „Émission pesante“*. (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1473; C. 1904. II. 285.) Vf. untersuchte die mit Gewicht begabte „Strahlung“ eines Silberstückes, die nach BLONDLOT ein Phosphoreszenzpräparat zum stärkeren Leuchten veranlassen soll. Die Versuchsanordnung (Aufhängung des Geldstückes in einem verschiebbaren Rahmen, der die „Strahlung“ völlig abzublenden gestattet, Absuchen einer ebenfalls verschiebbaren, horizontalen Papierfläche mittels des Leuchtpräparates, Notierung des Ortes des Aufleuchtens) wird ganz ausführlich beschrieben. Vf. arbeitet mit völlig ausgeruhtem Auge im Dunkeln und ist wie LUMMER der Meinung, daß das Aufleuchten nur durch verschiedenartiges Sehen (zentral und peripher) verursacht ist. Bei der Hälfte der Fälle, wo Aufleuchten beobachtet wurde, war die Strahlung völlig abgeblendet; normal unter dem Silberstück wurde das Aufleuchten nur in zwei von 150 Fällen beobachtet! Die Erscheinung der émission pesante gehört also wie die der n- und n₁-Strahlen in das Gebiet der Autosuggestion u. hat nur psychologisches Interesse. (Ann. der Physik [4] 17. 104—31. 9/6. [26/3.] Klosterneuburg.) W. A. ROTH-Berlin.

J. M. Bell, *Freie Energie und spezifische Wärme*. Die Beziehungen zwischen freier Energie und spez. Wärme sind zuerst von RICHARDS (Z. f. physik. Ch. 42. 129; C. 1903. I. 118), dann von VAN'T HOFF (BOLTZMANN Festschrift 1904; C. 1904. I. 1314) und HABER und TOLLOZKO (Z. f. anorg. Ch. 41. 436; C. 1904. II. 1364) hervorgehoben worden. RICHARDS nimmt eine Proportionalität der Temperaturkoeffizienten der Änderungen der gesamten Energie und der freien Energie an; diese Beziehung besteht jedoch nur unter der willkürlichen Voraussetzung, daß dieser Temperaturkoeffizient selbst von der Temperatur unabhängig ist. Auch die experimentellen Daten stimmen hiermit nicht überein. (The Journ. of Physical Chem. 9. 381—91. Mai. [Jan.] Cornell-Univ.) SACKUR.

Orville H. Brown und C. Hugh Neilson, *Einfluss von Alkaloiden und Alkaloidsalzen auf die Katalyse*. Vf. weisen auf gewisse Beziehungen zwischen der Wrkg. von Metallsalzen und Salzen von Alkaloiden in der katalytischen Zers. von H_2O_2 in W. und O durch Platinschwamm und organische Extrakte hin. (Amer. Journ. of Physiology 13. 427—35. 1/6. St. Louis. Physiol. Depart. of the Univ.) ABDERHALDEN.

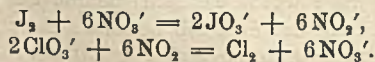
Anorganische Chemie.

O. Stöckert, *Strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine*. (cf. MERCKENS, Ann. der Physik [4] 16. 667; C. 1905. I. 1625.) Die durch H_2O_2 bestrahlte Al-Folie gibt eine Einw. auf die Platte nach Zeiten, bei denen nicht bestrahlte Folie noch keine Wrkg. erkennen läßt. Diese verstärkte Wrkg. ist Wasserstoffsperoxydstrahlen zuzuschreiben (materielle Strahlung, Ionenwrkg.). Die ausgesandten materiellen Teilchen, keine H_2O_2 -Dämpfe, legen den Weg von der H_2O_2 -Oberfläche zur Platte geradlinig zurück. Das beweist Vf. durch einen photographischen Vers. Fl. u. Metallgegenstand waren 4—5 mm voneinander entfernt, die Platte 2—3 mm darüber; das Metall zeichnet sich scharf ab. Harziges Holz, das auf die Platte nicht wirkt, wird durch Bestrahlung mit H_2O_2 wieder aktiv, indem die Bestrahlung erneute H_2O_2 -B. an der Harzoberfläche einleitet. (cf. Z. f. angew. Ch. 17. 1671; C. 1904. II. 1447.) Daß das Bild an der am Glas anliegenden Seite der AgBr-Gelatine am stärksten ist, erklärt sich einfach dadurch, daß dort die aufprallenden Teilchen aufgehalten werden, da Gelatine für die Strahlung durchlässig, Glas undurchlässig ist. Bei Films versagen daher die Aufnahmen oft. (Ann. der Physik [4] 17. 192—95. 9/6. [27/4.] Realgymnasium Chemnitz.) W. A. ROTH-Berlin.

Max Schlötter, *Überführung des Kaliumchlorats in das Jodat durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure*. Bei seinen ersten Verss. hielt sich Vf. zuerst an das durch die Formel ausgedrückte Molekularverhältnis $J : KClO_3$, und fand dabei, daß die Säurekonzentration von großem Einfluss ist. Nach den mit wechselnden HNO_3 -Mengen vorgenommenen Verss. ersieht man, daß bei niederer Säurekonzentration die Rk. der Hauptsache nach im Sinne von:



(OSTWALD), bei höherer nach $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$ (THORPE, PERRY) verläuft. Ferner ergab sich, daß die Verwendung der Rk. zur Überführung einer unbekanntem Chloratmenge in Jodat nicht geeignet ist. Nach dem Vf. läßt sich die Rolle der HNO_3 folgendermaßen darstellen:



Hierbei wirkt die HNO_3 als Katalysator.

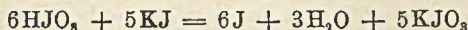
Chlorjod, das von KAEMMERER beobachtet wurde, bildet sich nur, wenn bei dem Vers. die molekularen Mengen von $KClO_3 : J_2 = 1 : 1$ zur Anwendung gelangen. (Z. f. anorg. Ch. 45. 270—74. 5/6. [6/5.] Bernburg.) MEUSSER.

P. A. Meerburg, *Einige Bestimmungen in den Systemen: $KJO_3-HJO_3-H_2O$, $NaJO_3-HJO_3-H_2O$ und $NH_4JO_3-HJO_3-H_2O$* . Das Kaliumdijodat ist mehrfach als Normalstoff zur Titerstellung von Thiosulfatlg. empfohlen worden und kann auch zur jodometrischen Titerstellung einiger SS. u. in der Alkalimetrie verwendet werden. Um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich das Salz aus der wss. Lsg. seiner Komponenten KJO_3-HJO_3 bildet, hat Vf. das System $KJO_3-HJO_3-H_2O$ (Chemisch Weekblad 1. 474; C. 1904. II. 1362) und zur Vergleichung damit die Systeme $NaJO_3-HJO_3-H_2O$ u. $NH_4JO_3-HJO_3-H_2O$ (Chemisch Weekblad 2. 309—20) bei 30° untersucht u. faßt in der vorliegenden Arbeit seine Resultate, mit Tabellen und Kurven ausführlich erläutert, zusammen.

Im System ($KJO_3-HJO_3-H_2O$) wie l. c. C. 1904. II. 1362. Im System $NaJO_3-HJO_3-H_2O$ ist entgegen den Angaben von BLOMSTRAND (J. f. pr. Chem. N. F. 40. 338) das Na-Trijodat $NaJO_3 \cdot 2HJO_3$ wasserfrei; entgegen den Angaben von PENNY (LIEBIGS Ann. 37. 205) gibt es bei 30° kein $NaJO_3 \cdot HJO_3$, sondern das Pyrosalz $Na_2O \cdot 2J_2O_5$, das äußerst schwer und langsam z. B. aus einem Komplex von der Zus. 15% HJO_3 —15% $NaJO_3$ —70% W. entsteht.

Im System ($NH_4JO_3-HJO_3-H_2O$) wurde nur das bekannte NH_4 -Trijodat gefunden. Das Bijodat ist bei 30° nicht existenzfähig und wurde entgegen den Angaben von DIRTE (Ann. Chim. Phys. [6] 21. 146; C. 90. II. 733) auch bei 70° nicht erhalten. Anstatt des Bijodats kristallisierten stets Gemische von $NH_4 \cdot JO_3$ und $NH_4JO_3 \cdot 2HJO_3$ aus.

Die HJO_3 u. das Jodat in den Lsgg. wurde nach jodometrischer Methode mit Na-Thiosulfatlg. (1 ccm = p Atome J) bestimmt. Nach Zufügung von KJ-Lsg. im Überschufs wird das nach der Gleichung:



freiwerdende Jod mit a ccm Na-Thiosulfatlg. titriert, also a·p Mol. HJO_3 in der Lsg. bestimmt. Verbraucht man nach Zusatz von verd. H_2SO_4 zur Titrierung des nach der Gleichung $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$ freiwerdenden Jods b ccm Na-Thiosulfatlg., so sind in der untersuchten Lsg. $\frac{1}{6} \cdot p(b-5a)$ Mol. KJO_3 . (Z. f. anorg. Ch. 45. 324—44. 5/6. [8/5.] Leiden. Lab. für anorg. Ch. der Univ.) LEIMBACH.

Philippe-A. Guye, *Atomgewicht des Stickstoffs, abgeleitet aus dem Verhältnis der Dichten von Stickstoff und Sauerstoff*. Nach der Theorie des kritischen Zustandes gilt für korrespondierende Zustände für zwei Gase die Gleichung $\frac{d_1 T_1}{p_1} : \frac{d_2 T_2}{p_2} = \frac{M}{M_1}$. Nach D. BERTHELOT gelten die Gasgesetze am genauesten für Temperaturen, welche etwa das 2,45fache der kritischen betragen, das ist für O = 105° , für N = 40° . Aus Dichtebest. bei diesen Temperaturen ergibt sich für N das Atom-

- | | |
|--|--------|
| 1. Aus korrespondierenden Dichten (GUYE) | 14,014 |
| 2. Aus korrespondierenden Dichten (GUYE) | 14,011 |
| 3. Aus dem Molekularvolumen (LEDUC) | 14,008 |
| 4. Aus den Dichten bei 1067° (JAQUEROD u. PERROT) | 14,008 |
| 5. Grenzwert der Dichte bei 0° (D. BERTHELOT, RAYLEIGH) | 14,007 |
| 6. Reduktion der kritischen Werte auf 0° (GUYE) | 14,008 |

Das Mittel aus allen diesen Bestimmungen ist 14,009.

gewicht 14,011 (O = 16,00); bei den korrespondierenden Bedingungen von 100° u. 760 mm für O und 37° und 503 mm für N wird das Atomgewicht des letzteren zu 14,014 bestimmt. Es liegen im ganzen die in der Tabelle angegebenen Bestst. aus den Gasdichten vor.

Dieses ist der wahrscheinlichste Wert des Atomgewichtes von N. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1386—89. [22/5.*].) SACKUR.

William Ramsay, *Bestimmungen von Neon und Helium in der atmosphärischen Luft*. Auf —100° gekühlte Holzkohle absorbiert stark Luft, aber keine Spur von Neon u. Helium. Durch fraktionierte Absorption wurden diese Gase aus 18 Litern Luft von der Luft befreit; als Kühlbad diente Ä.; die Temperatur wurde mit einem Pentanthermometer gemessen. Bei der Temperatur der fl. Luft wird Neon von der Holzkohle absorbiert, auf diese Weise konnten beide Gase getrennt u. ihr Volumen gemessen werden. Es ergab sich, daß 1 Vol. Neon in 80790 Vol. Luft und 1 Vol. Helium in 245300 Vol. Luft enthalten ist. In Gewichtsprozenten beträgt daher der Gehalt an Neon in der Luft 0,0000086% und von Helium 0,00000056%. Besondere Verss. zeigten, daß der Gehalt an freiem H₂ in der Luft weniger als 1/800 des Gemenges von Helium u. Neon beträgt. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 111—14. 24/5. [16/3.*].) SACKUR.

H. Pélabon, *Schmelzbarkeit von Mischungen des Antimonsulfids mit Kupfersulfür und Quecksilbersulfid*. Fügt man zu geschmolzenem Antimonsulfid Kupfersulfür, so sinkt der F. fast geradlinig von 555—498°, bis das Molenverhältnis Sb₂S₃ : Cu₂S = 4 wird, dann steigt er wieder regelmäÙig. Die Schmelze Sb₂S₃ + 2Cu₂S hat zwei deutliche FF., sie erstarrt vollständig bei 570°, einer Temperatur, welche der Zus. Sb₂S₃ + 2/3 Cu₂S entspricht. Dieser letztere Punkt tritt auch charakteristisch bei der Abkühlung von noch mehr Cu₂S enthaltenden Schmelzen auf, falls man stets für eine Verhütung von Überschmelzung sorgt. Das Eutektikum von Sb₂S₃ u. HgS liegt bei 455° und einem prozentischen Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{HgS}}{\text{HgS} + \text{Sb}_2\text{S}_3} = 0,34$. Bei hohen Temperaturen verflüchtigt sich das HgS. Man muß daher so groÙe Mengen anwenden, daß der durch die Verdampfung entstehende Fehler klein wird. Bei einem Gehalt von mehr als 3HgS auf 1Sb₂S₃ muß im verschlossenen Rohr gearbeitet werden. Die molekulare Gefrierpunkterniedrigung des Sb₂S₃ ergibt sich aus den Verss. mit Cu₂S zu 797, mit HgS zu 788, in guter Übereinstimmung mit GUINCHANT u. CHRÉTIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1269; C. 1904. II. 12), die aus Verss. mit Ag₂S u. PbS 790 gefunden hatten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1389—92. [22/5.*].) SACKUR.

Henri Moissan, *Die allotropen Varietäten des Kohlenstoffs*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Modifikationen des Kohlenstoffs (vgl. Vf., Ann. Chim. Phys. [7] 8. 289. 306. 466; C. 96. H. 466. 467. 527) und seine bekannten Verss. zur Darst. von Diamanten, die von ihm im Anschluß an seine Unterss. über den Meteoriten von Cañon Diablo (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 773; 140. 71. 185. 277. 405; C. 1905. I. 289. 656. 765. 796) wieder aufgenommen worden waren. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 157—62. 29/4. Paris. Lab. von MOISSAN.) ROTT-Breslau.

W. G. Mixer, *Neue allotrope Form des Kohlenstoffs und seine Verbrennungswärme*. Da die Angaben über die Bildungswärme des Acetylens sehr voneinander differierten, so unternahm es Vf., die thermischen Konstanten der Bestandteile des C₂H₂ zu studieren, in der Vermutung, daß der C aus C₂H₂ eine andere Ver-

brennungswärme als der anderer Herkunft geben würde. Die Resultate stimmen damit überein. Nach der Tabelle des Originals ist die Verbrennungswärme fast dieselbe wie die von Graphit u. beträchtlich verschieden von Holz-, Zucker-, Gaskohle. Dafs er nicht Graphit enthält, hat aufser dem Vf. auch MOSSAN bewiesen. Aus der Bombe erhält man ihn glanzlos und porös, ohne Metallglanz; er ist ein guter Leiter von Wärme u. Elektrizität. Während 1 g des C ein Milligramm trockner Luft auf seiner Oberfläche und in seinen Poren kondensiert, löst er doch Gasrkk. nicht katalytisch aus. Nur $\frac{1}{10}$ seines Gewichts vermag er Luftfeuchtigkeit aufzunehmen. Seine D. ist 1,919 bei Zimmertemperatur. Vf. nahm zwei Versuchsreihen mit etwas geänderten Anordnungen auf und fand die Verbrennungswärme von Acetylen-C bei konstantem Druck und Volumen bei 20° für 1 g = 7894 kal. und für 12 g = 94728 kal. Über die Einzelheiten der Verss. vergleiche das Original. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 434—44. Juni. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

George F. Jaubert, *Das Natriumperborat; Wasserstoffsperoxyd im status nascendi*. Vf. geht zunächst auf die therapeutische Verwendung von Wasserstoffsperoxyd ein, dessen Reindarst. und Erhaltung gewisse Schwierigkeiten bietet. Wertvoller und einfacher zur Bereitung von H_2O_2 -Lsg. erscheint das *Natriumperborat*, dessen Darst. — fabrikmäfsig wird dasselbe von der Société l'Oxylithe, Paris, rue Cardinet, 113, gewonnen — Vf. näher beschreibt (vgl. Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 796; C. 1905. I. 9). — Der II. Teil der Arbeit bringt einen Bericht von **Gaston Lion** über die *Eigenschaften des Natriumperborats*. Dasselbe läfst sich aus W. bei 30° in Form ziemlich voluminöser, glänzender Prismen gewinnen. 1 l W. löst bei +15° etwa 25,5, bei +21° 26,9, bei +26° 28,5 und bei +32° 37,8 g. Die so erhaltene, deutlich alkal. reagierende Lsg. zeigt das Verhalten von freiem H_2O_2 , z. B. gegen $KMnO_4$; über 40° tritt Zers. der Lsg. unter O-Entw. ein, doch ist der Verlust an O nicht so grofs, solange man nicht W. über 60° anwendet. Geringe Mengen von Magnesium- oder Ammoniumsulfat begünstigen die Lsg. des Perborats, und durch Zusatz von SS. erhält man noch konzentriertere Lsgg. von H_2O_2 . Für technische Zwecke benutzt man H_2SO_4 , die ein W. mit 30 und mehr Vol. H_2O_2 liefert. Eine neutrale H_2O_2 -Lsg. mit 10 Vol. liefert z. B. eine Lsg. von 170 g Natriumperborat und 60 g reiner Citronensäure auf 1 l. Die Haltbarkeit der Lsgg. hängt von ihrem sauren oder neutralen Charakter, sowie auch von den angewandten SS. (Citronen-, Wein-, Schwefelsäure) ab. Nach eingetretener Gasenw. hinterbleibt bei einfacher wss. Lsg. Natriummeta- oder -diborat, bezw. bei saurer Lsg. Natriumtartrat, -citrat und -borat, sowie Borsäure. Bei Kulturverss. zeigte die aus dem Perborat durch H_2SO_4 , bezw. Weinsäure bereitete H_2O_2 -Lsg. eine dem gewöhnlichen H_2O_2 zu mindestens gleich kommende baktericide Wirkung z. B. gegen *Bakterium coli communis* und *Staphylococcus aureus* in 5—120 Minuten. [Vgl. auch CHAMBERLAND u. FERNBACH (Ann. Inst. Pasteur 1903. 433) über die antiseptische Wirkung von H_2O_2 .]

Vf. teilt sodann Berichte von **A. Robin** über das Perborat mit, nach denen 1 kg Natriumperborat 104 g oder 80 l aktiven O, der sich im status nascens als H_2O_2 entwickelt, enthält. Das Natriumperborat eignet sich in der Chirurgie, Gynäkologie und nach **M. Bloch** auch in der Otorhinolaryngologie zur Anwendung sowohl in Lsg. wie in Pulverform, und ist dem gewöhnlichen H_2O_2 wegen seiner gröfseren Reinheit und seiner alkal. Rk. durchaus vorzuziehen. Denn, wie Vf. noch mitteilt, hat **L. GRIMBERT** (Société de Pharmacie 1905. 5/4.*) in einem käuflichen H_2O_2 Arsen gefunden (0,202 g Arsen oder 0,56 g Natriumarseniat im Liter), u. ist nach **GAILLARD** das V. von As im H_2O_2 durchaus nicht gar so selten, wie man vielleicht glaubt. Schliefslich teilt Vf. noch einen Bericht von **D. P. KISCHEWSKI** (Russ. Wratsch 4. [1905] 1) mit, nach dem eine Lsg. von Natriumperborat eine

starke baktericide Wirkung besitzt, z. B. tötet eine gesättigte Lsg. von Perborax (25 g im Liter) den Typhusbacillus in etwa 20 Minuten. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 163—67. 29/4. und 179—84. 14/5.) ROTH-Breslau.

K. Arndt, *Über das metallische Calcium*. (II. Mitteilung.) Vf. untersuchte 3 Calcium-Aluminium-Legierungen von etwa 25, 50 u. 80% Ca-Gehalt (M_{25} , M_{50} , M_{80}). M_{25} war matt metallisch im Aussehen, sehr spröde und von grobkörnigem Bruch, M_{50} schön metallglänzend wie Ni, spröde und von feinkörnigem Bruch; beide Legierungen veränderten ihr Aussehen an der Luft nicht. M_{80} war mit einer grauen Oxydschicht bedeckt, bei deren Entfernung sich eine weißglänzende Oberfläche zeigte, die rasch gelb anlief. M_{80} war weniger spröde als M_{25} und M_{50} , von kristallinischer Bruchfläche, welche gelbe und rote Anlauffarben zeigte.

M_{25} zeigte: 2,3% Si, 73,1% Al, 23,4% Ca, 1,4% Cu; D. 2,12—2,18, F. 765° (korr.);
 M_{50} „ 0,34 u. 0,32% Si, 53,27 u. 57,57% Al, 45,44 u. 41,79% Ca; D. 2,26 bis 2,38, F. 1050°;
 M_{80} „ 0,55 u. 0,54% Si, 11,44 u. 7,48% Al, 80,55 u. 83,32% Ca; D. 1,74 bis 1,81, F. 600°.

Die F.-Best. wurde wie früher im hohen Vakuum ausgeführt. Bei der Dest. im hohen Vakuum destillierte aus M_{80} und M_{50} Ca ab, es lassen sich auf diese Weise also Ca und Al auch bei hohem Al-Gehalt trennen. Die großen Unterschiede in den FF. sind bemerkenswert; es dürfte auch zwischen Ca und Al eine Verb. nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen anzunehmen sein. — Man erhält derartige Legierungen, wenn man Ca in Al einträgt, das unter KCl geschmolzen ist, oder wenn man geschm. CaCl_2 mittels einer Kathode aus geschmolzenem Al elektrolysiert. — Vf. erhielt auf diese Weise auch Legierungen von Al mit Ba, die bis 45% Barium enthielten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1972—74. 20/5. [9/5.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

Otto Brill, *Dissociation der Carbonate der Erdalkalien und des Magnesiumcarbonats*. Vf. zeigt die Verwendbarkeit der NERNST'schen Mikrowage zur Unters. der Dissociation fester Körper und zur Ermittlung unbekannter Verb. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 140—46; C. 1905. I. 625.) Die Substanz wurde in einem Pt-Tiegelchen von 3 mm Höhe innerhalb eines kleinen Platindrahtofens erhitzt, durch den ein Strom getrockneter CO_2 geleitet werden konnte. Die geringe M. des Tiegelchens erlaubte es, die Wägungen sehr bald, nachdem es aus der Temperatur von 1400° entfernt worden war, vorzunehmen, ohne daß die geringe Substanzmenge hygroskopisch wurde oder CO_2 anziehen konnte. Die Wägungen auf der Mikrowage sind in Skalenteilen angegeben, da es sich nur um Verhältniswerte handelt. I. *Calciumcarbonat*. Verwendet wurde ein Präparat auf isländischem Doppelspat. Nach der graphischen Darst. der Versuchsergebnisse wurde in hinreichender Übereinstimmung mit DEBRAY die Dissociationstemperatur mit 2,105 mg CaCO_3 zu 825° ermittelt und festgestellt, daß basisches Carbonat mit bestimmten Dissociationstemperaturen nicht gebildet wird. II. Die Dissociationstemperatur des *Strontiumcarbonats* wurde zu 1155° ermittelt. Bei längerem Erhitzen des SrO über 1200° wurde eine Einw. auf Pt festgestellt. III. *Bariumcarbonat* dürfte bei 1450°, wie HERZFELD, STIEPEL und andere angegeben haben, zers. werden. Die Verss. mißlingen, weil das BaCO_3 bei dieser Temperatur die Pt-Folie zerstört. IV. *Magnesiumcarbonat*. Durch längeres Erhitzen des kristallisierten Salzes $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf 225° im CO_2 -Strom gelang es, alles Kristallwasser zu vertreiben und neutrales wasserfreies MgCO_3 darzustellen. Die Dissociationstemperatur liegt bei 445°. Da die Kurve besonders zwischen 500—550° einige Unregelmäßigkeiten zeigte, so

wurde auch auf anderem Wege hergestelltes $MgCO_3$ geprüft. Indessen verhielt sich das gleichfalls kristallisierte, aber viel leichtere $MgCO_3$ aus Ammoniummagnesiumcarbonat ähnlich. Vf. stellte daher ein neutrales $MgCO_3$ aus dem durch Sodalg. gefällten basischen Salz durch Erwärmen desselben bei 230° im CO_2 -Strom her. Es machte einige Mühe, die letzten Spuren des W. zu verdrängen. Mit einem solchen Präparat fand Vf. nun, daß die Zers. stufenweise unter B. einer ganzen Reihe basischer Carbonate erfolgt, die alle eine bestimmte Dissociationstemperatur (im folgenden eingeklammert) haben u. folgenden Formeln entsprechen: $10MgO \cdot 9CO_2$ (265°), $9MgO \cdot 8CO_2$ (295°), $8MgO \cdot 7CO_2$ (325°), $7MgO \cdot 6CO_2$ (340°), $6MgO \cdot 5CO_2$ (380°), $5MgO \cdot 4CO_2$ (405°), $7MgO \cdot CO_2$ (510°).

V. Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien und des Magnesiums. Die große Verschiedenheit der Dissociationstemperaturen gab einen Weg, die Erdalkalicarbonate mit Genauigkeit nebeneinander zu bestimmen. Vf. verfuhr folgendermaßen. 2—3 mg Substanz wurden im Pt-Tiegelchen auf der Mikrowage abgewogen und je 10 Minuten bei 920° , 1170° im CO_2 -Strom erhitzt u. dann gewogen. Der Verlust im ersten Falle entspricht der Menge $CaCO_3$, im zweiten der Menge $SrCO_3$, während $BaCO_3$ unzers. bleibt. Nach den Beleganalysen eignet sich diese Methode besonders, wenn geringe Mengen der Erdalkalimetalle, z. B. Ca neben viel Sr zugegen sind, oder nur wenig Substanz zur Verfügung steht. Für die Best. von Mg neben Erdalkali kann das gleiche Prinzip in Anwendung gelangen. (Z. f. anorg. Ch. 45. 275—92. 5/6. [21/3.] Göttingen. Univ.-Inst. f. phys. Chem.)

MEUSSER.

Camille Matignon, *Eigenschaften einiger wasserfreier Chloride der seltenen Metalle*. Studiert wurden die Eigenschaften des *Lanthan-, Praseodym-, Neodym-Samariumchlorids*. — Die Chloride sind ohne Zweifel untereinander isomorph; ihre Kristalle zeigen in ihrer Form eine große Ähnlichkeit mit dem stäbchenförmigen Aragonit. — Das Lanthanchlorid ist bei allen Temperaturen farblos, das Neodymchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur rosafarben mit einem Stich ins Violett, bei seinem F. grünlich. Praseodym- u. Samariumchlorid sind hellgrün, bezw. hellgelb u. dunkeln in der Hitze stark nach. — Bestimmt wurde ferner die D., der F., die Lösungswärme in W., die Lösungswärme der Oxyde in verd. HCl und die Bildungswärme der Chloride aus den Oxyden und HCl-Gas. Die Resultate waren folgende:

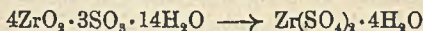
	La	Pr	Nd	Sa
D ¹⁹ . der Chloride:	3,947	4,017	4,195	4,465
F. der Chloride:	907°	818°	785°	686°
Lösungswärme der Chloride in W.:	31,3	33,5	35,4	37,4 Kal.
Lösungswärme der Oxyde in verd. HCl:	114,6	106,2	105,5	94,6 „
Bildungswärme der Chloride:	80,3	73,9	71,6	64,2 „

(C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1339—41. [15/5.*])

DÜSTERBEHN.

Otto Hauser, *Sulfate der Zirkonerde*. I. Mitteilung. Vf. gibt zuerst einen historischen Überblick über die Verbb. des Zr mit H_2SO_4 und leitet daraus ab, daß es vorläufig unmöglich ist, ein einigermaßen befriedigendes Bild des Zusammenhanges zwischen den bisher beschriebenen Salzen und ihren wichtigsten Eigenschaften zu gewinnen. II. Stöchiometrie des Systems $ZrO_2-SO_3-H_2O$ zwischen 0 und 100° . (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2024—26; C. 1904. II. 85.) Aus Vorverss. ergab sich die Notwendigkeit, den Lsgg. in Tagen u. Wochen zur Gleichgewichtseinstellung Gelegenheit zu geben. Die Zirkonerde wurde in Form des Sulfats aus Kaliumsulfatlg. durch Umkristallisieren gereinigt. Zur Best. der

Löslichkeit wurden gewogene Mengen des neutralen Sulfats mit gewogenen Wassermengen digeriert. Entnommene Proben wurden in Wäggläsern abgewogen. Zr wurde mit NH_3 gefällt und SO_4^{2-} als BaSO_4 bestimmt. Die B. des basischen Salzes $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ wurde zum ersten Male bei $39,5^\circ$ beobachtet. Bei dieser Temperatur bleiben konz. Lsgg. auch bei längerem Erhitzen klar, während bei einer Konzentration von ca. 10,2 Mol. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ auf 1000 Mol. W. die Abscheidung des genannten basischen Salzes scharf einsetzt und mit fortschreitender Verdünnung sich vermehrt. Aus einer Tabelle u. Kurvenzeichnung des Originals geht die Gesetzmäßigkeit dieser Vermehrung hervor. Es ergibt sich daraus, daß von der Verdünnung 1 Teil Zr-Sulfatanhydrid auf 10 Teile W. an durch mehr W. die Menge des ausgeschiedenen basischen Salzes kaum vergrößert wird, u. daß günstigenfalls 66,7% des Sulfats abgeschieden werden können. Die Löslichkeit des basischen Sulfats $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ist $< 0,009\%$. Auch nach 6-tätigem Behandeln mit W. war sein mkr. Aussehen unverändert. Es zeigte sich, daß die Rk.



nicht realisierbar, man jedoch über $\text{Zr}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zu einer Zs. der flüssigen Phase gelangen kann, die sich in den Verlauf der Kurve befriedigend einpaßt. Auffällig war bei diesen Verss., daß Zr-Hydroxyd, mit sehr verd. H_2SO_4 behandelt, auch bei langer Versuchsdauer nicht in Lsg. geht und ganz unverändert bleibt. Einw. stärkerer S. führt übrigens auch nicht zum basischen Salze. Die Zeit, welche zur Errichtung des Gleichgewichts bei $39,5^\circ$ nötig ist, beträgt für die verd. Lsgg. 2—2½, für die konz. ca. 5 Tage. Es hängen aber die Eigenschaften der Zr-Sulfatlsg. sehr von ihrer Vorgeschichte ab.

Änderung der Rk. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \longrightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ mit der Temperatur. Mit wachsender Temperatur wächst die zum Eintritt der Abscheidung des basischen Salzes erforderliche Verdünnung, während der Bruchteil des als basisches abgeschiedenen Salzes immer kleiner wird, und die Lsgg. schließlich klar bleiben. Von 64° bleiben die Lsgg., auch wenn sie stark verd. werden, vollständig klar. Derartige Lsgg. haben die Fähigkeit, bei tieferen Temperaturen das basische Salz $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zu bilden, völlig verloren u. zeigen auch analytisch abnorme Erscheinungen. So zeigte eine Lsg. von 1 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$: 100 g W. auch nach 20-tägigem Stehen keine Spur von Abscheidung. Durch H_2O_2 entstand erst nach ¾-stündigem Stehen ein Nd. Die B. dieses Zustandes ist aber in hohem Grade von der Konzentration abhängig. (Vgl. RUER, Z. f. anorg. Ch. 42. 87—99; C. 1905. I. 211.) Da die Zers. des n. Sulfats mit steigender Temp. von $39,5^\circ$ an zunimmt, so sollte man erwarten, daß umgekehrt nach tieferen Temperaturen hin eine Zunahme erfolge. Die Verss. bestätigten diese Folgerung zwar, sind aber sehr durch Verzögerungserscheinungen beeinträchtigt. In konz. Lsg. bleibt die Niederschlagsmenge verhältnismäßig gering. (Z. f. anorg. Ch. 45. 185—204. 5/6. [10/4.] Charlottenburg, Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.)

MEUSSER.

H. R. Carveth u. B. E. Curry, *Elektrolytisches Chrom. II.* (Forts. von The Journ. of Physical Chem. 9. 231; C. 1095. I. 1364.) Zur Abscheidung des Cr aus Lsgg. von Alkalichromaten ist die Frage zu entscheiden, ob das Cr nur im Anion oder auch in Form 6-wertiger Kationen vorhanden ist. Die umfangreiche ältere Literatur ist voll von Widersprüchen. Bei großer Stromdichte wird mit Lsgg. von käuflicher Chromsäure ein metallischer Nd. erhalten, der sehr viel H okkludiert enthielt. In ganz reiner S. ist die Ausbeute sehr gering, Ggw. von Schwefelsäure u. anderen Mineralsäuren begünstigt dieselbe. In stark sauren Lsgg. verhält sich CrO_3 wie eine Base u. spaltet 6-wertige Cr^{VI}-Ionen ab. In allen Lsgg., in denen eine Reduktion eingetreten war, zeigte die Kathodenlsg. die Rkk. der Chromsalze. Wurde

die Lsg. alkal., so bildete sich ein brauner Nd. von Chromichromat; auch eine vierwertige Zwischenstufe wird wahrscheinlich durchlaufen. Unter geeigneten Bedingungen kann mehr als die Hälfte des gesamten Chroms aus Chromsäure elektrolytisch abgetrennt werden. (The Journ. of Physical Chem. 9. 353—80. Mai. [April.] Cornell-Univ.) SACKUR.

Albert Colson, *Eine Reaktion des primären Chromsulfats, die mit diskontinuierlicher Geschwindigkeit vor sich geht.* Im primären Chromsulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sind die drei SO_4 -Gruppen nicht gleichwertig. Fügt man 1 Mol. BaCl_2 zu seiner Lsg., so entsteht ein plötzlicher Nd., und es wird eine Wärmemenge von 7150 Kal. frei. Der Zusatz von 2—3 Molen BaCl_2 ruft zwar auch einen Nd. hervor, das Filtrat bleibt aber stark trübe, und es werden nur 7600 Kal. frei. Die nicht abgespaltenen SO_4 -Gruppen sind nicht mit dem Cyan der Ferrocyanide vergleichbar; denn in dieser verliert auch das Fe seine charakteristischen Eigenschaften, während das Cr unverändert bleibt; es wird durch die gewöhnlichen Reagenzien niedergeschlagen. Offenbar handelt es sich nur um eine Verlangsamung der Zersetzungsgeschwindigkeit. In der siedenden Lsg. wird nämlich das gesamte Sulfat durch BaCl_2 niedergeschlagen, u. auch in der Kälte schreitet die Rk., wenn auch langsam, fort. Durch allmählichen Zusatz des BaCl_2 wird die Rk. beschleunigt. Die meisten Verb. mit mehrwertigen Radikalen reagieren langsam. Wahrscheinlich bildet sich intermediär ein Chlorosulfat von der Formel $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$, welches seinerseits in Chlorid und Sulfat zerfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1451—54. [29/5.*]) SACKUR.

Hugo Schiff, *Kristallisiertes Chromphosphat.* (Gaz. chim. ital. 35. I. 368—72. — C. 1905. I. 661.) ROTH-Breslau.

E. H. Riesenfeld, H. E. Wohlers und W. A. Kutsch, *Höhere Oxydationsprodukte des Chroms.* Durch direkte Oxydation von Chromatlgg. mit 30%ig. H_2O_2 kann man leicht schön kristallisierte Salze herstellen; die O-reichsten bisher dargestellten Salze haben die Formeln $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$, Na_3CrO_8 und K_3CrO_8 , leiten sich also von einer hypothetischen Säure H_3CrO_8 ab und sind die höchsten bisher bekannten Oxydationsprodd. des Cr. In saurer statt in alkal. Lsg. führt die Oxydation zu den Substanzen, welchen WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2178; 31. 516; C. 97. II. 997; 98. I. 920) die Formeln $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_7$ u. KH_2CrO_7 zuschreibt. Die von HOFMANN u. HIENDLMAIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1663. 3405; C. 1904. I. 1594; II. 1280) als neutrales u. saures chromatodipersaures Ammonium $[(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8]$, resp. NH_4HCrO_8 betrachteten Verb. sind identisch mit dem von den Vf. erhaltenen roten NH_4 -Salz, resp. dem von WIEDE beschriebenen blauen NH_4 -Salz, beide Male verunreinigt durch Chromhydroxydpaste. Die Salze der Vf. geben teilweise schon bei Zimmertemperatur O ab, sind im trockenen Zustand gar nicht haltbar, lassen sich aber in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre wochenlang unverändert aufbewahren. Es existieren also zahlreiche höhere Oxydationsstufen des Cr, und der bindende Schlus für WIEDES Überchromsäureformel HCrO_8 fällt weg.

Zur Darst. des roten Ammoniumsalzes $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ mischt man 75 ccm W. mit 50 ccm 25%ig. NH_3 und 25 ccm 50%ig. Chromsäureanhydridlg., kühlt so weit ab, bis sich Eis auszuschcheiden beginnt, und fügt unter Schütteln tropfenweise 25 ccm 30%ig. H_2O_2 zu, wobei die Lsg., die erst rotgelb gefärbt ist und bald schwarzbraun wird, nicht über 0° warm werden darf. Nach 1—2 Stunden hat sich das Salz abgesetzt, man dekantiert, saugt ab und schüttelt mehrmals mit 95%ig. A. Zeigt dieser keine Gelbfärbung mehr von gel. Chromsäure, so werden die Kristalle mit Ä. oder auf dem Tonteller getrocknet und im geschlossenen Präparatenglas aufbewahrt; kleine, oktaederähnliche, rotbraune, rötlich glänzende, doppelbrechende

Kristalle, wl. in konz. NH_3 . — Das rote *Natriumsalz* Na_2CrO_6 entsteht in gleicher Weise aus 50 ccm W., 25 ccm 50%ig. Chromsäureanhydrid, 50 ccm 25%ig. NaOH , 25 ccm 30%ig. H_2O_2 ; die Kristalle werden mit Eiswasser gewaschen und in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrt; rotgelbe, glänzende Blättchen, doppelbrechend, lagern sich im trockenen Zustand bald unter O-Entw. in ein amorphes, hellgelbes Pulver um. — Das rote *Kaliumsalz* K_2CrO_6 , aus 100 ccm W., 100 ccm 25%ig. KOH , 25 ccm 50%ig. Chromsäureanhydrid, 30 ccm 30%ig. H_2O_2 , ist noch dunkler gefärbt als das NH_4 -Salz, die Kristalle sind größer, oktaederähnlich, doppelbrechend und auch trocken haltbar.

Die Salze sind unl. in A. und Ä., zers. sich mit 50%ig. A. bei gewöhnlicher Temperatur zu Chromat, wobei der A. zu Aldehyd oxydiert wird; in saurer Lsg. schreitet der Zerfall bis zum Chromoxydsalz fort; in k. W. sind sie wl.; die rotbraune Lsg. ist bei Ggw. von Alkali tagelang beständig, beim Erhitzen erfolgt unter O-Entw. Reduktion zu Chromat. Je geringer die Konzentration der Hydroxylionen in der Lsg. ist, um so schneller erfolgt die Zers. Säuert man die wss. Lsg. an, so entwickelt sich zunächst O und die Blaufärbung der sogenannten *Überchromsäure*. Diese zerfällt unter erneuerter O-Entw. direkt zu Chromoxydsalz, dessen Lsg. auf Zusatz von H_2O_2 von neuem die Blaufärbung der Überchromsäure ergibt, so dafs eine geringe Menge CrO_4 -Ionen in ihr enthalten sein mufs, welche nach einer ausgeführten Jodtitration um so geringer ist, je konzentrierter die zur Zers. verwandte H_2SO_4 ist, und je langsamer das Salz unter Rühren in die Lsg. eingetragen wird. Daher hat sich alle, oder mindestens der grösste Teil der Chromsäure erst bei der Zers. gebildet und war nicht als Verunreinigung im Salz enthalten. — Der Zerfall erfolgt nach zwei verschiedenen Rkk.: 1. in neutraler und alkal. Lsg. zu Chromat; 2. in stark saurer Lsg. zu Überchromsäure, die sich fast augenblicklich grösstenteils zu Chromisalz reduziert. — Das K-Salz gibt bei 170° seinen O langsam ab, und Kaliumchromat und Kaliumoxyd bleiben zurück, bei 178° zerfällt es unter explosionsartiger Verpuffung zu Chromoxyd. Das amorphe, hellgelbe Pulver aus dem Na-Salz verwandelt sich bei ca. 110°, das NH_4 -Salz bei 40° in das entsprechende Chromat. Das reine NH_4 -Salz zers. sich bei 115°, das NH_4 -Salz bei 50° zu Chromoxyd. Unreines K-Salz zeigte schon auf dem Tonteller explosionsartige Zers. ähnlich wie bei Jodstickstoff. — Übergießt man die Salze mit konz. H_2SO_4 , so findet unter Feuererscheinung stürmische Reduktion zu Chromoxyd statt; das NH_4 -Salz ist auch durch Stofs oder Schlag derart zur Explosion zu bringen.

Das blaue *Ammoniumsalz* $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_7$ entsteht aus 100 ccm W., 5 ccm konz. HCl , 10 g NH_4Cl , 10 ccm 50%ig. Chromsäureanhydrid, 25 ccm 30%ig. H_2O_2 , das blaue *Kaliumsalz* KH_2CrO_7 , aus 25 ccm W., 5 ccm konz. HCl , 6 g KCl , 10 ccm 50%ig. Chromsäureanhydrid, 25 ccm 30%ig. H_2O_2 ; beide Salze sind in A. ll., man wäscht sie daher nur kurze Zeit mit 90%ig. A. aus; sie sind die von WIEDE (l. c.) beschriebenen Verbb.; beim Übergießen des NH_4 -Salzes mit konz. NH_3 erfolgt stürmische Gasentw. unter B. einer hellgelben Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

Zur Analyse wurde im feuchten Zustand das Verhältnis von Cr zu O und von Cr zu Alkali ermittelt (H ist im trockenen K-Salz nicht gefunden worden) und der bei der Reduktion frei werdende O bestimmt, worüber auf das Original verwiesen sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1885—98. 20/5. [17/4.] Freiburg i/B. Univ.-Lab. Philosoph. Abteilung.)

BLOCH.

Richard B. Moore u. Herman Schlundt, *Chemische Abscheidung von radioaktiven Komponenten aus Thoriumverbindungen*. RUTHERFORD und SODDY haben (Proceedings Chem. Soc. 18. 120; C. 1902. II. 6) gefunden, dafs Ammoniak ThX aus Th-Verbb. abscheidet. Nach den Unterss. der Vf. tun dieselben Dienste

Pyridin, H_2O_2 , Fumarsäure, Ammoniumfumarat, Benzoesäure, Phenylhydrazin, Kaliumxanthogenat. Man erhält Filtrate, deren Glührückstand stark radioaktiv ist. Eine ganze Kategorie von Substanzen, die Th fällen, vermögen also das ThX zu lösen. Bei manchen Trennungen wurde die radioaktive Substanz mit dem Halbwert von einer Stunde mit dem Th gefällt, während die mit dem Halbwert von 11 Stunden gel. blieb. Fällt man nacheinander mit NH_4OH und mit Fumarsäure, so kann man beide Substanzen isolieren. (Chem. News 91. 259. 9/6. [Mai.] Univ. of Missouri U.-S.-A.)
W. A. ROTH-Berlin.

O. Hahn, *Neues radioaktives Element, welches Thoriumemanation abgibt.* (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 115—17. 24/5. [16/3.*] — C. 1905. I. 1629.) SACKUR.

Grésy, *Elektrolytische Nickelniederschläge.* Während bei der galvanischen Verkupferung eine beträchtliche Vermehrung des Säuregehaltes im Bade ohne Einfluß auf die Menge des in einer Ampèrestunde niedergeschlagenen Cu ist, beobachtet man eine deutliche Abnahme der abgeschiedenen Ni-Menge mit wachsender S. im entsprechenden Ni-Bade. Wenn man ein neutrales oder ammoniakalisches Bad mit l. Cu- resp. Ni-Anode anwendet, dann findet man, daß die Abscheidung von Cu n. und ruhig, die des Ni von zunehmender H_2 -Entw. begleitet ist, wobei der Elektrolyt saurer und saurer wird. Nun liegt es zwar nahe, das Bad zu neutralisieren, allein dieses Verf. ist nicht rationell. Beseitigen läßt sich aber dieser Fehler sofort, wenn man von Anfang an NaCl zusetzt. Vf. hat diese Erscheinung studiert u. gefunden, daß mit der Einführung irgend eines Chlorids sofort die Anode leicht in Lsg. geht, und zwar beträchtlicher als an der Kathode abgeschieden wird, bald wird der Elektrolyt basisch und scheidet einen gelbgrünen Nd. eines hydratisierten Ni-Oxyds ab, trotzdem bleibt die Beschaffenheit des Ni-Nd. zufriedenstellend. Wenn aber das abgeschiedene Ni dunkel wird und weniger haftet, dann genügt ein Zusatz von S., um den früheren Zustand wieder herzustellen. (Mon. scient. [4] 19. I. 428. 2/6.)

MEUSSER.

Ralph C. Snowdon, *Elektrolytische Abscheidung von Nickel auf Nickel.* Nach älteren Erfahrungen haftet elektrolytisch abgeschiedenes Ni nur unter ganz bestimmten Bedingungen fest auf einer Unterlage, die selbst aus Ni besteht; dasselbe ist für Fe bekannt. Der Nd. läßt sich stets abziehen, wenn die Unterlage ebenfalls aus elektrolytischem Ni besteht. Daher wurde angenommen, daß dieses aus einem Hydrid oder einer Okklusion von H durch Ni besteht. Es ist jedoch wahrscheinlicher, eine Oxydschicht als Ursache anzunehmen. Tatsächlich gelingt es, durch Reduktion, z. B. durch kathodische Polarisation, die Oberfläche wieder geeignet zur Ni-Abscheidung zu machen. Dieser aktive Zustand ist jedoch sehr instabil und geht leicht wieder in den passiven über. Die Reduktion muß daher unmittelbar vor der Benutzung zur Ni-Abscheidung vorgenommen werden. (The Journ. of Physical Chem. 9. 399—401. Mai. CORNELL-Univ.)
SACKUR.

Frederic Soddy, *Erzeugung von Radium durch Uranium.* Man nimmt allgemein an, daß Radium aus dem Uranium entsteht. Diese Annahme wird folgendermaßen experimentell bewiesen. 1 kg Urannitrat wurde durch fraktionierte Fällungen von $BaSO_4$ möglichst vollständig von Ra befreit und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Nach 500 Tagen besaß die aus der Lsg. herausgeblasene Luft eine 100 mal so große Leitfähigkeit wie zu Beginn des Versuchs. Daraus geht hervor, daß eine Emanation entstanden ist, die, wie weitere Verss. ergaben, als Ra-Emanation anzusehen ist. Es hat sich jedoch in den 18 Monaten viel weniger Ra gebildet, als sich aus der Annahme berechnen läßt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeiten des U und Ra im umgekehrten Verhältnis ihrer Aktivitäten stehen. Daher

mufs angenommen werden, dafs zwischen Uranium und Ra ein oder mehrere Zwischenprodd. existieren, deren Lebensdauer grofs ist im Vergleich zu der Zeit des Experiments. (Philos. Mag. [6] 9. 768—79. 5/6.) SACKUR.

Masumi Chikashigé, *Oxymerkuriperchlorate und die Einwirkung von Alkohol auf Merkuriperchlorate*. Ausser dem früher beschriebenen (Proceedings Chem. Soc. 11. 164; C. 96. I. 18) beschriebenen wurden drei neue Oxymerkuriperchlorate erhalten. *Hydratisches Oxymerkuriperchlorat*, $\text{OHg}_3(\text{ClO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Kristallisiert aus der k. wss. Lsg. und zers. sich beim Kochen. Dasselbe „ $\frac{1}{3}$ basische“ Oxymerkuriperchlorat wird durch sd. A. wasserfrei erhalten. *Zwei isomere „ $\frac{2}{3}$ basische“ Oxymerkuriperchlorate*, $\text{O}_2\text{Hg}_3(\text{ClO}_4)_4$. Beide sind wasserfrei, aber sehr verschieden voneinander. Das α -Salz ist das früher beschriebene. Das β -Salz entsteht aus dem $\frac{1}{3}$ -basischen Salze durch Erhitzen mit A. Es ist sehr explosiv. *Merkuriperchlorat* reagiert mit sd. A. unter B. von Merkuoperchlorat, Perchlorsäure u. Aldehyd. Das $\frac{1}{3}$ -basische Salz wird durch sd. A. teilweise zu Merkurosalt reduziert, teilweise in Perchlorsäure und das β - $\frac{2}{3}$ -basische Oxymerkurisalz zers. (Proceedings Chem. Soc. 21. 172. 30/5.) POSNER.

Ralph C. Snowdon, *Elektrolytische Abscheidung von Silber*. Vf. bestimmt den Einfluss von Stromdichte und Konzentration der Lsg. auf die Beschaffenheit des elektrolytischen Ag-Nd. mittels der mikrographischen Methode. Die Gröfse der einzelnen Kristalle nimmt mit wachsender Stromdichte ab. Es ist vorteilhaft, die Kathode in rascher Rotation (2000 Umdrehungen pro Minute) zu erhalten und den Anodenraum vom Kathodenraum zu trennen. In salpetersaurer Lsg. ist die Gröfse der einzelnen Kristalle nur wenig kleiner als in neutraler. Beim Zusatz von Gelatine zur Lsg. fällt das Metall nicht kristallinisch, sondern amorph aus. (The Journ. of Physical Chem. 9. 392—98. Mai. CORNELL-UNIV.) SACKUR.

Fritz Spitzer, *Das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen*. Bei den Potentialmessungen von Cu und Zn in den Lsgg. ihrer cyankalischen Komplexsalze ergeben sich grofse Schwierigkeiten, weil auch gleichmäfsig hergestellte Elektroden verschiedene Werte annehmen. Durch häufige Wiederholungen wurden daher die wahrscheinlichsten Mittelwerte berechnet und diese in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Die Zahlenwerte stimmen nur qualitativ mit älteren Beobachtungen überein. Mit steigendem KCN-Gehalt der Lsg. rücken sich die Potentiale beider Metalle immer näher, so dafs sie sich in 1-n. Lsg. nur um 50 Millivolt unterscheiden; sie lassen sich im Gegensatz zu der Anschauung von KUNSCHERT (Z. f. anorg. Ch. 41. 338; C. 1904. II. 1371) nicht durch einfache Gleichungen darstellen. Aus verd. cyankalischen Lsgg. wird Cu durch metallisches Zn gefällt, jedoch nicht mehr aus einer Lsg., die in Bezug auf Cu 0,1-, in Bezug auf KCN 5,1-n. ist. Andererseits bewirkt Cu in allen untersuchten Zinkcyankaliumlsgg. eine deutliche Zinkausfällung. Hieraus darf man jedoch keinen Rückschlufs auf die Lage der Potentiale ziehen, weil vermutlich nicht Cu, sondern eine CuZn-Legierung ausgefällt wird.

Der zweite Teil der Abhandlung behandelt die elektrolytische Abscheidung von Cu und Zn aus cyankalischer Lsg. Die Stromausbeute ist schwankend, sie fällt im allgemeinen mit wachsender KCN-Konzentration und sinkender Stromdichte. Infolge von Wasserstoffentw. beträgt sie meistens weniger als 50%. Die Abscheidungspotentiale liegen wesentlich höher als die Eigenpotentiale; daraus folgt, dafs der das Potential bestimmende Vorgang mit geringer Geschwindigkeit verläuft. Aus gemeinsamer Lsg. werden beide Metalle abgeschieden; die Farbe des Nd. wechselt je nach der Stromdichte etc. zwischen Rotgelb und Grüngelb. Zwischen

0,001—0,003 Amp./qcm wächst der Zn-Gehalt mit steigender Stromdichte. Hierbei wird Zn bei Potentialen abgeschieden, die weitaus unter seinem Eigenpotential liegen. Es muß daher die B. einer wirklichen Legierung stattfinden und nicht nur einer festen Lsg. Auch mit Pt legiert sich elektrolytisch abgeschiedenes Zn, selbst wenn das erstere mit einer Ag-Schicht überzogen ist. Das Zn ist scheinbar im Stande, durch das Ag hindurch zu diffundieren. (Z. f. Elektrochemie II. 345—68. 9/6. Dresden. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.) SACKUR.

E. Hussak, *Über das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien*. Gediages Palladium ist nicht sicher nachgewiesen, gewöhnlich findet sich das Metall als Palladiumgold in Seifen und in der Jacutinga der Itabirite, das sind Nester von hohem Goldgehalt, aber ohne Kiesen in den meist schiefriigen, deutlich geschichteten Quarzeisenglanzgesteinen. Der Grad der Legierung mit Au ist sehr schwankend, am reichsten ist das Vorkommnis von Itabira do Malto dentro. Oft kommt gediages Platin mit dem Pd-Au vor. Nach dem V. von Candonga, wo Pd-Au in einem pyroxenitähnlichen Kontaktkalke auftritt, schließt Vf., daß die Jacutinga durch Kontaktmetamorphose aus Kalkstein entstanden ist. — Die wichtigsten Fundorte des bereits seit 100 Jahren in Brasilien bekannten Pt sind die Flußsande am Ostabhange der Serra da Espinhaco (Corrego das Lagens, Fazenda Condado) und die Diamantsande des Rio Abaete im Staate Minas. Sehr selten ist das Pt neben Pd-Au in der Jacutinga eingesprengt (Gongo Socco), häufiger findet es sich in goldführenden Quarzgängen der kristallinen Schiefer (Pernambuco). Am interessantesten ist das V. von Corrego das Lagens, daselbst bildet das Pt traubige, hohle, dünnwandige, faserige u. schalige MM., wie sich solche aus Lsgg. absetzen, dabei läßt die D. 20,2—20,48 auf Iridiumgehalt schließen. Ähnlich mag das Pt bei Condado aus der Zers. platinführender Kiese oder von Sperryolith entstanden sein (D. 15—16, Pd-Beimengung). In den Diamantsanden des Rio Abaete scheint das magnetische Pt auf die Zers. eines olivinführenden Nebengesteins zurückgeführt werden zu müssen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 278—79. 27/5.) ETZOLD.

L. Marino, *Iridiumsquesquisulfat und seine Alaune*. (Gaz. chim. ital. 35. I. 303 bis 314. — C. 1905. I. 75.) ROTH-Breslau.

A. Gutbier und F. Ransohoff, *Verbindungen des Rutheniums mit Sauerstoff*. Theoretischer Teil. Es wird eine Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Sauerstoffverb. des Ru, welche von CLAUS, DEBRAY u. JOLY, DEVILLE u. DEBRAY und FREMY untersucht worden sind, gegeben, und es werden die Ergebnisse mitgeteilt, zu denen die Vf. auf Grund ihrer Forschungen auf diesem Gebiete gekommen sind.

Experimenteller Teil. *Rutheniummonoxyd*, das CLAUS durch Glühen von RuCl_2 mit Soda im CO_2 -Strom erhalten haben will, konnten die Vf. nicht darstellen, so daß sie den Schluß ziehen, daß eine derartige Verb. nicht existiert. — *Rutheniumsesequioxyd*, Ru_2O_3 , ist schon von DEBRAY u. JOLY untersucht u. als nicht existierend angesprochen worden. Trotzdem haben die Vf. die Versuche CLAUS wiederholt, indem sie eine abgewogene Menge von reinstem Ru, das durch H_2 reduziert war, im offenen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzen. Hierbei fanden sie, daß Ru ca. 27% O_2 aufnimmt. Das Prod. ist stahlblau, in SS. unl. und enthält durchschnittlich 78,7% Ru u. 20,3% O. Sein O-Gehalt geht über den des Sesequioxyds hinaus, ohne den des Dioxyds zu erreichen, so daß man also auf diese Weise eine wohldefinierte O-Verb. nicht erhält. — Weiter wurde nun das *Rutheniumsesequioxydhydrat*, $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$, aus RuCl_2 durch NaOH gefällt u. nach gehörigem Waschen in CO_2 durch Erhitzen, wobei die Substanz aufglühte, von ihrem W. be-

freit. Nach der Analyse existiert diese von CLAUS beschriebene Verb. $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$. Obgleich in dem Rückstand noch Spuren von Alkali nachweisbar waren, so bringen die Analysen desselben doch den Beweis, daß Ru_2O_3 ebenfalls existiert. CLAUS glaubte, ebenfalls $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ aus K-Ruthenat und HNO_3 erhalten zu haben. Die Vf. haben aber gefunden, daß dabei keine einheitlichen Prodd., sondern Ru-Sesquioxydhydrat mit wechselnden Mengen eines anderen wasserfreien Oxyds entstehen. — Ebensovienig entstehen aus K-Ruthenatlsgg. durch A. einheitliche Ndd., wie DEBRAY u. JOLY angenommen haben. — *Rutheniumdioxyd*, RuO_3 , entsteht in geringer Menge beim Glühen von Ru im O_2 -Strom, quantitativ aber beim Erhitzen von Ruthenisulfat im Pt-Tiegel als blaugefärbte Blättchen. — *Rutheniumdioxydhydrat* läßt sich in analysenreinem Zustande jedoch nicht erhalten. Ru_2O_5 u. Ru_4O_6 , die DEBRAY u. JOLY beschrieben haben, existieren nicht. — *Rutheniumtetroxyd*, RuO_4 , bildet kein Hydrat und keine Salze u. ist als Superoxyd anzusehen. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur ständig u. ist deswegen schwer zu handhaben. Durch seinen ozonartigen Geruch ist es schon in geringen Spuren nachweisbar. — *Rutheniumtrioxyd*, RuO_3 , und *Rutheniumheptoxyd*, Ru_2O_7 , konnten in freiem Zustande nicht isoliert werden. Ihre Salze werden bei dem Vers., die SS. in Freiheit zu setzen, in komplizierter Weise zers. (Z. f. anorg. Ch. 45. 243—61. 5/6. [29/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Gutbier u. G. Hofmeier, *Kolloidale Metalle der Platinreihe II.* (Forts. von C. 1905. I. 1554.) 4. *Rhodium*. Eine reine Rd-Chloridlsg. 1:1000 färbt sich mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat, 1:2000, mälsig erwämt, graubraun, scheidet aber bald schwarzgraue Blättchen u. dann das Metall ab. Bei Ggw. von 1%iger Gummilsg. gelang es, durch Reduktion mit Hydrazinhydrat ein beständiges, tiefbraunes, sich bei Belichtung nicht änderndes Sol zu erhalten. Dasselbe liefs sich im Vakuum zu einem festen Rückstand konzentrieren, der in W. l. blieb. 99,4% des Nd. bestanden nach der Analyse aus reinem Rh. — 5. *Ruthenium*. Für diese Verss. waren uur die Doppelsalze des RuCl_3 mit KCl, bzw. NH_4Cl geeignet. Wss. neutralisierte Lsgg. lieferten indessen nur wenig haltbare Hydrosole mit graubrauner Farbe der Lsg. im durchfallenden und Petroleumschimmer im auffallenden Lichte. Bei der Dialyse trat aber Zers. ein. Mit Gummilsg. wurde aber eine kolloidale Lsg. von großer Beständigkeit gewonnen. Diese enthielt jedoch das Sol des Rh-Oxydhydrats, da sich beim Kochen mit HCl das Chlorid bildete. Endlich konnte mit dem Salz K_2RuO_4 auch das Metallsol in ziemlich reinem Zustande isoliert werden. — 6. *Osmium*. Auch hier gelang die Darst. des Sols aus dem reinen K-Osmiat. Das Kolloid war nicht ganz rein, sondern enthielt auch Hydroxyd. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 452—57. 23/5. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

W. Guertler u. G. Tammann, *Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen*. Zur Herst. der Ni- und Co-Legierungen dienten zwei verschiedene Eisensorten mit 0,06%, resp. 0,24% C und 0,01, resp. 0,41% S. Co und Ni wiesen eine Verunreinigung von ca. 2% Ni, resp. Co auf. Jedesmal wurden $10 \pm 0,05$ g als Summe der Gewichte beider Komponenten zusammengewogen. Ein Strom von N_2 hinderte die Oxydation der Schmelzen. Erhitzt wurde mit einem Kurzschlufsöfen aus Kohle. Bei Temperaturen von 1550—1620° wurde der Heizstrom abgestellt und die Temperatur in Zwischenräumen von 5 zu 5 Sekunden abgelesen. Von 1250° an wurde die Erhitzungskurve aufgenommen. Häufig zeigten sich erhebliche Unterkühlungen bis zu 110°. Aus den Beobachtungen ist zu schliesen, daß die Schmelzwärmen des Ni und Fe, sowie die ihrer Mischungen bis auf 7% einander gleich sind und ähnlich bei den Co-Stählen. Da das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Mischungen kristallisieren oder schmelzen, nicht größer ist als das, innerhalb dessen

sich diese Vorgänge bei den reinen Metallen vollziehen, so kann man behaupten, daß, wenn bei den reinen Metallen die Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur, nicht in einem Temperaturintervall vor sich geht, dies auch bei den Mischungen der Fall ist, und bei der Kristallisation eine Trennung des Fe von Ni oder Co nicht stattfindet. An der Temperaturkonzentrationskurve erkennt man für die Ni-Stähle eine F.-Kurve aus 2 Ästen, die sich bei 35 % Ni schneiden. Der Teil von 100 — ca. 35 % Ni hat ein ziemlich deutliches Minimum bei 66 % Ni, entsprechend der Zus. Ni_2Fe . Die auf dem anderen Kurvenast im Gleichgewicht stehenden Kristalle sind als γ -Eisen, in dem Ni gel. ist, zu betrachten. Die Mischkristalle von 0—35 % Ni müssen mit γ -Fe und die von 35—100 % Ni sowohl mit der bei höheren Temperaturen beständigen Form des Ni als auch mit der Verb. Ni_2Fe isomorph sein. Die bei weiterer Abkühlung auftretende Umwandlung der Mischkristalle in andere Kristallarten wurde an Hand der magnetischen Permeabilität verfolgt und mit den Beobachtungen OSMONDS in guter Übereinstimmung gefunden. Eigentümlich ist bei den Zustandsänderungen der Ni-Stähle, daß diese von keinen nachweisbaren Änderungen der Zus. der sich umwandelnden Phasen begleitet sind. Die magnetische Permeabilität verschwindet plötzlich und unvermittelt wie bei reinem Fe und Ni. Im Gegensatz zu OSMOND hat sich ergeben, daß die Umwandlung der Ni-reichen Stähle streng reversibel ist. Der Schluss der Vf., daß die Ni-Stähle bei gewöhnlicher Temperatur 2 Reihen von Mischkristallen, die sich ihrem kristallographischen System nach unterscheiden, bilden, findet Bestätigung durch Beobachtungen anderer Forscher wie RUDELOFF, GUILLAUME, HOPKINSON. Die Zustandsfelder der verschiedenen Phasen der Ni-Stähle sind erkennbar an der Fig. 1 des Originals. Es sind 1. Schmelzen, 2. Mischkristalle von kleiner magnetischer Permeabilität, nämlich Mischkristalle mit der Grundsubstanz a) β - Ni_2Fe , b) γ -Fe, c) β -Fe. 3. Mischkristalle von großer magnetischer Permeabilität. Mischkristalle mit der Grundsubstanz a) α - Ni_2Fe , b) α -Fe. Das Minimum der F.-Kurve und das Maximum der reversiblen Umwandlung liegen beide bei einer Zus., die vielleicht genau der Zus. Ni_2Fe entspricht, doch ist nicht sicher, ob man diesen Stahl als chemische Verb. anerkennen soll.

Zustandsdiagramm der Co-Stähle. Die Schmelzpunkte der Co-Stähle von 100—5 % Co liegen bei der Schmelztemperatur des Co mit einer mittleren Abweichung von $\pm 5^\circ$. Der Schmelzpunkt eines Co-Stahles mit 2,5 % Co liegt zwischen den FF. des Fe und Co. Die Co-Stähle zerfallen in 4 Gruppen. 1. Die Co-reichen Legierungen von 100—75 % Co wandeln sich beim Erhitzen und Abkühlen bei derselben Temperatur um. 2. Die Umwandlungspunkte der Legierungen von 75—60 % Co gehen in einem Intervall von 100° vor sich, Beginn und Ende sind nicht scharf zu bestimmen. 3. Die Umwandlung von Legierungen von 60—5 % Co ist mit einer Unterkühlung von 20—30° verbunden. Die Temperaturen liegen zwischen 950—910°. 4. Der Umwandlungspunkt der Legierung mit 5 % Co liegt beim ersten Erhitzen bei 760° wie der des Eisens. Bei wiederholtem Erhitzen steigt aber die Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit verschwindet auf 820°, während die Magnetisierbarkeit konstant bei 752° wiederkehrt. Im ganzen ist eine Analogie mit den Ni-Stählen nicht zu verkennen. Auch die F.-Kurve der Co-Stähle besteht aus 2 Ästen. Vgl. die Tabellen des Originals.

Struktur der Ni- und Co-Stähle. Es ging nicht an, die Folgerungen aus dem Verlaufe der Umwandlungskurven durch die mkr. Unters. der Struktur zu prüfen, da die Deutlichkeit der Zeichnungen auf den Schlißflächen sich erheblich änderte. Bei den Ni-Stählen mit 100—35 % Ni tritt nach dem Ätzen eine polygonale Zeichnung auf, die bei Co-Stählen von 100—75 % wiederkehrt. Bei jenen von 35—0 % Ni wechselt Größe und Gestalt der Polygone beträchtlich. Bei Co-Stählen von 75—10 % Co wird die Schlißfläche durch Ätzung granuliert, und nur

an vereinzelt Stellen wird die Zeichnung sichtbar. Das Auftreten der polygonalen Zeichnung auf den Schlißflächen ist auf B. von Sphärokristallen aus Kristallnadeln, welche von einem Centrum nach allen Richtungen fortwachsen, zurückzuführen. Die Vf. machen aufmerksam auf die Änderung des F. mit der des At.-Gew. für Fe 55,9 ist $F. = 1555^\circ$, Co 59 $F. = 1505^\circ$, Ni 58,7 $F. = 1484^\circ$ und die Umwandlungspunkte liegen bei 890° (770°), bei 1143° , bei 325° . Ni u. Co sind sowohl bei Temperaturen unterhalb u. oberhalb der Umwandlungskurven isomorph und miteinander mischbar, während bei den Ni-Fe-Mischungen 2 Reihen von magnetisierbaren und nicht magnetisierbaren Mischkristallen von 100—35 u. 35—0% Ni bestehen. Bei den Co-Fe-Mischungen bestehen 2 Reihen unmagnetisierbarer und 4 Reihen magnetisierbarer Mischkristalle. Bei den Mischungen der Elemente der Fe-Gruppe treten während der Zustandsänderungen keine merklichen Konzentrationsänderungen ein. (Z. f. anorg. Ch. 45. 205—24. 5/6. [19/4.] Göttingen, Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

G. Grube, Magnesium-Aluminium-Legierungen. Da durch die Arbeiten BOUDOUARDS die Frage nach der Existenz von Al-Mg-Verb. nicht geklärt ist, so hat Vf. diese durch Ausarbeitung eines Schmelzdiagramms von neuem zu beantworten versucht. Bei jedem Vers. wurden 20 g Substanz in Arbeit genommen. In der Tabelle des Originals finden sich außer der Angabe der Konzentration nach Gewichtsprozenten und Atomprozenten die Temperaturen der Knicke, Temperaturen der eutektischen Haltepunkte u. Zeitdauer der eutektischen Kristallisation in Sek. Nach der graphischen Darst. (Temperatur, Konzentration) besteht die F.-Kurve der Al-Mg-Legierungen aus den vier Ästen AB, BC, CD, DE. BC vereinigt sich mit BC im Maximalpunkt C. AB schneidet BC bei einer Konzentration von 35 Gewichtsprozenten Mg und bei der Temperatur $451,6 \pm 1,1^\circ$. CD und DE treffen sich bei 68 Gewichtsprozenten Mg und bei der Temperatur $439 \pm 1,1^\circ$. Die Zus. der Verb., welche dem Maximum entspricht, wird nach den Beobachtungen am besten durch die Formel Al_3Mg_4 mit 54,91 Gewichtsprozenten Mg ausgedrückt. Es ist auffallend, daß alle Legierungen zwischen 35 und 55% Mg wie chemisch homogene Stoffe kristallisieren, also anscheinend ein kleines Kristallisationsintervall haben. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß entweder die Verb. Al_3Mg_4 mit einer zweiten Al_xMg_y oder mit überschüssigem Al eine Reihe von Mischkristallen bilden. Am Diagramm erkennt man 7 Zustandsfelder, nämlich Al + Schmelze, Mischkristalle von $Al_3Mg_4 + Al$, $Al_3Mg_4 + Schmelze$, Mg + Schmelze, Al + Mischkristalle mit 35% Mg, $Al_3Mg_4 + Eutektikum$ (Mg + Al_3Mg_4), Mg + Eutektikum (Mg + Al_3Mg_4). Die mkr. Betrachtung geätzter Schlässe bestätigte die Angaben des Diagramms; vgl. die Tafel des Originals. Die Verb. Al_3Mg_4 kristallisiert unter Blasenbildung, sie ist weiß und sehr brüchig. Die Zus. des Magnaliums schwankt zwischen 5—30% Mg. Legierungen von 35—55% Mg bestehen aus homogenen Konglomeraten von Mischkristallen, die sich tadellos polieren lassen. Legierungen von 55—68% Mg geben beim Schleifen keine ebenen Flächen. (Z. f. anorg. Ch. 45. 225—37. 5/6. [20/4.] Göttingen, Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

M. Levin, Gold-Nickel-Legierungen. Vf. hat das Schmelzdiagramm der Au-Ni-Legierungen aufgenommen. Die Abkühlungskurven von 5—20% und 50—70% Ni-Gehalt weisen ein deutliches Kristallisationsintervall auf, an das sich bei der Legierung von 40% Ni an ein horizontales Kurvenstück anschließt. Die Schmelzkurve deutet nirgends die Existenz einer Verb. an. Der Umstand, daß die eutektische Kristallisation nur bei der Legierung von 40% ausgeprägt ist, die Abkühlungskurven der anderen Reguli bei derselben Temperatur aber nur einen Knick aufweisen, macht es wahrscheinlich, daß Au u. Ni zwei Reihen von Mischkristallen

bilden, die durch eine Lücke getrennt sind. Die Verhältnisse sind hier denen ähnlich, die HÜTTNER u. TAMMANN an den Mischkristallen von Sb-Bi-Legierungen beobachtet haben. Nach der mkr. Unters. weisen Reguli von 20—90% Ni deutlich zwei nebeneinandergelagerte Strukturelemente auf, während die von 5—10% größtenteils homogen sind. Eine Bestätigung der Auffassung, daß hier Mischkristalle entstehen, deren Zus. nicht dem Gleichgewicht entspricht, gab ein Vergleich langsam und schnell gekühlter Schiffe. Noch bis zu einem Gehalt von 10% Ni konnte das Verschwinden und die Wiederkehr der magnetischen Permeabilität beobachtet werden. Diese Umwandlung erwies sich als reversibel u. unabhängig vom Goldgehalt und der Temperatur nach nicht sehr verschieden von der des reinen Ni. (Z. f. anorg. Ch. 45. 238—42. 5/6. [20/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

Walter Noel Hartley, *Beobachtungen über chemische Struktur und physikalische Eigenschaften im Zusammenhang mit der Theorie der Farbe*. Infolge gewisser Eigentümlichkeiten in den Absorptionsspektren der Ureide vergleicht Vf. eine Anzahl von Beobachtungen über die Struktur der chromogenen Verbb., um den Ursprung der Farbe in den Farbstoffen und anderen Substanzen aufzuklären. Das Gemeinsame in gefärbten Substanzen ist das Vorkommen von Äthylen- und Benzolbindungen u. von Ketogruppen in zwei Teilen des Moleküls. Die Äthylen- und Ketogruppen sind diejenigen, welche eine isodynamische Umlagerung zwischen Keto- und Enolform zulassen, die nach der Ansicht von BALY u. DESCH (J. Chem. Soc. London 85. 1029; C. 1904. II. 417) auch die Ursache der selektiven Absorption ist. Nach der Ansicht von SCHMIEDLIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 872; C. 1905. I. 127) müssen in einem Farbstoff die beiden Teile des Moleküls, der eine endothermisch, der andere exothermisch sein; ersterer ist chromophor, letzterer auxochrom. Benzol- und Äthylengruppen sind endothermisch, während eine Carbonylgruppe exothermisch ist. Während Azobenzol ein gelbes Chromogen ist, ist Bzl. ebenfalls ein Chromogen, aber seine Farbe liegt im Ultraviolett. Die Erklärung auf Grund des Wechsels von Doppelbindung und einfacher Bindung müßte das Vorkommen von 6 Bändern im Benzolspektrum, 4 in dem des Naphtalins und in dem des Anthracens erklären können. Wie dies aus KEKULÉ'S Formel möglich ist, zeigt der Vf. (Proceedings Chem. Soc. 21. 167. 30/5.)

POSNER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Veränderungen welche organische Kohlenwasserstoffverbindungen im Laufe von Jahrhunderten erfahren*. (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 165—74. Juni. — C. 1905. I. 667.)

DÜSTERBEHN.

Ed. Schaer, *Über den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation*. Vf. berichtet über einige neuere Verss., welche den Zweck hatten, die aktivierende Wrk. von sehr geringen Mengen schwach alkal. reagierender Körper, wie Pflanzenbasen, Ammoniakderivate, alkal. reagierende Salze etc., auf die spontane Oxydation von *Gallusgerbsäure*, *Pyrogallol*, *Chinon*, *Aloin*, *Chrysarobin* und *Brasilin* zu studieren. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. 243. 198—217. 6/5. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Steinkopf u. Wilhelm Frommel, *Über die Darstellung von Brommethylen*. Zur Gewinnung größerer Mengen der sehr flüchtigen Verb. bringt man in einen Rundkolben, der mit Tropftrichter u. Kühler versehen ist, 200 g Methylalkohol und 40 g roten Phosphor; dann tropft man langsam 200 g Brom ein. Um

das anfänglich erforderliche Schütteln des Kolbens vornehmen zu können, ist der Kühler mit den entfernteren Teilen des Apparats durch ein dickwandiges, innen mit etwas Vaseline eingefettetes Schlauchstück beweglich verbunden. Sobald sich die Mischung auf ca. 70° erwärmt hat, tritt eine zunächst meist plötzlich u. stoffsweise erfolgende Rk. ein; zum Aufsaugen des hierbei durch den Kühler mitgerissenen Holzgeistes dient ein mit Tubus und Hahn (zum Ablassen angesammelter Fl.) versehener Rundkolben der in Fig. 3 wiedergegebenen Form, der gleichzeitig das

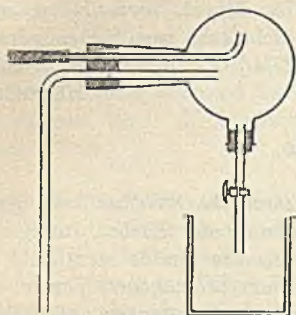


Fig. 3.

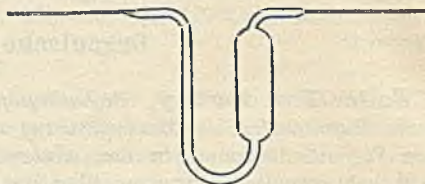


Fig. 4.

Zurücksteigen der Waschfl. in den Rk.-Kolben verhindert. — Ist die Umsetzung einmal im Gange, so verläuft sie ohne Schütteln gleichmäßig weiter. Das aus dem Rundkolben austretende Gemisch von CH_3Br -, HBr - u. Br -Dampf passiert Waschflaschen mit W. und verd. NaOH , dann einen Trockenturm mit festem KOH und 2 U-Röhren mit CaCl_2 ; hierauf wird es in einer mit Eis-Kochsalzmischung umgebenen Schlange verdichtet und in einem mit festem CO_2 gekühlten Kölbchen aufgefangen. — Reines *Brommethyl* hat den Kp_{758} $4,5^{\circ}$, bleibt bei -84° noch vollkommen leicht beweglich, erstarrt aber in fl. Luft zu einer weissen, kristallin. M. — Zur *Analyse leicht flüchtiger Substanzen* empfehlen Vff. den in Fig. 4 abgebildeten App. Das tarierte Gefäßchen wird nach der Beschickung an beiden Seiten zugeschm. u. nach der Wägung durch Patentschlauch einerseits mit dem Verbrennungsrohr, andererseits mit dem Luftreservoir verbunden. Dann stellt man es in Eiswasser und bricht die dem Verbrennungsrohr zugewandte Kapillare im Schlauch ab. Ist durch allmähliches Erwärmen des Wassers die Substanz verdampft, so wird auch die andere Kapillare abgebrochen und durch einen Luftstrom der noch im App. vorhandene Gasrest in das Verbrennungsrohr übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1865—68. 20/5. [17/4.] Karlsruhe. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Paul Lebeau, *Über einige physikalische Eigenschaften des Propans*. Die folgenden Konstanten wurden an einem Propan ermittelt, welches nach dem kürzlich angegebenen Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1042; C. 1905. I. 1526) durch Einw. von Propyljodid, Isopropyljodid u. Isopropylchlorid auf Natriumammonium gewonnen worden war. $\text{Kp.} - 44,5^{\circ}$, kritische Temperatur $97,5^{\circ}$, kritischer Druck 45 Atm. Propan ist, ebenso wie reines *Äthan*, bei -195° noch fl. 100 Vol. W. lösen bei $17,8^{\circ}$ u. 753 mm Druck 6,5, 100 Vol. absol. A. bei $16,6^{\circ}$ u. 754 mm Druck 790, 100 Vol. Ä. bei $16,6^{\circ}$ und 757 mm Druck 926, 100 Vol. Chlf. bei $21,6^{\circ}$ und 757 mm Druck 1299, 100 Vol. Bzl. bei $21,5^{\circ}$ und 757 mm Druck 1452, 100 Vol. Terpentinöl bei $17,7^{\circ}$ und 757 mm Druck 1587 Vol. Propan. Fl. Propan löst in der Nähe seines Kp. Jod unter Violettfärbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1454—56. [29/5.*])

DÜSTERBEHN.

E. Chablay, *Einwirkung der Metallammoniumverbindungen auf die Alkohole. Allgemeine Methode zur Darstellung der Alkoholate*. Bringt man eine Lsg. von Na in fl. NH_3 mit einer ebensolchen Lsg. eines primären Alkohols zusammen, so scheidet sich sofort das betreffende Alkoholat als unl. amorphes Pulver gemäß der Gleichung $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3\text{Na} = \text{R} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{NH}_3 + \text{H}$ ab. Die sekundären u. tertiären Alkohole reagieren wesentlich langsamer, als die primären, auch tritt hier die freilich sehr langsam verlaufende Nebenrk. $2\text{NH}_3\text{Na} = 2\text{NH}_2\text{Na} + \text{H}_2$ auf. Zur Darst. der Alkoholate der sekundären und tertiären Alkohole muſs man umgekehrt überschüssigen A. in NH_3 -Lsg. auf die Metallammoniumverb. einwirken lassen. Das entstehende Alkoholat ist kristallinisch, in fl. NH_3 l. u. alkoholhaltig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1343—44. [15/5.*]) DÜSTERBEHN.

E. Chablay, *Einwirkung der Metallammoniumverbindungen auf die mehrwertigen Alkohole*. (Forts. von vorst. Ref.) Durch Einw. der in fl. NH_3 gel. mehrwertigen Alkohole — *Glykol, Glycerin, Erythrit, Mannit* — auf die Kalium- u. Natriumammoniumlsgg. entstehen augenblicklich kristallinische Monometallverb. der betreffenden Alkohole. Mannit bildet mit fl. NH_3 eine unter n. Druck bei 0° beständige, kristallinische Verb. von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_8 + \text{NH}_3$ (Dissociationsspannung bei 0° 520, bei 14° 760 mm), Erythrit eine ebensolche von der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 + 4\text{NH}_3$. Bei der Darst. der Alkoholate wird die ammoniakalische Lsg. des Alkohols im Überschufs zur Lsg. der Metallammoniumverb. hinzugesetzt. Der Alkohol ist in fl. NH_3 l., das Alkoholat nicht. Da sich die Metallammoniumverb. langsam in Amid u. H. zers., so empfiehlt es sich, zur Darst. reiner Alkoholate Kaliumammonium zu verwenden, weil Kaliumamid in fl. NH_3 ll., Natriumamid aber wl. ist. — *Menthol* u. *Borneol* reagieren in analoger Weise, wenn auch weniger energisch als Mannit und Erythrit. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1396—98. [22/5.*]) DÜSTERBEHN.

René Duchemin u. **Jacques Dourlen**, *Über die Acidität der käuflichen Äthylalkohole und über die Veränderungen derselben bei gewöhnlicher Temperatur*. Die an einer Reihe von AA. ausgeführte Unters. hat ergeben, daſs der A. fähig ist, sich bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Luft langsam bis zum Auftreten von Essigsäure zu oxydieren, u. daſs diese Acidität innerhalb ziemlich enger Zeitgrenzen Schwankungen unterworfen ist. Diese Schwankungen, für die Vf. zurzeit noch keine ausreichende Erklärung geben können, haben ihren Grund vielleicht in dem Unterschied zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit des A. einerseits und der Sättigung der gebildeten S. durch das Alkali des Glases andererseits. Ältere AA. enthielten nie mehr als 0,050 g freie S. pro l, u. ihre Acidität zeigte nur dann wieder Schwankungen, wenn das Gefäſs gewechselt wurde. Ebenso wird die Natur des Gefäſses einen Einfluss auf die Veränderungen der Acidität ausüben; in grünen Gläsern nimmt die Acidität rascher zu, als in weissen. (C. r. de l'Acad. d. sciences 140. 1466—68. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

Alexander Findlay und **Frederick Charles Short**, *Verhalten von Lösungen des Propylalkohols gegen semipermeable Membrane*. PICKERING hat früher festgestellt, daſs, wenn ein poröses Gefäſs mit 57 % ig. wss. Lsg. von Propylalkohol in reines W. oder in reinen Propylalkohol eintaucht, sowohl W. wie A. in die Lsg. hineinwandern. PICKERING schrieb daher den osmotischen Druck der Durchlässigkeit der Membran für die beiden reinen Verb. und ihrer Undurchlässigkeit für das in Lsg. befindliche Hydrat zu. Die Vf. haben diese Verss. wiederholt u. nicht bestätigt gefunden. Bei Anwendung eines gewöhnlichen porösen Gefäſses fanden sie in jedem Fall ein Sinken des Manometers. Bei Anwendung einer Kupferferro-

cyanidmembran steigt das Manometer beim Eintauchen in W. und fällt beim Eintauchen in Propylalkohol. Das von PICKERING beobachtete Verhalten kann nur von Verschiedenheiten der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen reinen Fl. u. Lsgg. herrühren, und das beobachtete Steigen der Fl. muß daher vorübergehend sein, so daß das Experiment für das Lösungsproblem ohne Bedeutung ist. In der Diskussion hält PICKERING die Richtigkeit seiner Beobachtung u. Erklärung aufrecht. (Proceedings Chem. Soc. 21. 170—71. 30/5.) POSNER.

David Leonard Chapman und Alfred Holt jun., *Synthese des Formaldehyds*. Die Vf. haben synthetischen Formaldehyd mit Hilfe von Platinschwamm bei höheren Temperaturen aus folgenden Mischungen erhalten; Aus CO und H₂, aus CO, H₂ und Dampf, aus CO und Dampf und aus CO₂ und H₂. Dagegen entstanden keine nennenswerten Mengen Formaldehyd beim Durchleiten derselben Gasgemische durch erhitzte Röhren unter 500°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 171. 30/5.) POSNER.

William Arthur Bone und Henry Llewellyn Smith, *Zersetzung des Formaldehyds und Acetaldehyds durch Hitze*. Bei allen Temperaturen zwischen 400 und 1125° zersetzt sich *Formaldehyd* plötzlich ohne Abscheidung von Kohle nach der Gleichung $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Diese Zers. ist nicht merklich umkehrbar. Bei hohem Druck können komplexere Umsetzungen eintreten. *Acetaldehyd* zers. sich bei 400° ohne Abscheidung von Kohle oder Wasserstoff nach der Gleichung:



aber bei 600° und darüber entstehen Kohle und Wasserstoff. Eine heiße Oberfläche von porösem Ton bewirkt bei unverdünntem Aldehyddampf bei Abwesenheit von Sauerstoff u. bei 450—500° Aldolkondensation. Es entsteht Crotonaldehyd u. Wasserdampf. (Proceedings Chem. Soc. 21. 171. 30/5.) POSNER.

K. A. Hofmann, *Explosive Quecksilbersalze*. Vf. ist zur Überzeugung gelangt, daß die Quecksilberkohlenstoffbindung nur ausnahmsweise explosiv ist, und daß im allgemeinen der Eintritt in Moleküle, die nicht schon an sich endothermisch sind (z. B. Knallsäure, Acetylen) den Energiegehalt des Systems in der Richtung auf explosive Zers. zu wenig beeinflusst. Tritt aber das zweiwertige Hg in organische Verbb. mit einer Valenz an C und bleibt mit der zweiten am Säurerest, so lassen sich bei geeigneter Auswahl der anorganischen SS. Verbrennungseffekte erzielen, die hinter denen der Salpetersäureester nicht zurückstehen. — *Chloratodimerkuraldehyd*, $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{ClO}_4\text{H} = \text{ClO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{Hg}) : \text{C} \cdot \text{CHO}$; man löst gelbes HgO in einer aus $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ bereiteten, verd. wss. Lsg. von Chlorsäure so, daß die Hälfte des Oxyds auch nach längerem Schütteln ungelöst bleibt, setzt unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln die der Formel entsprechende Menge Aldehydlsg. zu und läßt in der Kälte kristallisieren; farblose, glänzende, an beiden Enden spiefsig zulaufende Prismen, zeigen starke Doppelbrechung, explodieren schon beim Schütteln unter der Fl. mit größter Heftigkeit, weshalb sie nur vorsichtig mittels eines weichen Pinsels herausgenommen werden dürfen; explodiert beim Mischen mit pulverigem Kupferoxyd; mit NaOH wird Hg abgeschieden, mit NaOH u. KCN erwärmt, tritt Geruch nach Aldehydharz auf; mit 2%iger HCl entstehen Chlorsäure und ein Chlorquecksilberaldehyd. Explosiv, aber weniger gefährlich ist der *Chloratotrimerkuraldehyd*, $\text{ClO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{Hg}_2\text{O}) : \text{C} \cdot \text{CHO}$, entstehend durch Einleiten von reinem Acetylen in wss. Quecksilberchloratlg. oder in eine Lsg. von Merkurinitrat mit NaClO_3 . Geht mit 30%iger HCl in Trichlormerkuraldehyd über. Der große Energieunterschied zwischen diesen Chlorato- u. den Nitratoverbb. (HOFMANN, Ber. Dtsch.

chem. Ges. 31. 2212. 2783; C. 98. II. 812; 99. I. 19) ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Chloratverb. um 24,9 Kal. mehr Energie liefern. — Leitet man in eine wss. Quecksilberperchloratlg. Acetylen, so erhält man ein weißes Pulver, das trocken weniger empfindlich gegen Stofs und Reibung ist als das Chlorat, beim Berühren mit einer Flamme sich aber ebenso heftig zers. — Auch Phenol und Anilin bilden in wss. Quecksilberchlorat- und -perchloratlgg. schwammige Ndd.

Eine verd. Quecksilberchlorat- u. -perchloratlg. gibt (bearbeitet mit O. Burger) mit überschüssigem *Pyridin* (1 Vol. + 5 Vol. W.) ein *Quecksilberchlorat*, $Hg(ClO_3)_2 \cdot (C_5H_5N)_2$, farblose, doppelbrechende Nadeln, zwl. in W., verpufft beim Reiben oder Erhitzen, und ein *Quecksilberperchlorat*, $Hg(ClO_4)_2(C_5H_5N)_2$, Spielfe, mälsig l. in W., wenig empfindlich gegen Stofs und Reibung, stark empfindlich gegen eine Flamme; beide Verb. sind Anlagerungsprod. des Pyridins, zerfallen mit NaOH in HgO , mit NH_3 in den weißen Präzipitat.

In Gemeinschaft mit **Arnoldi** erhielt Vf. aus dem Quecksilberkaliumnitrit, $[Hg(NO_2)_2K_2 + H_2O]$, und Acetylen eine vielleicht nicht einheitliche rotgelbe Verb. $C_4Hg_3H_6O_6N_2$, die mit 20%ig. HCl Blausäure und Aldehyd entwickelt. Leitet man in eine Lsg. von $Hg(NO_2)_2$ mit überschüssigem KNO_3 in viel eiskaltem W., das 1% freie HNO_3 enthält, Acetylen und filtriert die erste Fällung, so scheidet sich aus dem Filtrat bei längerem Einleiten von Acetylen *Nitritodimerkuraldehyd* aus, $NO_2Hg(Hg) : C \cdot COH$, hellgelbes Pulver, verpufft trocken beim Reiben u. schwachem Erhitzen ziemlich heftig, zeigt Aldehydnatur und die Rkk. der salpetrigen Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1999—2005. 20/5. [6/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

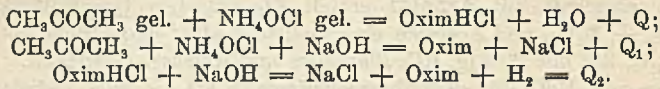
BLOCH.

Carl Thomae, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. I. Allgemeines und Darstellungsmethoden.* Unter den ohne Kondensationsmittel entstehenden Einwirkungsprod. zwischen Ketonen u. NH_3 nehmen die von W. HEINTZ aufgefundenen Basen eine vereinzelte Stellung ein. Schon das nächst höhere Homologe des Acetons, das Methyläthylketon, gibt bei der Einw. von NH_3 keine HEINTZsche Base mehr, vielmehr entstehen die übrigen Ketonammoniakverbindungen durch Wasserabspaltung zwischen Ketonsauerstoff und 2 Ammoniakwasserstoffatomen, die entweder einem oder zwei Ammoniakkomplexen angehören. Zur Darst. der neuen Ketonammoniakverbindungen wird das Keton in der 2—3fachen Menge absol. A. gel., die Lsg. mit trockenem NH_3 -Gas gesättigt und entweder mindestens 3 Wochen unter bisweiligem Nachsättigen mit NH_3 bei Seite gesetzt oder 3 Tage im Rohr auf 150—180° erhitzt. Man läßt schließlich die Lsg. in flachen Gefäßen an der Luft eindunsten u. behandelt den ammoniakfreien Rückstand wie folgt. Bei Ketonen vom Kp. bis 100° oder etwas darüber bringt man das Ketonammoniak einige Zeit in einen vor Licht geschützten Exsikkator. In anderen Fällen nimmt man den ammoniakfreien Rückstand in Ä. auf, versetzt die Fl. in einem Scheidetrichter mit Eisstückchen, schüttelt mit so viel eiskalter verd. HCl (oder einer anderen S.) aus, bis die wss. Schicht saure Rk. zeigt, trennt die Fl. u. versucht, ob aus der äth. Lsg. durch Reiben der Gefäßwandung das betreffende Salz des Ketonammoniaks zum Auskristallisieren zu bringen ist. Die zugehörigen freien Basen erhält man dann durch Suspendieren der Salze in viel A. und Schütteln der Fl. mit festem Alkali. In anderen Fällen endlich löst man den ammoniakfreien Rückstand in Ä., kühlt die Lsg. in einer Kältemischung ab u. versetzt sie mit einer eiskalten äth. Lsg. einer S., worauf das entsprechende Salz des Ketonammoniaks ausfällt. — Unterss. über derartige Ketonammoniakverbindungen sind im Gange. (Arch. der Pharm. 243. 291—94. 5/6. Gießen.) DÜSTERBEHN.

Carl Thomae, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. II. Methyläthylketonammoniak.* Das Methyläthylketonammoniak, $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C : N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) : N : C(CH_3)(C_2H_5)$, wurde durch 3—4 Wochen langes Stehenlassen der mit NH_3 ge-

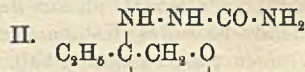
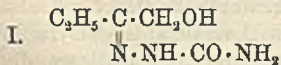
sättigten absol.-alkoh. Methyläthylketonlsg. und Aufbewahren des ammoniakfreien Rückstandes im Exsikkator dargestellt. Farbloses, an der Luft u. am Licht sich gelbfärbendes, basisches Öl, l. in viel W.; Ausbeute ca. 75% nach 9 Monate langem Stehen der Reaktionsfl. Durch Versetzen der äth. Lsg. der Base mit salzsäure-, oxalsäure-, bezw. pikrisäurehaltigem Ä. gewann Vf. das Chlorid, weißer, stark hygroskopischer Nd., das Oxalat, dickes, nach einiger Zeit erstarrendes Öl, und das Pikrat des Methyläthylketonammoniak, allmählich erstarrendes, beim Umlösen aus Ä. sich in Keton u. Ammonipikrat zers. Öl. (Arch. der Pharm. 243. 294—96. 5/6. Gieslen.) DÜSTERBEHN.

Philippe Landrieu, *Gleichgewicht zwischen Aceton und Hydroxylaminchlorhydrat*. Die Gleichgewichtsbestimmung wurde kalorimetrisch ausgeführt, indem die Wärmetönungen folgender Rkk. bestimmt wurden:



Bedeutet x den Molenbruchteil, welcher in der Rk. 1 bis zur Erreichung des Gleichgewichts umgesetzt wird, so muß $x = \frac{Q_1 - Q}{Q_1 - Q_2}$ sein. Die Verss. mit Verdünnungen von 4—24 Litern auf 1 Mol. Aceton ergaben gute Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes $\frac{x}{(1-x)^2 n} = K$, wenn n die Normalität der Lsg. bedeutet. Der Zahlenwert von K ist etwa gleich 50. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1392—93. [22/5.*]) SACKUR.

André Kling, *Propionylcarbinol und Derivate*. Das beste Verf. zur Darst. des Propionylcarbinols ist die Verseifung des Formiat (s. u.) durch 8—10stdg. Erhitzen mit trockenem Methylalkohol auf 100°. Fl., $K_{p_{90}}$ 79—80°, $K_{p_{700}}$ 153—154°. D^{16} . 1,0365, $n_D^{14.5} = 1,4315$, ll. in W., Ä. u. Ä. Reduziert FEHLING'sche Lsg., u. zwar überführt 1 g dieses Carbinols 1,36 g Cu in die Oxydulform, desgl. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in sd. wss. Lsg. unter B. von Oxybuttersäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$. Verbindet sich mit Hydroxylamin (Oxim, F. 60—61°) u. Natriumbisulfid, nicht aber mit Methylalkohol. Liefert bei der Reduktion mittels Na- oder Al-Amalgam in wss. Lsg. ein Gemisch von Butanon, Butanol-2 und Butandiol-1,2. Wird Propionylcarbonol in wss. Lsg. mit Semicarbazid erhitzt, so entsteht ein *Semicarbazon*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, vom F. 66°, ll. in W., während in absol.-alkoh. Lsg. ein *Semicarbazon*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, vom F. 135—136°, wl. in W., gebildet wird. Durch Umkristallisieren aus W., bezw. Ä. sind die beiden Semicarbazone nicht ineinander überführbar; wahrscheinlich kommt der Verb. vom F. 135—136° die Formel I., derjenigen vom F. 66° die Formel II. zu. — *Propionyl-*



carbinolformiat, durch Erhitzen von trockenem Kaliumformiat mit dem Chlorketon, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; K_p 176—178°, D^{17} . 1,0946, $n_D^{17} = 1,4245$; *Semicarbazon*, F. 115°, wird durch sd. W. verseift.

Das Propionylcarbinol besitzt, wie aus seinem ganzen Verhalten hervorgeht, in wss. Lsg. die Formel $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$. Diese Pseudosäure ist weniger energisch, als die dem Acetol entsprechende, da sie sich mit Methylalkohol nicht verbindet, sie ist aber beständiger, wie die letztere, was aus ihrem Verhalten gegen Semicarbazid hervorgeht. Das wasserfreie Propionylcarbinol scheint ein Gemisch

der beiden tautomeren Formen vorzustellen, während die Ester nur in der Ketonform existieren. Die beiden letzteren Folgerungen ergeben sich aus den Bestst. des molekularen Brechungsindex. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1345—47. [15/5.*])

DÜSTERBEHN.

André Kling, *Über das Methylacetylcarbinol*. Dargestellt wurde das Methylacetylcarbinol oder Methylacetol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, nach den Angaben von VLADESCO durch Verseifen des Ketons $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ mittels alkoh. Kalilauge. Zur Reinigung wurde das Prod. in Ggw. von Zn polymerisiert, die Kristallmasse mit Ä. gewaschen und durch Dest. wieder zerlegt. Das Methylacetol entsteht ferner aus *Butandiol-2,3* unter dem Einfluß des Sorbosebakteriums oder des *Mycoderma aceti* in 3—5%ig. Hefewasserlsg. Diese Oxydation erfolgt auf Kosten des l-Butandiols; als Rückstand bleibt die d-Modifikation zurück. Das Methylacetol ist eine angenehm riechende Fl., Kp. 144—145°, D^{15} 1,0108, $n_D^{15} = 1,4149$. Reagiert in Übereinstimmung mit den Angaben von v. PECHMANN u. VLADESCO mit Phenylhydrazin, reduziert FEHLINGSche Lsg. unter ausschließlicher B. von Essigsäure, bildet mit Semicarbazid augenblicklich ein n., in W. wl. Semicarbazon vom F. 184 bis 185° und mit Natriumbisulfit eine kristallinische Verb. von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, l. in W., unl. in Ä. Die Reduktion des Methylacetols mittels Na- oder Al-Amalgams führt zu einem Gemisch von Butanon, Butanol-2 u. Butandiol-2,3. Das Methylacetol existiert also in wss. Lsg., wie das Acetol und Propionylcarbinol in einer Oxydform, die hier die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ besitzt, während es in wasserfreiem Zustande, wie aus den Bestst. des molekularen Brechungsindex gefolgert werden kann, aus einem Gemisch der beiden tautomeren Formen besteht. Die Ggw. der Oxydform im wasserfreien Methylacetol könnte vielleicht eine Erklärung dafür liefern, weshalb das Methylacetol für sich in ein Dimeres vom F. 127—128°, in Gw. von Zn aber in ein solches vom F. 90° übergeht. Das Methylacetol verbindet sich in der Siedehitze nicht mit Methylalkohol. — In einer RAULINSchen Nährlsg., in welcher der Zucker durch Methylacetol ersetzt worden ist, wird letzteres durch *Penicillium glaucum* angegriffen, u. zwar wird zuerst die l- u. darauf die d-Modifikation verbrannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1456—58. [25/5.*])

DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck u. Chauvenet, *Über die erzwungene Pyrogenation der Amidverbindungen*. Wie die organischen SS. (vgl. OECHSNER DE CONINCK und RAYNAUD, *Revue générale de Chimie pure et appl.* 8. 61; C. 1905. I. 671), haben Vf. auch Amide in Glycerin allmählich erhitzt. *Formamid*, in k. Glycerin l., entwickelt beim allmählichen Erwärmen NH_3 und dann CO (Vorlesungsvers.). *Acetamid*, ll. in Glycerin, entwickelt beim gelinden Erwärmen reichlich NH_3 ohne CO oder CO_2 , indem die dabei entstehende Essigsäure das Glycerin zum Teil esterifiziert. Bei längerem Kochen der Glycerinlsg. bildet sich etwas Methylcyanid. *Succinamid* liefert in der Wärme reichlich NH_3 , *Succinimid* NH_3 und Akrolein, *Asparagin* NH_3 , wohl unter gleichzeitiger B. von Asparthsäure; *Glykokoll* gibt bei längerem, lebhaftem Kochen in Glycerin NH_3 und dann CO_2 , *Sarkosin* unter denselben Bedingungen Methylamin und CO_2 , *Oxamid* zuerst NH_3 , dann CO + CO_2 (Vorlesungsvers.), *Benzamid* bei niederer Temperatur NH_3 , dann deutlichen Geruch nach Benzonitril. Beim Kochen wird die o-Aminobenzoesäure in CO_2 und Anilin zers., die Isomeren, besonders die p-Säure, bleiben unverändert. *Phthalimid* liefert bei wenig erhöhter Temperatur ziemlich reichlich NH_3 , indem ein Teil des Imids in schönen Nadeln sublimiert; *Harnstoff*, ll. in w. Glycerin, zers. sich in NH_3 und CO_2 , *Methylharnstoff* in NH_3 u. CH_3NH_2 , sodann CO_2 , *Phenylharnstoff*, in w. Glycerin allmählich l., in NH_3 und Anilin, *Benzylharnstoff*, zll. in w. Glycerin, in

NH₃ und etwas Dibenzylharnstoff; *Diphenylharnstoff*, nur sehr allmählich l. in w. Glycerin, wird unverändert von den Glycerindämpfen fortgerissen; *Harnsäure* wird beim Kochen in CO₂ und NH₃ zers., *Cyansäure* verhält sich ebenso (Vorlesungsverf.), *Sulfoharnstoff*, II. in w. Glycerin, entwickelt NH₃ und außerdem Schwefelammonium, Cyan- und Rhodanammonium, sowie etwas Persulfofocycyansäure; *Phenylsulfoharnstoff*, II. in w. Glycerin, ergibt NH₃, Ammoniumsulfat u. -rhodanat neben Anilin. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 168—69. 29/4. Montpellier. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Breslau.

K. W. Charitschkow, *Untersuchungen aus dem Gebiete der Fettkörper*. (Vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 106; C. 1905. I. 1589.) I. Eine neue Methode der Trennung von gesättigten Fettsäuren. Wie bei der Naphta in amylalkoh. Lsg. (Seifensiederzeitung 31. 495), hat Vf. die Fettsäuren in Acetonlsg. durch 50%ig. A. fraktioniert gefällt und bei einem Gemisch von *Palmitin-* u. *Stearinsäure*, sowie auch bei Stearinlichter, die von Ölsäure befreit worden, durchaus befriedigende Resultate erhalten. — II. Allgemeine Grundlagen zur Auswahl des Lösungsmittels für die fraktionierte Fällung gesättigter Fettsäuren und anderer organischer Gemische. Vf. präzisiert diese Grundlagen folgendermaßen: Zum Gelingen des Vers. der fraktionierten Fällung einer Substanz muß die in der Lsg. nach dem Zusatze einer gleichen Menge des Fällungsmittels zurückbleibende Menge Substanz minimal sein. Bei Ausführung dieser Bedingungen, d. h. wenn die Menge des Fällungsmittels vermindert wird, kann man den gel. Körper in mehrere Fraktionen teilen. — Bezüglich der Entw. dieser theoretischen Grundlagen und der vom Vf. bestimmten annähernden Löslichkeitszahlen Stearin- u. Palmitinsäure in Aceton und A. sei auf das Original verwiesen. (Russ. Führer durch die Fettindustrie 1904; Seifensiederzeitung 32. 322. 26/4. 342. 3/5. 361—62. 10/5. 402. 24/5. u. 418. 31/5.)
ROTH-Breslau.

Hans Schäfer und B. Abegg, *Elektroaffinität des Oxalations*. Die beiden Methoden zur Beurteilung der Elektroaffinität, Studium der Löslichkeit u. Komplexbildungstendenz, werden systematisch auf das Oxalation angewendet. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 39. 366; C. 1904. II. 2.) I. Teil. Qualitative Übersicht über Löslichkeits-Komplexbildungsverhältnisse der Oxalate. Das Oxalation bildet mit der Mehrzahl der Schwermetalle komplexe Anionen; das zeigt sich in der Doppelsalzbildung und in der Löslichkeitserhöhung in einer Oxalatlsg. Entsprechend geben zwei Wege Auskunft. BaC₂O₄ ist swl. 1. Schüttelt man es mit einer Metallsalzlsg., und kann man im Filtrat Ba⁺⁺ (mit SO₄⁼⁼) nachweisen, so folgt, daß das betreffende Metall Oxalatkomplex gebildet hat (Ba-Probe). 2. Wird aus der Lsg. eines Oxalatsalzes durch Ba⁺⁺ kein Nd. erzeugt, so ist das ein Zeichen, daß Oxalat nur als Komplexion vorhanden ist (Oxal-Probe). Die S. ist für sich als komplexe Verb. aufzufassen, da sie in H⁺ und HC₂O₄⁻ zuerst dissociiert. Die Vf. zeigen an einer großen Zahl von Verbb. mit Schwermetallen, daß die Zahl und Stabilität der Oxalate groß ist, und das Oxalation nur geringe Elektroaffinität hat. Fast alle Schwermetalloxalate sind swl. in W. Die geringe Haftintensität der Metalle der höheren Valenzstufen äußert sich durch den Umstand, daß ihre Oxalatsalze die Neutralteile der beständigsten Komplexe bilden. Die große Löslichkeit von z. B. Ferrioxalat ist auf die Löslichkeit des betreffenden Komplexes zurückzuführen.

II. Teil. Kupferoxalkomplex. Das *Kaliumkupferdoppelsalz* ist swl. und kann deshalb als Reagens auf K⁺ dienen. Läßt man eine w. Lsg. dieses Salzes erkalten, so scheiden sich zuerst lange, dunkelblaue Nadeln aus neben wenig kleinen Kristallen. Nach zwei Tagen ist nur noch die letztere Form, aus ersterer um-

gewandelt, vorhanden. Die Umwandlung der Nadeln scheint monotrop zu sein. Ihre Zus. entspricht der Formel $K_2Cu(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ und die der beständigen Kristalle der Formel $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$. Die Alkalikupferoxalate befinden sich im Zustande des Umwandlungsintervalls, indem sie mit W. Kupferoxalat abscheiden. Verss., die Grenzen des Intervalls festzustellen, ergaben das Resultat, daß es sich über ein sehr großes Temperaturgebiet erstreckt. Nach mehreren Rkk., Gefrierpunktmessungen in einer Ammoniumoxalatlsg. und auf Grund von Messungen der Potentiale von Konzentrationsketten nach BODLÄNDER ist die Formel $Cu(C_2O_4)_2''$ für den Komplex als ausreichend sicher anzusehen.

III. Teil. Silberoxalat bildet nicht merklich Komplexionen, ist daher als Depolarisator zur Herst. von Elektroden zweiter Art, die für Oxalationen umkehrbar sind, brauchbar. Das Löslichkeitsprod. des Ag-Oxalats, $[Ag']^2[C_2O_4]''$, im Mittel $1,03 \cdot 10^{-11}$, d. h. eine rein wss. Lsg. enthält im Liter $2,74 \cdot 10^{-4}$ Mol. Ag gel. Die Löslichkeit liegt der des bisher unsicher bestimmten vom Silberchromat nahe, so daß beide Größen durch ein chemisches Gleichgewicht gegeneinander festgelegt werden können. Weißes Oxalat läßt sich durch Vermehrung der Chromationen nach und nach in braunes Ag-Chromat überführen. Es lassen sich aber CrO_4'' -Konzentrationen herstellen, in denen beide Bodenkörper nebeneinander bestehen. Bei dem Verhältnis $C_2O_4'' : CrO_4'' = 3,5$ lösen sich $1,74 \cdot 10^{-4}$ g.-Äquivalente Ag im Liter, und das Löslichkeitsprod. von Ag_2CrO_4 ist $2,64 \cdot 10^{-12}$. In einer Tabelle des Originals ist die Löslichkeit dieses Salzes mit der anderer swl. Ag-Salze und in einer zweiten mit der anderer swl. Oxalate zusammengestellt.

Die Vf. haben nun weiter versucht, Aufschlüsse über die Dissociationsvorgänge in der Oxalsäure und deren sauren Salzen zu erhalten, und dazu folgende Konstanten ermittelt:

$$k_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4']}{[H_2C_2O_4]} = \text{ca. } 1,10^{-1}; \quad k_2 = \frac{[H^+][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']} = \text{ca. } 1,10^{-4};$$

$$k_3 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4'']}{[H_2C_2O_4]} = \text{ca. } 1,10^{-5}; \quad k_4 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C_2O_4'']}{[HC_2O_4']} [H_2C_2O_4] = \text{ca. } 10^{-3}.$$

Vgl. die Berechnungen im Original. Die Vf. kommen zu dem Schlusse, daß freie Oxalsäure, zu einem neutralen Oxalat hinzugefügt, fast quantitativ unter B. von Bioxalationen addiert wird nach $C_2O_4'' + H_2C_2O_4 = 2HC_2O_4'$ und mehr S. als den Oxalationen äquivalent in verd. Lsgg. fast völlig H^- u. Bioxalationen bildet.

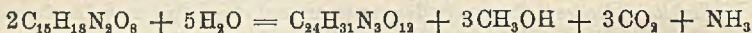
IV. Teil. Eisenoxalatkomplexe. Zunächst wurde die Löslichkeitserhöhung des *Ferrooxalats* durch Kaliumoxalatlsgg. verschiedener Konzentrationen untersucht, um die Formel und Beständigkeit des Ferrooxalkomplexes festzustellen. Nach den Verss. ist die Formel des komplexen Anions $Fe(C_2O_4)_3''$. Das K-Ferrooxalat befindet sich ebenfalls im Umwandlungsintervall. Der Mindestwert für die Bildungskonstante des Ferrooxalatkomplexes aus Neutralteil und Einzelion ist $0,7 \cdot 10^{-8}$. — Mit einer Lsg., welche Oxalsäure und Eisen im Verhältnis der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3$ enthielt, wurden Überführungsverss. gemacht. Aus diesen, sowie aus Leitfähigkeitsmessungen geht die B. eines komplexen Ferrioxalions hervor. Lsgg. mit einem Gehalt nahezu entsprechend der Zus. der *Ferrioxalsäure*, $H_3Fe(C_2O_4)_3$, lag im Gebiete der größten Leitfähigkeit. Das Ferrioxalat ist ziemlich stark dissociiert, jedenfalls binär in Fe''' und $Fe(C_2O_4)_3'''$ -Ionen. Die Verb. $Fe_2(C_2O_4)_3$ ist als *Ferri-Ferrioxalat* zu betrachten. (Z. f. anorg. Ch. 45. 293—323. 5/6. [7/5.] Breslau. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

Henry John Horstman Fenton, *Weitere Untersuchungen über Dihydroxymaleinsäure*. Im Anschluß an zahlreiche frühere Unters. (J. Chem. Soc. London 81. 426; C. 1902. I. 978 u. a.) untersucht Vf. jetzt die Kondensation der S. mit NH_3 u. das Ver-

halten der S. und ihrer Ester gegen verschiedene Hydrazine. Ebenso wurde weiter untersucht die B. von Glykolaldehyd und von Mesoxalsemialdehyd und die Eigenschaften des letzteren. (Proceedings Chem. Soc. 21. 168. 30/5.) POSNER.

Ch. Schmitt, *Neue Darstellungsweise der Mesoxalsäureester. Ihre Kondensation mit den Cyanessigestern.* Die Mesoxalsäureester lassen sich in einer Ausbeute von 65% durch 2—3 tägiges Einleiten von nitrosen Dämpfen in die korrespondierenden Malonester in Ggw. v. Essigsäureanhydrid u. Ä. nach dem Verf. von BOUVEAULT u. WAHL (C. r. de l'Acad. des sciences 138. 1221; C. 1904. II. 27) gewinnen. Die nitrosen Dämpfe bereitet man durch Zers. von saurem Nitrosylsulfat mit W., welches wiederum durch Einw. stark gekühlter konz. H_2SO_4 auf bei 120° getrocknetes $NaNO_2$ dargestellt wird. Auf 200 g Malonester sind 900 g $NaNO_2$ u. 3000 g H_2SO_4 notwendig. — *Tricarboxäthyl-1,1,2-cyan-2-äthyl*, $(C_2H_5COO)_2C:C(CN).COOC_2H_5$, durch 15 tägige Einw. von 12 g Cyanessigestern auf 17 g Mesoxalsäureäthylester in Ggw. von 15 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur, F. $25-26^\circ$. — *Tetracarboxäthyl-2,2-methyl-1,3-dicyan-1,3-propan*, $(C_2H_5COO)_2C(CH_3)C(CN)COOC_2H_5$, durch 21 tägige Einw. von 32 g Cyanessigsäuremethylster auf 26 g Mesoxalsäureäthylester in Ggw. von 15 Tropfen Piperidin, Kristalle aus sd. A., F. 103° , wl. in Ä. u. k. A. Leitet man HCl in die alkoh. Lsg. dieses Körpers, so erhält man, wahrscheinlich gemäfs der Gleichung:



die Verb. $C_{24}H_{31}O_{12}N_3$ vom F. 99° . NH_3 liefert eine komplexe Verb. von F. 105 bis 106° u. der Zus. $C_{22}H_{25}O_{11}N_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1400—1. [22/5*].)

DÜSTERBEHN.

A. Haller u. F. March, *Kondensation des Glykolbromacetins mit den Acetessig- und Acetonidicarbonsäureestern.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 618—23. 20/5. — C. 1904. II. 586.)

DÜSTERBEHN.

H. Schade, *Über die katalytische Beeinflussung der Zuckerverbrennung.* Wird Zucker in die Flamme einer kleinen Spiritusflamme gehalten, so schm. er sehr bald im Bereich der Erhitzung, brennt aber nicht. Taucht man Zucker aber in Ferrocarbonatpulver ein, so dafs davon eine kleine Menge am Zucker haften bleibt, so entzündet er sich leicht u. brennt alsdann mit intensiver Flammerscheinung weiter, solange als noch ein Teilchen des Salzes mit ihm in Kontakt bleibt. Wie Ferrocarbonat verhalten sich auch andere Eisenoxydulsalze und auch Ferrisalze, nur wirken sie schwächer, als das Carbonat. Den Manganverb., mit Ausnahme des Carbonats, fehlt die erwähnte Fähigkeit. Es scheint hier eine spezifische, die Zuckerverbrennung steigernde Kraft einzelner Salze vorzuliegen, spezifisch insofern, als sie an eine bestimmte Substanz gebunden ist u. eine für diese Substanz charakteristische Intensität besitzt. Die Form dieser Kontaktkörper hat sich ohne erheblichen Einfluß gezeigt. Wirksame Kontaktstoffe waren noch Kupfersulfat, -acetat, Uran-, Cernitrat, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, Seignettesalz, NH_4Cl , $NaHCO_3$, Einbringen von Cu, Zn, Al in die geschmolzene M., Fe_2O_3 (aber nicht Fe selbst), Indigo und noch andere. Auch Alkalien, vor allem Soda, sind solche Kontaktstoffe, ebenso NaCl, wenn es in den schmelzenden Zucker eingebracht wird. Das Resultat der weiteren Unterss. drücken folgende Sätze aus. In der Verbrennungsprobe des Zuckers ist eine sehr empfindliche Versuchsanordnung zur Prüfung von Kontaktbeeinflussung gefunden. Mit Hilfe dieser Prüfungsmethode hat sich ergeben, dafs der Oxydationskoeffizient des *Rohr- und Traubenzuckers* eine leicht variable Gröfse darstellt und namentlich durch Kontaktbeeinflussung sehr erhöht werden kann. Diese erhöhte Oxydierbarkeit des Zuckers findet sich sowohl in der Trockne als auch in wss. Lsg.,

sie tritt namentlich bei höherer Temp. in die Erscheinung, ist jedoch am Traubenzucker noch bei 37° in ausgesprochener Weise vorhanden. Die sogen. „Zuckerreagenzien“ beruhen auf der unbewußten Anwendung dieser Kontaktbeeinflussung und sind als typische Beispiele für die Erhöhung der Oxydierbarkeit des Zuckers zu betrachten. (Münch med. Wchschr. 52. 1088—92. 6/6. Kgl. dermatol. Univ.-Klin. Kiel.)

PROSKAUER.

J. Wolff u. A. Fernbach, *Über einige Umstände, welche den physikalischen Zustand der Stärke beeinflussen*. Nachdem die Vff. die Rolle, welche der Verflüssigungsgrad der Stärke bei den Koagulierungs- u. Verzuckerungserscheinungen spielt, erkannt hatten (vgl. C. r. de l'Acad. d. sciences 139. 1217; 140. 1067; C. 1905. I. 356. 1413), studierten sie einige Umstände, welche den Verflüssigungszustand beeinflussen, und konstatierten, daß derselbe von ganz geringen Veränderungen in der Natur u. Rk. der die Stärke begleitenden Substanzen abhängig ist. Wird z. B. die saure Rk. des Stärkekleisters durch Verwendung von gewöhnlichem, kalkhaltigem W. an Stelle von dest. W. oder durch Zusatz von CaCO₃ abgestumpft, so nimmt die Viskosität des Kleisters zu. Behandelt man dagegen die Stärke in der Kälte 15—30 Minuten mit 1%₀₀ig. HCl u. sodann mit dest. W., so tritt das Gegenteil ein. Unterwirft man die rohe Stärke der erwähnten Behandlung mit S. u. dest. W. u. trocknet sie dann bei 30°, so verwandelt sie sich bei 100—110° in 1½ Stunden, bei 46° in 6—8 Tagen und sehr langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur in *lösliche Stärke*, ohne daß der mkr. Bau dieser Stärkekörner sich ändert. Bei 46° bildet sich hierbei weder reduzierender Zucker, noch Dextrin, u. bei 100° entstehen nur unwägbare Spuren hiervon, wodurch ein neues Verf. zur Darst. von l. Stärke gegeben ist. Vielleicht vollziehen sich in der Natur analoge Umwandlungen, welche den beträchtlichen Unterschied im physikalischen Zustande der verschiedenen natürlichen Stärkearten teilweise erklären würden. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1403—6. [22/5.*])

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne u. Eug. Roux, *Über die Konstitution, Verzuckerung und Rückbildung des Stärkekleisters*. Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten über diesen Gegenstand kommen Vff. auf Grund experimenteller Verss. u. theoretischer Erwägungen zu nachstehenden Schlusfolgerungen.

1. Die natürliche Stärke ist ein Gemisch von zwei vollständig verschiedenen Substanzen. Der Hauptbestandteil, welcher bei 100° teilweise, in überhitztem W. völlig l. ist, ohne jemals Kleister zu bilden, ist identisch mit der bereits unter dem Namen „Amylozellulose“ bekannten Substanz. In gel. Zustande wird die Amylozellulose durch Jod gebläut u. durch Malz bei niedriger Temperatur vollständig in Maltose verwandelt; in festem Zustande wird sie durch die beiden Reagenzien nicht verändert. Der zweite Bestandteil der natürlichen Stärke ist ein schleimiger Körper, den Vff. „Amylopektin“ zu nennen vorschlagen; er wird durch Jod selbst in fl. Zustande nicht gefärbt u. löst sich im Malzauszug, ohne einen reduzierenden Zucker zu liefern. Die Ggw. des Amylopektins in der natürlichen Stärke ermöglicht es dieser, unter dem Einfluß von sd. W. oder Alkalien eine Gallerte zu bilden. Die künstliche Stärke unterscheidet sich von der natürlichen nur durch die Abwesenheit des Amylopektins.

2. Die Amylozellulose kann innerhalb gewisser Temperaturgrenzen u. in Ggw. eines Überschusses von W. unverändert in fester u. fl. Form bestehen bleiben. Man gelangt von dem einen zum anderen Zustand, indem man das feste Prod. mit W. unter Druck erhitzt oder seine konz. Lsgg. abkühlt; in der letzteren Zustandsänderung besteht die Rückbildung.

3. Das Amylopektin ist im Stande, die Rückb. der Amylozellulose sowohl im

natürlichen Stärkekorn, wie auch im Stärkekleister zu verzögern. Umgekehrt begünstigt alles, was die Lsg. des Amylopektins anstrebt, die Rückbildung, d. h. die Fällung der Amylozellulose.

4. Die Wrkg. der verflüssigenden Diastasen auf den Stärkekleister erstreckt sich nur auf den einen Bestandteil, das Amylopektin; sie muß daher scharf von der Wrkg. der verzuckernden Diastasen unterschieden werden, von welcher nur die Amylozellulose betroffen wird. (C. r. de l'Acad. d. sciences 140. 1303—8. [15/5.*])

DÜSTERBEHN.

Guido Pellizzari und Carlo Cantoni, *Einwirkung von Bromcyan auf das Hydrazin*. (Vgl. PELLIZZARI u. TIVOLI, Gaz. chim. ital. 22. I. 226, sowie PELLIZZARI u. CUNEO, Gaz. chim. ital. 24. I. 450, sowie Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 283; C. 1905. I. 516.) Bei Einw. von 1 Mol. Chlor- oder Bromcyan auf 2 Mol. Hydrazin in wss. Lsg. entsteht als Hauptprod. das Chlor- oder Bromhydrat des *Diaminoguanidins*, $\text{NH}:\text{C}(\text{NHNH}_2)_2$, neben etwas *Diimidohexahydrotetrazin* oder *Guanazin*. Letzteres entsteht als Hauptprod. bei der Rk. äquimolekularer Mengen Bromcyan und Hydrazin, sowie auch bei Einw. von Bromcyan auf Diaminoguanidinbromhydrat. In seiner Konstitution $\text{NH}:\text{C}\left\langle\begin{array}{c} \text{NHNH} \\ \text{NHNH} \end{array}\right\rangle\text{C}:\text{NH}$ entspricht es völlig dem von CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] 52. 454; C. 96. I. 204), sowie von PURGOTTI und Mitarbeitern beschriebenen Urazin und Thiourazin (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. 415; C. 97. II. 264; Gaz. chim. ital. 31. II. 550; C. 1902. I. 480). Bezüglich des vermutlichen Verlaufs der einzelnen Rkk. und der B. etwaiger Zwischenprodd. muß auf das Original verwiesen werden.

Experimenteller Teil. *Diaminoguanidin*. B. In Form des Bromhydrats, $\text{CN}_5\text{H}_7\cdot\text{HBr}$, aus einer zum Kochen erhitzten 10%ig. Hydrazinlsg. (150 ccm), aus Hydrazinsulfatlsg. durch Baryt bereitet, mittels Bromcyan (21 g), neben etwas *Guanazinbromhydrat* und einer *Verb.*, F. 230°, welch' letztere nicht entsteht, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei 0° arbeitet. Aus A. farblose, durchscheinende Blättchen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen opak werden, F. 167° unter Zers. Chlorhydrat, $\text{CH}_7\text{N}_5\text{HCl}$, entsteht in analoger Rk. bei Einw. von Chlorcyan auf Hydrazinlsg. neben der *Verb.*, F. 230°, und anscheinend etwas *Guanazinchlorhydrat*, F. 258°. Aus A. kleine, weiße Kristalle, F. 185° unter Zers., ll. in W., l. in A., die ebenfalls beim Erhitzen, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur opak werden. Pt-Salz, $(\text{CN}_5\text{H}_7\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, aus den alkoh. Lsgg. der Komponenten. Helle Kristalle, F. 172—173°. Die Salze des Diaminoguanidins reduzieren energisch auch in der Kälte FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Silbernitrat; die freie Base liefs sich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht isolieren. *Pikrat des Diaminoguanidins*, $\text{CN}_5\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. B. aus einer konz. wss. Lsg. des Brom- oder Chlorhydrats der Base mit gesättigter Pikrinsäurelsg. Aus w. W. dünne Nadeln, F. 191° unter Zers., l. in W., ll. in A. — *Dibenzylidendiaminoguanidin*, $\text{NH}:\text{C}(\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$. B. aus dem entsprechenden Chlor- oder Bromhydrat durch Kochen in wss. Suspension mit Natriumcarbonat. Aus Bzl. gelbe Kriställchen, F. 180°, unl. in W., ll. in A., weniger l. in Bzl. Bromhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{HBr}$. B. Zu der mit einigen Tropfen HBr angesäuerten wss. Lsg. des Diaminoguanidinbromhydrats fügt man tropfenweise unter Schütteln Benzaldehyd. Aus sd. W. oder A. nadelförmige Kriställchen, F. 243°, am Licht sich gelbrot färbend. Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{HCl}$. Wie das entsprechende Bromhydrat aus dem Chlorhydrat des Diaminoguanidins durch Benzaldehyd. Aus sd. W. dünne Nadelchen, F. 230°, swl. in W., ll. in A., unl. in Ä. und Bzl., am Licht sich gelbrot färbend. — *p-Diimidohexahydrotetrazin (Guanazin)*. B. In Form des Bromhydrats, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_6\text{HBr}$, a) bei Zusatz von 150 ccm einer 10%ig. Hydrazinlsg. zu 50 g Bromcyan in 50 ccm W. unter Kühlung u. b) umständlicher auch aus dem Brom-

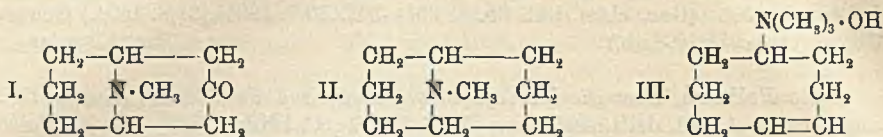
hydrat des Diaminoguanidins, das als Zwischenprod. bei der B. nach a) anzunehmen ist, durch Bromcyan. Aus sd. W. harte, weisse MM., F. 267° unter Zers., ll. in h., l. in k. W., wl. in A., unl. in Bzl. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. AgNO₃ erst in der Wärme. — *Pikrat des Guanazins*, C₂H₈N₆C₂H₃(NO₂)₃OH. Aus der wss. Lsg. des Bromhydrats durch Pikrinsäure. Aus W. gelbe, lange, glänzende Nadeln, F. 276°. (Gaz. chim. ital. 35. I. 291—302. 30/5. 1905. [31/8. 1904.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Breslau.

Italo Bellucci, *Über die Sulfoeyanverbindungen von Palladium*. (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 386; C. 1905. I. 359). Ein Vergleich der Leitfähigkeit der Salze Pd(Cl₄)K₂, Pd(Br₄)K₂, Pd(CN)₄K₂, Pd(NO₂)₄K₂, Pd(SCN)₄K₂ ergab, daß sich die drei letzteren Salze auch in großer Verdünnung in W. als n. dissocierte Salze zweibasischer SS. verhielten. Im Gegensatz zu dem von WALDEN untersuchten Pt-Salz, PtCl₆K₂, zeigen die Pd-Salze, PdCl₄K₂ u. PdBr₄K₂, in großer Verdünnung nicht den Charakter wahrer Komplexsalze, wie ja überhaupt die Tendenz, stabile komplexe Ionen zu bilden, allgemein größer ausgebildet bei den schwächeren sauren Radikalen (CN), (SCN), (NO₂) zu sein scheint als bei den starken sauren Halogenen (Cl) und (Br). (Gaz. chim. ital. 35. I. 343—55. 30/5. 1905. [19/10. 1904.] Rom. Chem. Inst.)
ROTH-Breslau.

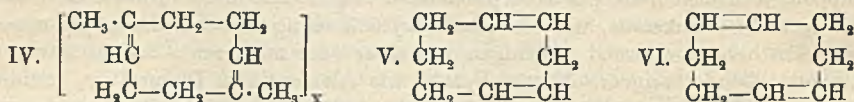
Walther Noel Hartley, *Die Absorptionsspektren von Harnsäure, Murexid und den Ureiden und ihre Beziehung zur Farbe und zur chemischen Struktur*. Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Arbeiten (J. Chem. Soc. London 51. 153; C. 87. 487). *Murexid* wurde aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien, aus Alloxantin und Alloxan durch halbstündiges Kochen mit alkoh. NH₃ bereitet. Dabei wurden zwei Zwischenprodd. erhalten, das eine farblos mit schöner blauer Fluoreszenz und einem starken Absorptionsband im Ultraviolett; das andere rötlichgelb. Letzteres scheint Purpursäure zu sein. Diese, ferner Ureide, Diureide und einige Oxyapurinderivate wurden spektrographisch untersucht. Sie teilen sich in zwei Gruppen, je nachdem sie ein Absorptionsband zeigen oder nicht. Die ersteren sind diejenigen Oximinoketone, welche keine Äthylenbindung mit den Carbonylgruppen verbunden haben, während diejenigen mit einer oder mehreren Äthylenbindungen Absorptionsbänder zeigen. Andere Verbb., wie Alloxantin u. Dialursäure, erleiden unter dem Einfluß von W. eine Umlagerung. Diese zeigen ein Band, und zwar ist das der Dialursäure identisch mit dem des Alloxantins. Andere existieren offenbar in isodynamischen Formen, deren Wechsel sich darin zeigt, daß sie in Lsg. ein Band zeigen, während sie vorher keins besitzen. So verhalten sich Theobromin und Kaffein. Ob eine Substanz ein Absorptionsband zeigt oder nicht, hängt offenbar von der 8-Stellung im Purinring ab. Ist diese Stellung durch O oder OR besetzt, so zeigt die Verb. ein Band, ist sie durch H ersetzt, so zeigt die Verb. kein Band. (Proceedings Chem. Soc. 21. 166—67. 30/5.)
POSNER.

Richard Willstätter und Hans Veraguth, *Über Cyklooktene*. Das in der Rinde des Granatbaumes vorkommende Alkaloid *Pseudopelletierin* oder *Methylgranatonin* (I.; vgl. auch das folgende Ref.) ist nach CIAMICIAN u. SILBER, sowie PICCININI ein Kernhomologes des Tropinons; analog wie aus dem Tropin Cykloheptenderivate erhältlich sind, lassen sich aus I. ungesättigte KW-stoffe mit Kohlenstoffachtring gewinnen; allerdings ist es den Vf. noch nicht gelungen, bis zum Cyklooktatetraen vorzudringen, welches durch den Wechsel einfacher u. doppelter Bindungen im Ring größeres, theoretisches Interesse beanspruchen dürfte. Es zeigte sich nämlich, daß der Kohlenstoffachtring der Dehydrogenisation einen viel zäheren Widerstand entgegengesetzt, als zu erwarten war. Die Vf. haben deshalb

vorläufig nur das Cyklooktadien genauer untersucht, das — analog der B. des Cykloheptadiens aus Tropan (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 721; C. 97. I. 987) — bei der erschöpfenden Methylierung von *N*-Methylgranatanin (II.) entsteht. Als erste Phase dieser Rk. tritt eine Sprengung der N-Brücke u. B. von *des*-Dimethylgranatanin (III.; vergl. das folgende Ref.) ein, welches dann bei der



Dest. in Cyklooktadien, C_8H_{12} , Trimethylamin und W. zerfällt. Der so gewonnene KW-stoff neigt außerordentlich zur Polymerisation, die beim Erwärmen explosionsartig vor sich geht und je nach den Bedingungen zu einem gut kristallisierenden, ll. Dicyklooktadien oder weniger, bzw. ganz unl. höhermolekularen Prodd. führt. — Das Cyklooktadien ist gegen KMnO_4 völlig unbeständig und reagiert auch leicht mit Brom. Durch diese Merkmale unterscheidet es sich fundamental von dem isomeren KW-stoff, den DOEBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2129. 2538; 36. 4318; C. 1902. II. 186. 439; 1904. I. 452) durch Dest. von Vinylakrylsäure mit Barythydrat darstellte, und der — entgegen der Vermutung DOEBNERS — ebensowenig wie seine ebenfalls bekannten Dimethyl- und Diphenylderivate sich von einem ungesättigten Kohlenstoffachtring herleiten kann. Das *Doebnersche* „Cyklooktadien“ muß, wenn auch die beobachtete Molekularrefraktion hiergegen zu sprechen scheint, gesättigter Natur sein, wird also vermutlich ein dreifaches Ringsystem enthalten. — In seiner Tendenz zur Polymerisation steht das wirkliche Cyklooktadien dem Cyklopentadien, aber auch dem Kautschuk nahe, da HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1195; C. 1905. I. 1244) den Parakautschuk als ein polymeres Dimethylcyklooktadien der Formel IV. auffaßt. — Die Lage der Doppelbindungen im Cyklooktadien ist noch unsicher; nach seiner B. aus dem Dimethylgranatanin sollte es entweder das $\Delta^{1,4}$ - (V.) oder das $\Delta^{1,5}$ -Derivat (VI.) sein; da aber beim Abbau des



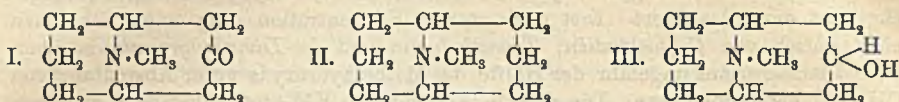
Piperidins zum Piperilen und des Tropans zum Cykloheptadien bei der Dest. der betreffenden quartären Ammoniumhydroxyde die Doppelbindungen in die konjugierte Stellung wandern, so erscheint auch Formel VII. mit 1,3-Position der Doppelbindungen keineswegs ausgeschlossen — allerdings verhält sich das Cyklooktadiendibromid ganz anders als das Cykloheptadiendibromid, in welchem die Halogenatome zweifellos in 1,4-Stellung haften. — Verss., aus dem *Methylgranatanin* durch erschöpfende Methylierung zu einem Cyklooktatrien zu gelangen, schlugen fehl; denn es entsteht hier (vgl. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2746) nur die dem β -Methyltropidin (MERLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3108) entsprechende Base, die bei der Spaltung ein Keton (Granatal) u. keinen KW-stoff liefert. Auch der Weg über die Bromderivate erwies sich als nur schwierig gangbar. Während Cykloheptadiendibromid mittels Chinolin glatt in Cykloheptatrien (Tropiliden) übergeführt werden kann (WILLSTÄTTER, LIEBIGS Ann. 317. 259; C. 1901. II. 683), trat bei der Einw. von Brom auf Cyklooktadien partielle Entw. von HBr ein, so daß das Prod. ein Gemisch von Dibromid und Monobromderivat war, welches eben so wenig wie seine durch fraktionierte Dest. getrennten Komponenten mit Chinolin einheitlich reagierte. — Schliesslich konnte

jedoch ein KW-stoff von der Zus. des Cyklooktatriëns annähernd rein erhalten werden, als das Gemisch der Oktadiënbromide mit Dimethylamin behandelt wurde; die Methylhydroxyde der hierbei entstehenden Basen $C_8H_{11}N(CH_3)_2$ zerfielen bei der Dest. zum Teil in Trimethylamin und einen dem Tropoliden sehr ähnlichen, sich aber nicht polymerisierenden KW-stoff.

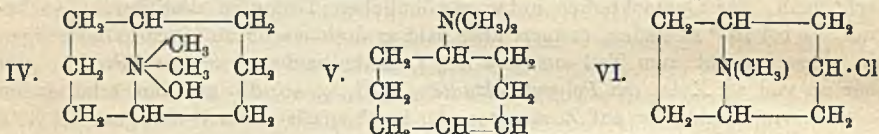
Je 60 g des im nachstehenden Ref. beschriebenen *des-Dimethylgranatanin*jodmethylats wurden mit Ag_2O entjodet, die Lsg. des Hydroxyds im Vakuum eingengt und dann destilliert. Erst nach starker Konzentration ging unter Schäumen ein Gemisch von *Cyklooktadiën*, *Trimethylamin* und *des-Dimethylgranatanin* über, welch' letzteres aus ungefähr der Hälfte des Methylhydroxyds unter Abspaltung von $CH_3 \cdot OH$ entstanden war. Die direkte Ausbeute an KW-stoff schwankte zwischen 8—13 g, erreichte aber ca. 60% der Theorie, wenn die regenerierte tertiäre Base nochmals erschöpfend methyliert wurde. — Das *Cyklooktadiën* ist ein leichtflüssiges, höchst penetrant (cyklopentadiënartig, aber unangenehmer) riechendes Öl, dessen Dämpfe giftig wirken; $K_{P_{16.5}}$ 39°; D_4^0 0,889; entfärbt große Mengen $KMnO_4$, reduziert aber Ag-Lsg. nicht; färbt sich in alkoh. Lsg. mit konz. H_2SO_4 orange. — Schon bei kurzem Stehen scheidet der KW-stoff Kristalle von *Dicyklooktadiën*, $C_{10}H_{24}$, ab; rosettenförmig gruppierte, zugespitzte Blättchen aus Lg. oder Ä.; sintert bei 106°, schm. bei 114°; verharzt an der Luft rasch unter O-Aufnahme. — Versucht man, das *Cyklooktadiën* unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, so beginnt es bei 135° zu sieden, erstarrt aber bald explosionsartig zu einer gallertartigen M.; diese besteht zum Teil aus fast 3% O enthaltenden, ganz unl. Prodd., gibt aber an viel sd. Xylol ein *Polycyklooktadiën*, $(C_8H_{12})_x$, ab, das aus dem erkaltenden Solvens, viel reichlicher auf Zusatz von Ä., in ebenfalls etwas O-haltigen, bei 300° noch nicht schm. Flocken (u. Mkr. Würfel) ausfällt. — Auch in sehr stark gekühltem Chlf. reagiert das *Cyklooktadiën* mit Brom sofort unter HBr-Entw. Das Prod., ein grünes Öl, läßt sich durch Fraktionieren (wobei viel teeriger Rückstand hinterbleibt) in 2 Substanzen zerlegen, welche die Zus. eines *Cyklooktadiëndibromids*, $C_8H_{11}Br_2$, bezw. *Bromcyklooktadiëns*, $C_8H_{11}Br$, besitzen, aber höchstwahrscheinlich Gemische von Isomeren darstellen. Das Dibromid ist ein opalisierendes, mit Ä., Bzl. und Chlf. mischbares, aber in A. zwl. Öl vom $K_{P_{14}}$ 142—143°, das sich beim Aufbewahren zers.; das Monobromderivat stellt ein ziemlich dünnfl., mit allen organischen Solvenzien mischbares Öl vom $K_{P_{17}}$ 93,5—94,5° dar. Beide Bromverb. riechen süßlich, ätzen die Haut und entfärben $KMnO_4$ momentan. — Mit Chinolin reagieren die Bromide bei 120—130° unter B. eines KW-stoffs, der im wesentlichen aus *Cyklooktatriën*, C_8H_{10} , zu bestehen scheint, wenn auch die Analysenzahlen auf eine Beimengung von *Cyklooktadiën* schließen lassen. Angenehm süßlich, stark tropilidenartig riechendes Öl; das sich nicht polymerisiert, aber an der Luft verharzt; $K_{P_{15.5}}$ 35—36°; $K_{P_{49-50}}$ 57—57,5°; $K_{P_{71.5}}$ 133—135°; D_4^0 0,912; unbeständig gegen $KMnO_4$; bildet mit Alkalimetallen keine Salze und kuppelt nicht mit Diazoniumverb. — Als das Rohprod. der Einw. von Brom auf *Cyklooktadiën* mit Dimethylamin in Bzl. 5 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde, resultierte, neben anderen Prodd., ein *Dimethylaminocyklooktadiën*, $C_{10}H_{17}N$. Die in k. W. swl., gegen $KMnO_4$ unbeständige Base ($K_{P_{11}}$ 64—79°) besteht zu etwa gleichen Teilen aus 2 isomeren Verb.; mit CH_3J liefert sie ein in A. wl., in Chlf. zwl. *Jodmethylat*, sowie ein in A., W. und Chlf. sl. Salz, das ebenfalls die Zus. $C_8H_{11} \cdot N(CH_3)_3J$ besitzt. — Bei der Dest. der zugehörigen Hydroxyde entstand aus ersterem ein O-haltiges Öl, aus letzterem dagegen annähernd reines *Cyklooktatriën*, das den $K_{P_{13}}$ 36 bis 40° zeigte. Es reagierte mit Brom heftig unter HBr-Entw. und gab mit alkoh. H_2SO_4 eine tiefgelbe, nach Zusatz konz. S. intensiv weinrote Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1975—84. 20/5. [8/5.] München. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Richard Willstätter und Hans Veraguth, *Über einige Derivate des Pseudopelletierins*. Bei der elektrolytischen Reduktion des *Tropinons* (DRP. 96 362 und 115 517; C. 98. I. 1251; 1900. II. 1168) entsteht, neben *Tropin* und *ps-Tropin*, auch *Tropan*, das in w. W. unl., mit k. W. aber mischbar ist. — Ganz ähnliches gilt für das ringhomologe *Pseudopelletierin* (I.); hier bilden sich (vgl. PICCININI, Gaz. chim. ital. 32. I. 260; C. 1902. I. 1234) neben *N-Methylgranatanin* (II.) ebenfalls zwei stereoisomere Alkamine (III.); mit Rücksicht auf die *Tropinreihe* ist die von



CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2741) bereits beschriebene Oxybase als die *ps-Verb.*, das von den Vfn. entdeckte Isomere dagegen als das wirkliche *N-Methylgranatanin* aufzufassen. — Die erschöpfende Methylierung des *N-Methylgranatanins* vollzieht sich wie die des *Tropans*; aus dem Jodmethylat läßt sich mit Ag_2O das (aus W. sehr gut kristallisierende) Methylhydroxyd (IV.) gewinnen, welches durch Dest. zu einem Dimethylaminocycloocten (V.) aufspaltbar ist. — Nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 317. 268; C. 1901. II. 687) unterscheidet man derartige ungesättigte Verbb. vom Typus des Dimethylpiperidins von den



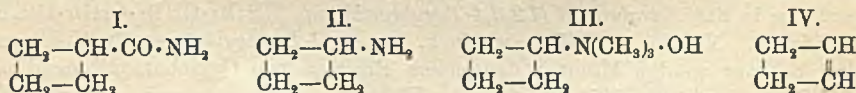
isomeren cyclischen Basen mittels der Vorsilbe *des-*; die Base V. wäre dementsprechend Δ^4 -*des*-Dimethylgranatanin zu nennen (vgl. das voranstehende Ref.).

Die elektrolytische Reduktion des *Pseudopelletierins* (I.) gelang unter den von TAFEL ausprobierten Bedingungen in 50%ig. H_2SO_4 mit 68,7% der theoret. Ausbeute. Neutralisiert man die Lsg. mit NaOH und fügt dann noch die zur Freimachung der Basen erforderliche Menge Alkali hinzu, so geht mit Wasserdampf nur das *N-Methylgranatanin* (II.) über, während die Alkamine (III.) zurückbleiben, da sie nur aus stark alkal. Fl. mit Dampf abzutreiben sind. Die Base II. schm. bei 55 bis 58°; Kp_{15} . 78,5°; Kp_{725} . 196—199° (korr.); in schwefelsaurer Lsg. gegen KMnO_4 beständig; reduziert Ag_2O bei 100° nicht (Unterschied vom Keton I.). — Pt-Salz, $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Kurze, in W. unl. Prismen; F. 220—221° unter Zers. — Das *Methylgranataninjodmethylat* ist in 21—27 Tln. sd. W. l.; aus der mit Ag_2O entjodeten konzentrierten Fl. fällt das *Hydroxyd* (IV.) in großflächigen Tafeln aus, die 16 Mol. H_2O enthalten, in geringer Wärme zerfließen u. auch bei langem Trocknen nur 14½ Mol. W. verlieren. — Destilliert man die stark konz. Lsg., so geht ein durch Fraktionieren schwer trennbares Gemisch von Δ^4 -*des*-Dimethylgranatanin (V.) mit durch $\text{CH}_3\text{-OH}$ -Abspaltung zurückgebildetem Methylgranatanin über; reiner gewinnt man die *des*-Base, neben Cyclooctadien, durch Dest. ihres Methylhydroxyds. Sie stellt ein stark narkotisch riechendes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl dar; $\text{Kp}_{14,5}$. 89,5—92°; D_4^0 . 0,916; l. in ca. 260 Tln. k. W.; ist gegen KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. nicht beständig, wird aber von $\text{Na} + \text{A}$. nicht reduziert. — Pikrat. Flache Prismen; F. 155°; unl. — Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Aus zugespitzten, mkr. Prismen zusammengesetzte, breite Spießse aus W.; F. 178—180° unter Zers. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NJ}$. Nadeln aus A.; F. 264° unter Zers.; sll. in k. W.; l. in 1—1½ Tln. h. A.; sll. in Chlf., während das Methylgranataninjodmethylat in Chlf. unl. ist. — Die stereoisomeren *Methylgranatoline* (III.) entstehen als Nebenprodd. bei der elektrolytischen Reduktion des *Pseudopelletierins*. Eine Fraktion vom Kp. 242

bis 246°, bezw. $Kp_{18,5}$. 136° gab beim Umlösen aus Lg. hygroskopische, bei 74° schm. Prismen, die sich jedoch durch fraktionierte Kristallisation des Chlorhydrats ihrer Benzoylverb. als nicht einheitlich erweisen ließen. Das neue Isomere der bereits bekannten *ps*-Verb. stellt (vermutlich in nur annähernd reinem Zustande) stark hygroskopische und sll. Prismen vom F. 69—70° dar, die in ihrem Verhalten dem Tropin sehr ähnlich sind und leicht wieder zu Pseudopelletierin oxydiert werden können. Durch Kochen mit Na-Äthylatlg. werden sie in das bei 100° schm., luftbeständige Isomere umgelagert. — *Derivate des Methylgranatolins*: Au-Salz, $C_9H_{18}ONaAuCl_4$. Büschel zugespitzter, in W. zll. Prismen; F. 210—211° unter Zers. — Chlorhydrat der Benzoylverb., $C_{10}H_{21}O_2N \cdot HCl$. Warzenförmig vereinigte Nadeln aus A.; F. (unscharf) 182°; sll. in A. — *Derivate des ps-Methylgranatolins*: Die Benzoylverb., $C_{16}H_{31}O_2N$, wird am besten durch Erwärmen des trockenen Alkamins mit Benzoylchlorid dargestellt; verästelte Kristallaggregate; F. 34°; in W. mit alkal. Rk. nur spurenweise l.; sll. in organ. Solvenzien. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{31}O_2N \cdot HCl$. Scharfkantige Rhomboeder; F. 235°; sll. in W., swl. in k. A. — Jodhydrat. In h. W. ll. Säulen; F. 242—243°; 100 g W. von 18° lösen 0,88 g. — Die erschöpfende Methylierung des *ps*-Methylgranatolins verläuft viel weniger glatt als bei der O-freien Base, da sich dem *des-ps-Dimethylgranatolin*, $C_6H_{12}(OH)N(CH_3)_2$, viel zurückgebildetes *ps*-Methylgranatolin beimischt und außerdem eine isomere Verb. $C_{10}H_{19}ON$ noch unbekannter Konstitution entsteht. — Die *des*-Base ist ein in A., Ä., Lg., k. W. sll. in w. W. zvl. Sirup; $Kp_{13,5}$. 141—142°; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Das Nebenprod. stellt ein ziemlich dünnfl., mit Wasserdampf flüchtiges Öl dar; $Kp_{16,5}$. 113—115°; $Kp_{70,0}$. 234,5—238,5°; mischbar mit k. W., wl. in w. W. — Mit $POCl_3 + PCl_5$ liefert das Alkamin, neben ungesättigter Base, geringe Mengen *3-Chlor-ps-methylgranatanin*, $C_9H_{18}NCl$. Nadeln aus Lg.; F. 56°; swl. in W.; riecht narkotisch und kamferartig. — Auf gleichem Wege wurde aus Tropin das *3-Chlortropin* (VI.) erhalten; schwach riechendes Öl; Kp_{21} . 105—105,5°; swl. in k. W., kaum l. in w. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1984—91. 20/5. [8/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

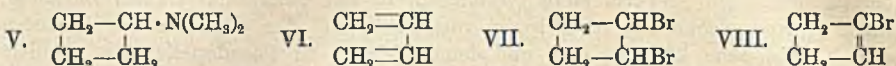
STELZNER.

Richard Willstätter u. Wolfgang von Schmaedel, *Über einige Derivate des Cyklobutans*. Nachdem es WILLSTÄTTER (LIEBIGS ANN. 317. 204; C. 1901. II. 683) gelungen war, das Cyklohepten glatt in Cykloheptadien und -trien überzuführen, beabsichtigten die Vff., auf analogem Wege das theoretisch wichtige Cyklobutadien darzustellen. Die vollständige Durchführung dieses Planes gelang jedoch nicht, da schon die Beschaffung größerer Mengen des Ausgangsmaterials ganz ungewöhnlich viel Zeit in Anspruch nimmt und überdies die Spaltungsrrk. keineswegs glatt verlaufen. — Die Vff. stellten aus Cyklobutancarbonsäureamid (I.) mittels NaOBr Aminocyklobutan (II., PERKIN, J. Chem. Soc. London 65. 950) dar u. führten dasselbe in Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd (III.) über. Als letzteres destilliert wurde, zerfiel es 1. unter B. von Cyklobuten (IV.), Trimethylamin und W., 2. in Dimethylaminocyklobutan (V.) u. Methylalkohol, und 3. in 1,3-Butadien (VI.), $N(CH_3)_2$

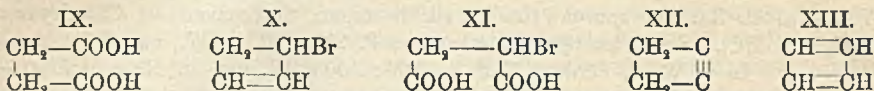


und H_2O ; es trat also unter der Einw. der hohen Temperatur auch hier, ähnlich wie bei der Dest. von cyklobutancarbonsaurem Ca (PERKIN, COLMAN, J. Chem. Soc. London 53. 201) und bei der Einw. von HBr auf Cyklobutanol (PERKIN, J. Chem. Soc. London 51. 228) partielle Öffnung des Vierrings ein. — Das Cyklobutendibromid (VII.) ist wenig reaktionsfähig; es addiert kein Trimethylamin und setzt sich mit Dimethylamin erst oberhalb 150°, und zwar wenig glatt, um; mit

Chinolin entstand hauptsächlich ein hochmolekularer roter Farbstoff und nur sehr wenig Gas, das sich als Butadien erwies. — Mit pulverförmigem KOH reagiert das Dibromid in 2 Phasen: bei 100° liefert es glatt HBr und ein Bromcyklobuten,



welches Formel VIII. haben muß, da es bei der Oxydation Bernsteinsäure (IX.) ergibt — ein isomeres Bromid X. würde hierbei in eine bromierte Bernsteinsäure (XI.) übergegangen sein. — Oberhalb 200° spaltet KOH auch das zweite HBr aus dem Dibromid heraus, unter B. von 30% der möglichen Menge Acetylen, wobei als Zwischenprod. ein KW-stoff der Formel XII. oder aber das gesuchte Cyklobutadien (XIII.) anzunehmen ist.



Das *Cyklobutylamin* (II.) wurde in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem CH_3J erst in der Kälte, dann bei 100° methyliert; aus dem Rückstand der neutral reagierenden Lsg. konnten mittels A. 85% der Theorie an *Cyklobutyltrimethylammoniumjodid*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NJ}$, extrahiert werden. Nadeln aus Aceton; zers. sich 256—257°; ll. in W., $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, etwas schwerer in A.; wl. in h. Chlf. — *Cyklobutylidimethylamin* (V.). Fischig riechendes Öl; Kp. 97—98° (korr.); ll. in k., wl. in w. W.; gibt mit HAuCl_4 und Pikrinsäure wl., gut kristallisierte Ndd. — Pt-Salz. Vierseitige, sl. Prismen. — Das *Cyklobuten* (IV.) dürfte etwa bei 15° sd.; das mit *Butadien*-(1,3) (VI.) gemischte Gas ließen Vff. von Chlf. absorbieren und vereinigten es dann bei —5° mit Brom. Das so gewonnene Gemisch von Bromiden (30—56% der Theorie) wurde mit k. 25%ig. äther. Dimethylaminlg. behandelt, wobei das *Cyklobutendibromid* (VII.) unverändert blieb, während das als Nebenprod. vorhandene 1,4-Butadiendibromid in 1,4-Tetramethyldiaminobuten-(2) überging. Das cyclische Dibromid ist ein gegen KMnO_4 beständiges, nur schwach stechend riechendes Öl, das bei —2° zu einer blättrigen Kristallmasse erstarrt. Kp₂₄. 69,5°; Kp₇₆₀. 171—174° (korr.); D₄. 1,972; spaltet mit wasserfreiem Trimethylamin bei 150—180° HBr ab. — Aus dem bei der Dest. des rohen *Cyklobutendibromids* erhaltenen Nachlauf schied sich ebenfalls *Butadiendibromid*-1,4 [*1,4-Dibrombuten*-(2)], $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, ab; flächenreiche, sehr flüchtige Tafeln; reizt heftig zu Thränen und greift die Haut stark an; sl. in Chlf., Bzl., Aceton; ll. in Lg., A. — *1,4-Tetramethyldiaminobuten*-(2), $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Leicht flüchtiges, formaldehydartig stechend und zugleich basisch riechendes Öl; Kp₂₄₋₂₅. 39—40°; Kp₇₆₀. 166—169° (korr.); zll. in h. W.; entfärbt in schwefelsaurer Lsg. KMnO_4 sofort. — Pt-Salz. Sechseitige, wl. Prismen. — Pikrat. Wl. Nadeln. — Die beim Erhitzen von *Cyklobutendibromid* mit Chinolin auftretenden kleinen Mengen von *Butadien*-(1,3) wurden durch Umwandlung in das *Tetrabromid* (1,2,3,4-*Tetrabrombutan*), $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, identifiziert. Nadeln; F. 117°; swl. in k. Lg. — *1-Bromcyklobuten*-(1) (VIII.) entstand bei nur wenige Minuten dauerndem Erhitzen von *Cyklobutendibromid* mit KOH-Pulver auf 100—105° zu 87% der Theorie. Etwas stechend riechendes Öl, das an der Luft bald verharzt; Kp. 92,5—93,5° (korr.); D₄. 1,524; bei der Oxydation mit KMnO_4 (+ MgSO_4) in A. u. dann mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. wurde *Bernsteinsäure* erhalten. — Wird das *Cyklobutendibromid* mit KOH auf 210° erhitzt, so bilden sich neben *Acetylen* noch KW-stoffe, die von AgNO_3 -Lsg. nicht absorbiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1992—99. 20/5. [8/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Friedrich J. Alway u. Ross A. Gortner, *Über zwei aromatische Nitroverbindungen*. Aus *m*-Dinitrobenzol erhält man nach dem üblichen Vf. nicht nur *m*-Nitronitrosobenzol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2530; C. 1903. II. 491), sondern es entsteht, wenn man zu einer Lsg. von 5 g *m*-Dinitrobenzol in 50 ccm A. und 6 ccm Eg. unterhalb 0° portionenweise 2 g Zinkstaub fügt u. zu dem rohen Reduktionsprod. 100 ccm W. und 200 ccm 10%ig. FeCl₃-Lsg. setzt und fraktionierte Dampfdistillation anwendet, auch *m*-Dinitrosobenzol, C₆H₄(NO)₂, welches sich in den ersten Fraktionen ansammelt, gelbe, mkr. Kristalle (aus A. + Ä.) bildet, bei 146,5° zu einer grünen, sich schnell unter Bräunung zersetzenden Fl. schmilzt, unl. in W., swl. in Ä., zll. in Lg. und Eg., ll. in A., Amylalkohol, Bzl. und h. Eg. ist, und sich in Lsg. oder bei anhaltendem Kochen mit W. allmählich unter Braunwerden zersetzt. In den höheren Fraktionen finden sich *m*-Nitronitrosobenzol, NO₂·C₆H₄·NO, (fast ohne Dinitroverb., wenn die Reduktion der Dinitroverb. bei 50–80° ausgeführt wurde; farblos, F. 90°), und Gemische desselben mit *m*-Dinitrosobenzol, sowie feste Lsgg. in *m*-Dinitrobenzol, blaugrüne Nadeln, welche auch bei der Dampfdist. von *m*-Dinitrobenzol mit reinem *m*-Nitronitrosobenzol erhalten wurden. Durch kochendes W. wird *m*-Nitronitrosobenzol unter B. von *m,m*-Dinitroazoxybenzol allmählich zersetzt; reduziert man es, wie oben bei *m*-Dinitrobenzol angegeben, so entsteht gleichfalls *m*-Dinitrosobenzol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1899–1901. 20/5. [1/5.] Nebraska. Nebraska-Wesleyan-Univ.) BLOCH.

Kennedy Joseph Previtè Orton, Joseph Edward Coates und Frances Burdett, *Der Einfluss des Lichtes auf Diazoreaktionen*. Obgleich es längst bekannt ist, daß gewisse Diazoverbb. so lichtempfindlich sind, daß sie einen photographischen Prozeß, eine *Diazotypie* ermöglichen (DRP. 53455. 56606 u. a.), sind die zu Grunde liegenden Rkk. noch nicht völlig aufgeklärt. Die Verss. scheinen nur mit festen Diazoverbb. ausgeführt worden zu sein. GREEN, CROSS und BEVAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2495; C. 1901. II. 965) stellen fest, daß die erste Einw. des Lichts eine Zers. in Phenole und Stickstoff bewirkt.

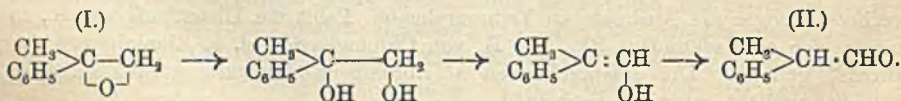
Bei den hochsubstituierten Diazobenzolen, die bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig sind, beschleunigt das Licht gewisse Rkk. Z. B. bildet *s*-Tribromdiazobenzol in sd. wss. oder saurer Lsg. kein *s*-Tribromphenol, vielmehr findet als Hauptreaktion Eliminierung von Brom und B. von *Dibromchinondiazid* statt. Setzt man dagegen wss. Lsgg. des Diazoniumsalzes dem Sonnenlicht aus, so findet heftige Zers. in *s*-Tribromphenol u. Stickstoff statt. Zugabe von S. verzögert nicht, sondern verbessert sogar die Ausbeute an Tribromphenol. Fehlt ein Überschuß von S., so macht sich eine sekundäre Rk., die B. von Chinondiazid, d. h. Eliminierung des Broms, geltend. Die entsprechenden *s*-Tribrombenzoldiazotate werden dagegen vom Sonnenlicht gar nicht beeinflusst.

Nicht nur die Lsgg. in W. sind lichtempfindlich, sondern auch diejenigen in Methyl- und Äthylalkohol und Eg. werden ähnlich leicht zers. *s*-Tribrombenzoldiazoniumsalze liefern in Lsg. in letzteren drei Lösungsmitteln nur *s*-Tribrombenzol, aber kein *Tribromanisol*, *Tribromphenetol* oder *Tribromphenylacetat*, während diese Körper die Hauptprodd. sind, wenn die Zers. durch den Einfluß des Sonnenlichts hervorgerufen wird. Eine Lsg. von Kalium-*s*-tribrombenzoldiazotat bleibt dagegen im Licht unbeeinflusst. Die Ggw. von SS. oder von W. in der alkoh. Lsg. hat Einfluß auf den Verlauf der Rk. Ähnliche Vorgänge wurden bei verschiedenen anderen Diazoniumsalzen und Diazotaten beobachtet. So ist das saure *5-Brom-m-xylo*l-4-diazoniumsulfat im Dunkeln in wss. Lsg. beständig, während es am Licht oder beim Erhitzen sofort das entsprechende Xylenol liefert. Vf. schliesen aus diesen Resultaten, daß der Übergang von Diazoverbb. in Phenole, Ä. oder Phenolacetate eine für das Diazonium-Ion charakteristische Rk. ist. In der Diskussion teilt

CAIN mit, dafs er beim Kochen des s-Tribrombenzoldiazoniumsalzes mit SS. doch etwas Tribromphenol erhalten habe. (Proceedings Chem. Soc. 21. 168—69. 30/5.)
 POSNER.

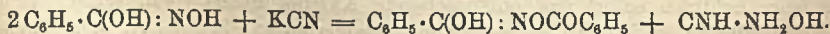
Th. Rotarski und S. F. Žemčužnyj, *Pyrometrische Untersuchung einiger „flüssiger“ Kristalle*. Die Vf. wollen feststellen, ob beim Trübwerden, bezw. Festwerden der Schmelze die Wärmeausscheidung einem bestimmten Temperaturpunkt oder einem Temperaturintervall entspricht; sie arbeiten mit dem sehr empfindlichen, selbsttätig registrierenden Pyrometer von KURNAKOW. Untersucht werden *Azoxyanisol* und *Azoxyphenetol*. Bei ersterer Substanz ist die Temperatur des Trüb-, bezw. Klarwerdens nicht konstant u. scharf; sie zeichnet sich auf der Kurve nicht ab; bei der zweiten Substanz markiert sich beim schnellen Abkühlen die Temperatur des Trübwerdens durch ein Häkchen, das aber bei ganz langsamem Abkühlen immer kleiner wird. Das Erstarren markiert sich bei beiden Substanzen scharf. Emulsionen gaben bei ihrer Ausscheidung eine zittrige Kurve, die der bei den „fl. Kristallen“ gefundenen sehr ähnlich ist. Reine Komponenten geben keine Zacken oder Haken. Die Schmelzwärme des Azoxyanisols müfste, da sich das Klarwerden nicht auf der Kurve abzeichnet, Null sein — ein bisher unbekannter Fall. Daher schliesen die Vf., dafs es sich bei dem Trüb- oder Klarwerden um keine Schmelzpunkte handeln kann, und dafs ihre Verss. zu Gunsten der Emulsionstheorie der fl. Kristalle (TAMMANN) sprechen. (Ann. der Physik [4] 17. 185—88. 9/6. [18/3.] Petersburg. Polytechnikum.)
 W. A. ROTH-Berlin.

August Klages, *Über Phenylmethyläthylenoxyd und seine Umwandlung in Hydratropaaldehyd*. Behandelt man das am besten nach TIFENEAU aus Chloracetone u. Phenylmagnesiumbromid dargestellte *Metho-(1^o)-chlor-(1^o)-äthylol-(1^o)-benzol* (*Methylchloromethylphenylcarbinol*), $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$, $\frac{1}{4}$ Stde. mit sd. alkoh. Na-Äthylatlösung, so fällt NaCl aus, und das Filtrat enthält reichliche Mengen *1-Methyl-1-phenyläthylenoxyd* (I). Dünndl., in der Wärme stechend riechendes Öl, das an der Luft langsam verharzt; K_{p17} , 85—88°; D_4^{20} , 1,037; $n_D^{20} = 1,5207$. Beim Zusammenbringen mit 20%ig. H_2SO_4 geht das Öl unter Zischen u. starker Wärmeerzeugung in *Hydratropaaldehyd* (II) über, dessen Disulfidverb. entsteht, wenn man das Oxyd mit Disulfid schüttelt. — Die auch durch fuchsin-schweifige S. zu bewirkende Umlagerung vollzieht sich wahrscheinlich (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 693; C. 1905. I. 801) nach dem Schema:



Der Hydratropaaldehyd konnte leicht durch den K_{p16} , 98—100°, bezw. K_{p760} , 203—205°, das Semicarbazone (F. 153°), sowie das *Benzhydrason*, $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, (Kurze Nadeln aus A.; F. 191—192°; wl. in Lg., Ä.) und das *m-Nitrobenzhydrason*, $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, (derbe Kristalle aus A.; F. 156—157°; ll. in h. A.) identifiziert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1969—71. 20/5. [10/5.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.)
 STELZNER.

B. Marquis, *Über die Benz- und Dibenzhydroxamsäure*. Versetzt man eine k. wss. Lsg. von Hydroxamsäure mit KCN und säuert die Fl. nach einigen Stunden mit Essigsäure an, so kristallisiert Dibenzhydroxamsäure aus:



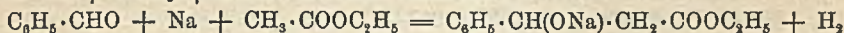
Die Ausbeute an Dibenzhydroxamsäure beträgt höchstens 50% u. ist abhängig

von der Zeit, der Konzentration u. der Menge an zugesetztem Cyanid. Die besten Versuchsbedingungen sind folgende: Man löst 1 g Benzhydroxamsäure h. in 50 cc W., läßt erkalten, setzt 2 g KCN u. nach erfolgter Auflösung desselben 0,5 cc Essigsäure hinzu und säuert nach 12 Stunden mit Essigsäure an. Ausbeute etwa 0,4 g. In der Hitze verläuft die Rk. weit komplizierter. — NaNO_2 ruft gleichfalls, aber in sehr geringem Maße, eine Umwandlung von Benzhydroxamsäure in Dibenzhydroxamsäure hervor; das Hauptprod. der Rk. ist Benzoesäure. — Auch Acetessigester vermag die erwähnte Umwandlung zu bewirken. Es genügt, äquimolekulare Mengen der beiden Körper einige Stunden am Rückfluskühler zu kochen, um eine Ausbeute von etwa 50% an Dibenzhydroxamsäure zu erzielen. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1398—1400. [22/5.*])
DÜSTERBEHN.

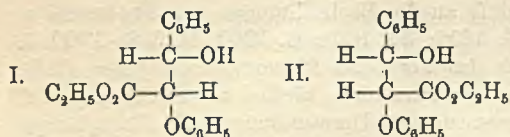
Guido Goldschmidt, Über Kondensationsprodukte der o-Aldehydocarbonsäuren.

Im Anschluss an die Publikationen von GADAMER über die Konstitution von Pseudoammoniumbasen (Arch. d. Pharm. 243. 12; C. 1905. I. 938) u. v. BRUNS über Kondensationsprodd. der Opiansäure (Arch. der Pharm. 243. 49; C. 1905. I. 934) weist Vf. an der Hand des von ihm u. seinen Schülern gesammelten, a. a. O. veröffentlichten experimentellen Materials darauf hin, daß von ihm bereits erkannt worden sei, daß bei der Rk. zwischen Opiansäure u. Ketonen die Aldehydform der Opiansäure der Träger der Rk. sei, u. daß somit GADAMER u. BRUNS für die Erkenntnis dieser Rk. weder theoretisch, noch experimentell neues Material beigebracht hätten. (Arch. der Pharm. 243. 296—99. 5/6. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univers.)
DÜSTERBEHN.

R. Stoermer u. O. Kippe, Kondensation von Benzaldehyd und Phenoxyessigester; ein Beitrag zur Kenntnis der Claisenschen Zimtsäuresynthese mittels Natrium CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 978) hat als wahrscheinlich angenommen, daß bei seiner Zimtsäuresynthese aus Benzaldehyd, Na und Essigester primär die Na-Verb. des β -Phenyl- β -milchsäureesters entsteht:



aus welcher W. dann den Ester freimacht, der bei der Dest. in Zimtsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, und H_2O zerfällt. — MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3768; C. 1901. I. 507) erklärt diese Interpretation später für falsch, weil es ihm nicht gelang, bei Wiederholung des Vers. Phenylmilchsäure aufzufinden. — Aus ihren Beobachtungen über die Kondensation des Benzaldehyds mit Phenoxyessigester, bei welcher sie reichliche Mengen α -Phenoxy- β -phenylhydrakrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, isolieren konnten, schliessen die Vff. jedoch, daß CLAISENS Deutung des Rk.-Verlaufs wenigstens in seiner ersten Phase zutrifft, und folgern weiter, daß sich aus dem Zwischenprod. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{ONa}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ schon während der Kondensation NaOH abspaltet, welches alsbald einen Teil des im großen Überschuss vorhandenen Essigesters verseift. Als Beweis hierfür führen sie an, daß beim Ansäuern ihres Rk.-Prod. mit Eg. + W. das wl. Na-Salz der Phenoxyphenylhydrakrylsäure ausfiel, während sich nur geringe Mengen des freien Esters dieser S. im Ä. vorfanden. Der Grund, weshalb der Phenoxyhydrakrylsäureester so viel leichter W. (bezw. als Na-Salz NaOH) abspaltet als sein α -Phenoxyderivat, dürfte ein stereochemischer sein: Letzterer Ester enthält zwei ungleichartige asymm. C-Atome und sollte deshalb in den beiden racemischen Modifikationen I. u. II. entstehen, von welchen nur die erste die



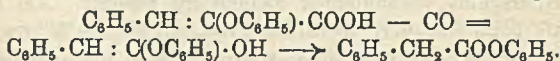
Elemente des W. (bezw. des NaOH) in zur Abspaltung begünstigter Form enthält.

Hiermit steht im Einklang, daß die W.-Abspaltung über die Acetylverb. hinweg keineswegs eine glatte ist, und daß wegen des Auftretens der unbegünstigten Form II. die Ausbeute an dem Zimtsäurederivat überhaupt viel geringer ist als bei CLAISEN.

Als 36 g Phenoxyessigester mit 21,2 g Benzaldehyd vermischt und 4,6 g Na-Draht hinzugefügt wurden, fand nur sehr geringe Einw. statt; auf Zusatz von 50 ccm Ä. setzte jedoch eine stürmische Rk. ein. Die breiartige M. gab nach Zusatz der berechneten Menge Eg. u. 60—75 ccm W. eine Lsg., aus welcher sich viel α -phenoxyphenylhydrakrylsaures Na abschied. Als das im Ä. gel. Gebliebene fraktioniert wurde, gingen im Vorlauf (Kp₃₀. 50—150°) die Prodd. der Einw. von Na-Äthylat auf Benzaldehyd (Benzylalkohol, Benzoesäureäthylester u. -benzylester, sowie etwas Phenol) über, dann folgte bei 210—230° das Hauptprod. (33% der Theorie), welches langsam bei 48,5° schm., derbe Kristalle von α -Phenoxyzimtsäureäthylester (Kp₁₀. 212—213°) ausschied. Die Verseifung mit k. alkoh. KOH ergab glatt bei 181° schm. α -Phenoxyzimtsäure, C₈H₅·CH : C(OC₂H₅)·COOH, die in k. Bzl. nur zu 0,5% l. ist. — Anilinsalz, C₂₁H₁₉O₃N. Nadeln aus Ä. + Lg.; F. 135—136°; wl. in Bzl., W., PAe. — Das oben erwähnte Na-Salz der α -Phenoxy- β -phenylhydrakrylsäure hat die Zus. C₁₂H₁₃O₄Na + 5H₂O; ll. in h. W., unl. in konz. NaOH, A., Ä.; gibt beim Erhitzen das Kristallwasser ab u. zerfällt bei ca. 340° in Benzaldehyd u. Phenoxyessigsäure. — Die freie Oxyssäure (Kristalle aus Bzl. + Lg.; F. 93—94°, ll. außer in Lg.) zers. sich oberhalb 125° unter Abspaltung von CO₂ u. H₂O, ist aber gegen sd. NaOH und verd. H₂SO₄ sehr beständig; beim Kochen mit Acetylchlorid liefert sie ein Acetylderivat (breite Nadeln aus verd. A.; F. 149°); erhitzt man dasselbe mit Acetanhydrid, so erhält man (keineswegs glatt) bei 181° schm. Phenoxyzimtsäure; ob daneben noch ein leichter l. Stereoisomeres, wie es DAIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 607; C. 98. I. 674) bei den α -Methylzimtsäuren auffand, entsteht, wurde nicht ermittelt. — Anilinsalz der α -Phenoxy- β -phenylhydrakrylsäure, C₂₁H₂₁O₄N. Blättchen aus Bzl.; F. 162°; ll. in W., A., wl. in Ä.; in Bzl. nur zu 0,06% l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1953—57. 20/5. [9/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

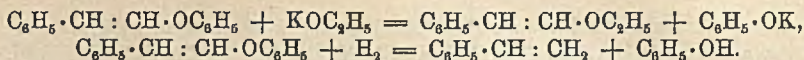
R. Stoermer und Th. Biesenbach, Kohlensäure- und Kohlenoxydspaltung der α -Phenoxyzimtsäuren. Die Vf. haben das schon von STOERMER und KIPPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4010 Anm.; C. 1904. I. 172) erwähnte, bei der Dest. der α -Phenoxyzimtsäure, C₈H₅·CH : C(OC₂H₅)·COOH, entstehende ω -Phenoxystryrol, C₈H₅·CH : CH·OC₂H₅, sowie das analoge ω -p-Kresoxystryrol, C₈H₅·CH : CH·O·C₆H₄·CH₃, näher untersucht. Sie stellten hierbei fest, daß SS. vom Typus der α -Phenoxyzimtsäure beim Erhitzen nicht nur Kohlensäure, sondern auch Kohlenoxyd abspalten. Die letztere Rk. verläuft wahrscheinlich so, daß sich primär ein ungesättigter A. bildet, welcher sich alsbald zu einem Phenylessigester isomerisiert:



Bei der Kresoxyzimtsäure wurde ferner ein mit dem Kresoxystryrol isomerer Körper in kleinen Mengen isoliert, welcher das Glycidderivat C₈H₅·CH—CH·O·

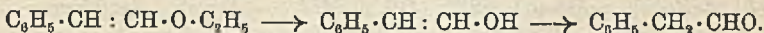


sein dürfte. — Im Anschluß an die Beobachtungen von STOERMER u. KAHLERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1806; 35. 1630; C. 1901. II. 308; 1902. I. 1358) beim Cumarone, haben Vf. auch das Verh. des Phenoxystryrols gegen alkoh. KOH bei hoher Temperatur studiert; sie erwarteten hierbei als Spaltungsprodd. Phenol und Phenylacetaldehyd, bezw. dessen Umwandlungsstoffe Phenyläthylalkohol und Phenylessigsäure, erhielten aber Styrol, C₈H₅·CH : CH₂, und Äthylstyryläther, C₈H₅·CH : CH·O·C₂H₅, so daß die Rk. wie folgt verlaufen sein dürfte:



Verdd. SS. spalten das Phenoxystyrol, allerdings nur langsam und wenig glatt, unter B. von Phenylacetaldehyd; die Reduktion ergibt Phenol und Äthylbenzol; Brom liefert ein unbeständiges Additionsprod., das leicht in ein Phenoxybromstyrol übergeht. — Aus Phenylacetaldehyd erzeugt alkoh. KOH, außer 2 sauren, noch nicht näher untersuchten Körpern, *symm.* Triphenylbenzol und einen KW-stoff $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, der 1,3-Diphenyltetramethylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sein dürfte. Aus Phenylacetaldehyd entstehen also durch alk. Mittel im wesentlichen die gleichen Prodd., wie bei Einw. saurer Agenzien auf das isomere Acetophenon.

Als α -Phenoxystyrolsäure etwa 1 Stde. auf 260° erhitzt wurde, entwichen Wasserdampf, CO_2 und CO ; aus der Best. des letzteren, sowie der VZ. der durch fraktionierte Dest. nicht trennbaren Prodd. liefs sich feststellen, dafs die S. zu 13—14% unter B. von Phenyllessigsäurephenylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, zerfallen war; ausserdem liefsen sich, neben viel ω -Phenoxystyrol, dessen Verseifungsprod. Phenyllessigsäure und Phenol nachweisen. Der aus Phenylacetylchlorid und Phenol nach SCHOTTEN-BAUMANN synthetisierte Ester kristallisierte aus verd. A. in Nadeln vom F. 42° und Kp_7 . 158° (F. i. D.). — Als das ω -Phenoxystyrol (Kp_7 . 157 — 158°) der Einw. von alkoh. KOH unter Druck bei verschiedenen hohen Temperaturen unterworfen wurde, war das Ergebnis qualitativ stets das gleiche, quantitativ aber recht verschieden. Das gesamte Phenol wurde erst bei 200° abgespalten; bei niedriger Temperatur bestand der alkaliunl. Teil des Prod. aus wenig Styrol und viel Äthylstyryläther (ERLENMEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1868); je höher das Phenoxystyrol erhitzt wurde, um so mehr Styrol, bezw. *Metastyrol* bildete sich. — Durch 1-stdg. Kochen mit verd. H_2SO_4 , weit langsamer durch sd. W., liefs sich der ungesättigte Äther zu Phenylacetaldehyd verseifen:



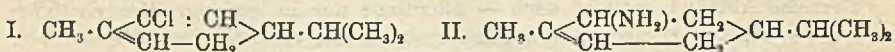
Derselbe Aldehyd entsteht auch — allerdings nur in geringen Mengen (0,7 g aus 5 g) — bei 2-stdg. Kochen von Phenoxystyrol mit verd. (1 : 5) H_2SO_4 . — Von $\text{Na} + \text{A}$. wird die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ leicht zu Äthylbenzol und Phenol reduziert. — Mit Brom in wasserfreiem Ä. von -15° wurde ω -Phenoxystyrol-dibromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, erhalten; Kristalle aus verdunstendem Chlf.; F. 91° ; spaltet leicht HBr ab unter B. von ω -Phenoxy- ω -bromstyrol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CBr}(\text{OC}_6\text{H}_5)$. Nadeln aus verd. A.; F. 60° ; Kp_{10} . 156° ; wird von alkoh. KOH bei 200° quantitativ in Phenol u. Phenyllessigsäure gespalten. — Als Phenylacetaldehyd mit alkoh. KOH 36 Stdn. auf 190° erhitzt wurde, entstand eine bläulich fluoreszierende Lsg., in welcher sich grofse Kristalle von 1,3,5-Triphenylbenzol, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (rhombische, stark lichtbrechende Kristalle aus Ä., F. 170 — 171° ; ll. in Bzl., wl. in A.) abschieden. — Dem mit W. verd. Filtrat konnte durch Ä. 1,3-Diphenyltetramethylen, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, entzogen werden; stark lichtbrechendes, gegen k. verd. KMnO_4 -Lsg. beständiges Öl; Kp_8 . 157 — 158° . — Aus der alk. Lsg. wurden durch HCl zwei gut kristallisierende, durch verd. A. trennbare Körper vom F. 176° , bezw. 96° in kleiner Menge gefä. l.

Auch als der p-Kresoxyessigester mit Benzaldehyd und Na zusammengebracht wurde, trat eine lebhaft. Rk. erst ein, nachdem Ä. hinzugefügt worden war (vgl. das voranstehende Ref.). Das breiig erstarrte Prod. schied nach Zusatz von Eg. u. W. reichliche Mengen von p-kresoxyessigsäurem Na ab, während kleine Quantitäten des Na-Salzes der α -Kresoxy- β -phenylhydrakrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, gel. blieben. Die weitaus gröfsere Menge dieser S. fand sich in freier Form in der roten Ä.-Lsg. des ursprünglichen Prod. Nadeln aus wenig W.; F.

122°; geht bei 8-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid, allerdings nicht glatt, in α , p -Kresoxyzimtsäure, $C_8H_5 \cdot CH : C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOH$, über. Kristalle aus verd. A.; F. 166°; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in h. W. — Äthylester, $C_{18}H_{18}O_3$. Kristalle; F. 71°; Kp_{15} . 221°; zwl. in Lg. — Beim Erhitzen auf 260–270° spaltet die α , p -Kresoxyzimtsäure CO und CO_2 ab; das Prod. vom Kp_{15} . ca. 184° schied langsam bei 62° schm., in Ä., Bzl., Chlf. ll., in A. zl., in PAe. und Lg. wl. Kristalle aus, die gegen Brom und $KMnO_4$, sowie gegen alkoh. KOH bei 180° beständig waren, kein Oxim lieferten und vielleicht das 1-Phenyl-2- p -kresoxyäthylenoxyd, $C_6H_5 \cdot CH - \underset{\text{O}}{\text{C}} - CH$.

$O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, darstellten. — Der erwartete Phenylessigsäure- p -kresylester liefs sich durch Verseifen mit alkoh. KOH in Form seiner Spaltstücke p -Kresol u. Phenylessigsäure nachweisen. — Die ölig gebliebenen Anteile des Prod. erwiesen sich als nicht ganz reines p -Kresoxystyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1958–69. 20/5. [9/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

C. Harries und M. Johnson, Überführung des Carvons in α -Phellandren. Durch Überführung der beiden aktiven Nitrophellandrene in die aktiven Menthenone (Carvotanacetone) hat WALLACH (LIEBIGS Ann. 336. 9; C. 1904. II. 1466) die Konstitution des Phellandrens festgestellt. Durch Verfolgung des umgekehrten Weges: Umwandlung des d-Menthenons in d-Phellandren haben Vf. eine neue Beziehung des Phellandrens zum Carvon nachgewiesen und damit auch das Phellandren der Synthese zugänglich gemacht. Die Wege, auf denen die Umwandlungen erfolgten, waren folgende: 1. Menthenon wurde durch Einw. von PCl_5 und Abspaltung von HCl mit Chinolin in Monochlorphellandren (I.; 1- $\Delta^{2,6}$ -2-Chlormenthandien), farbloses, stark lichtbrechendes, schwach äth. riechendes Öl, Kp_{15} . 108°, opt. Drehung: $\div 28^\circ$, und dieses durch 30-stdg. Erhitzen mit Methylalkohol und Zinkstaub in Stickstoffatmosphäre in α -Phellandren umgewandelt; Kp_{15} . 70°, opt. Drehung: $+45^\circ$ (10 cm-Rohr), $n_D^{21} = 1,48825$, D^{21} . 0,8473. — Durch Überführung in das Nitrosit, Nadeln, F. 112–113°, wurde der KW-stoff als α -d-Phellandren charakterisiert.



Der zweite, bessere Weg war, dafs Menthenonoxim (20 g) mit Zinkstaub (40 g) und Eg. zu Δ_3 -Menthenamin-2 (II.), farbloses, basisch kampherartig riechendes Öl, Kp_{14} . 89°, opt. Drehung: $+104^\circ 40'$ (10 cm-Rohr), $n_D^{20} = 1,47957$, D^{20} . 0,8896, reduziert wurde; mit Phosphorsäure im Vakuum destilliert, ergab diese Base gleichfalls Phellandren, Kp_{14} . 66°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1832–35. 10/4. [8/5.*] Kiel. Univ.-Lab.)

HESSE.

A. Haller u. C. Martine, Über die durch Reduktion des Pulegons durch die katalytische Wirkung von reduziertem Nickel gewonnenen Menthone und Menthole. Leitet man Pulegon mit einer Geschwindigkeit von 25–30 g pro Stunde zusammen mit H bei 140–160° über eine 0,5 m lange Schicht von Nickelbimsstein, so erhält man neben Spuren von Pulegomenthonen Pulegomenthon, $C_{10}H_{16}O$, welches durch Behandeln mit $KMnO_4$ bei 0° gereinigt wird. Fl., Kp_{15} . 94–95°, $\alpha = +5$ bis $+8^\circ$ im 100 mm-Rohr, bildet ein öliges Oxim u. ein Hydrochlorbenzylidenmenthon vom F. 140° u. dem $[\alpha]_D = -50,43^\circ$ (in 6,9% ig. Chlf.-Lsg.). Wahrscheinlich ist dieses Pulegomenthon ein Gemisch mehrerer Menthone. — Wird der Pulegonzufuß auf 10–12 g pro Stde. verringert, so entsteht ein Gemisch von Pulegomenthonen, $C_{10}H_{20}O$, Fl. vom Geruch u. Geschmack des natürlichen Menthols mit nachfolgendem Schimmelgeruch, Kp_{15} . 107–109°, $\alpha = +6$ bis $+8^\circ$ im 100 mm-Rohr, erstarrt z. T. in einem Eis-Kochsalzgemisch. Durch frakt. Kristallisation dieses Kristallbreies aus niedrig sd. PAe. wurden isoliert: 1. ein mit dem natürlichen Menthol identisches Menthol,

F. 43—44°, $[\alpha]_D$ in 4% ig. alkoh. Lsg. = -46,40°. — 2. α -Pulegomenthol, F. 84 bis 85°, $[\alpha]_D$ in 4% ig. alkoh. Lsg. = +30°, in 20% ig. Lsg. = +23,10°, l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Geruch weniger frisch, als der des gewöhnlichen Menthol. Durch Umwandlung des öligen Rückstandes in saure Phtalate wurden erhalten: 1. ein dem α -Pulegomenthol entsprechendes Phtalat, F. 104—105°, $[\alpha]_D$ in 4,724% ig. alkoh. Lsg. = +27,30°, l. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in sd. PAe., 2. ein dem natürlichen Menthol entsprechendes Phtalat, F. 125° $[\alpha]_D$ in 7,5% ig. alkoh. Lsg. = -93,2°, 3. ein Phtalat vom F. 137—138°, $[\alpha]_D$ in 7,5% ig. alkoh. Lsg. = +8,53°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., fast unl. in PAe. Das dem letzteren Phtalat zu Grunde liegende Menthol, β -Pulegomenthol genannt, bildet eine sirupöse, im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrende Fl., Kp. 212—212,5° (korr.), α = +2,6° im 100 mm-Rohr.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen liefert das Carvon ein Gemisch von Dihydrocarvonen, Kp. 216—218° (Phenylurethan, F. 107—108°), Thuyon das Thuyol, Kp. 209—210°, Citronnellol das Dihydrocitronnellol, Kp₁₅. 109—111° (Brenztraubensäureester, Kp₁₃. 144—146°, Semicarbazon dieses Esters, F. 124—125°), Terpineol vom F. 35° das Hexahydrocymol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1298—1303. [15/5.*]) DÜSTERBEHN.

A. Haller u. A. Couréménos, Über die Cyankampfoessig-, α -propion- und α -isobuttersäure und deren hauptsächlichste Derivate. Wie die Jodalkyle reagieren auch der Monochloressigsäure-, α -Brompropionsäure- u. α -Bromisobuttersäureester mit der Enolform des Cyankampfers unter Anlagerung des Säurerestes an den O des Cyankampfermoleküls. Durch HCl werden diese Verb. wieder in ihre Komponenten

zerlegt. — Cyankampfoessigsäureäthylester, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, durch 10-

stündiges Kochen einer Lsg. von 35,4 g Cyankampfer und 5 g Na in 200 g Xylol mit 24,4 g Monochloressigester am Rückfluschkühler, Öl, Kp₁₅. 190—200°, D^o 1,09, $[\alpha]_D$ = +79,44°, unl. in W. u. Alkalien, l. in A., Chlf. und Bzl. — Cyankampfoessigsäuremethylester, Kristalle, F. 67°, Kp₂₅. 150—156°, $[\alpha]_D$ = +78,10°. Bei Verwendung der Jodessigester ist die Ausbeute eine bessere. — Cyankampfoessigsäure, durch Verseifen der Ester mittels alkoh. Kalilauge, Kristalle, F. 98—99°, $[\alpha]_D$ = +113,69°, unl. in W., l. in Ä., Lg., Bzl., wl. in k. Xylol. $C_{13}H_{16}O_3NK$, weisse Nadeln, l. in W. u. A. ($C_{13}H_{16}O_3N$)₂Cu, hellgraues, amorphes Pulver, unl. in W., l. in Chlf., A. u. Holzgeist. — Cyankampfoessigsäureamid, durch Erhitzen der Ester mit überschüssiger absol. alkoh. NH₃-Lsg. im Rohr auf 100°, Kristalle aus Bzl., F. 120°, $[\alpha]_D$ = +95,73°.

Bei der Einw. der α -Brompropionsäureester auf die Na-Verb. des Cyankampfers entsteht ein Gemisch zweier optisch-aktiver Cyankampfo- α -propionsäureester, die durch Kristallisation aus Holzgeist getrennt werden können. — *d*-Cyankampfo- α -propionsäureäthylester, $C_{16}H_{23}O_3N$, Nadeln, F. 49°, $[\alpha]_D$ = +144,08°, leichter l. in den organischen Lösungsmitteln, als das *l*-Isomere. — *l*-Cyankampfo- α -propionsäureäthylester, weisse Blättchen, F. 74,5°, $[\alpha]_D$ = -33,78°, l. in A., Chlf. und Bzl. — *d*-Cyankampfo- α -propionsäuremethylester, F. 44°, $[\alpha]_D$ = +175,44°. — *l*-Cyankampfo- α -propionsäuremethylester, klinorhombische Kristalle, F. 80—81°, $[\alpha]_D$ = -41,76°. — Von diesen Estern leiten sich je 2 *d*-SS. und *d*-Säureamide von verschiedenem Drehungsvermögen ab. — *d*-Cyankampfo- α -propionsäure, F. 109°, $[\alpha]_D$ = +93,06°; von den Salzen $C_{14}H_{19}O_3N \cdot NH_4$, $C_{14}H_{19}O_3N \cdot Ag$ u. ($C_{14}H_{19}O_3N$)₂Cu ist nur das erste kristallinisch und in W. l. und *d*-S., F. 85°, $[\alpha]_D$ = +13,43°. — *d*-Cyankampfo- α -propionsäureamid, Nadeln, F. 170,5°, $[\alpha]_D$ = +93,02 und *d*-Amid, Nadeln, F. 183°, $[\alpha]_D$ = +75,20°, l. in Bzl., Ä., Lg. u. Chlf. — Cyankampfoisobuttersäureäthylester, Öl, Kp₁₈. 220—226°.

Durch Vereinigung der Na-Verb. des Cyankampfers mit einem a. r-Halogen-säureester ist also ein neuer Weg gegeben zur Darst. von optisch-aktiven Isomeren und zur Trennung von r-Verbb. in ihre beiden aktiven Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1430—35. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

P. Echtermeyer, *Über das ätherische Öl von Achillea nobilis*. Das zur Unters. benutzte Öl besaß eine grünlichgelbe Farbe, einen starken, an Schafgarbe erinnernden, kampferartigen Geruch und einen gewürzhaft bitteren Geschmack; D_{15}^{20} 0,9353, $\alpha = -20,82^\circ$ im 200 mm-Rohr. Das Öl enthielt 18,2% Ester, berechnet als $C_{10}H_{17}OCOCH_3$, u. 13,1% freie Alkohole, berechnet als $C_{10}H_{18}O$ u. stellte im wesentlichen ein Gemisch von Terpenen, Estern und Alkoholen dar, welches durch fraktionierte Dest. nicht getrennt werden konnte. Aldehyde u. Ketone, sowie Cineol, welch' letzteres im gewöhnlichen Schafgarbenöl nachgewiesen worden ist, fehlen. Durch Einw. von P_2O_5 auf das Öl wurde ein Terpengemisch erhalten, in welchem Kampfen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Durch Verseifen des Öles mit alkoh. Kali ließen sich geringe Mengen eines Phenols und einer festen Säure (Caprinsäure?), sowie Essigsäure und Ameisensäure feststellen. Durch Behandeln des verseiften Öles mit Na und Zers. der von den Terpenen getrennten Alkoholate mit Wasserdampf wurde Borneol, Linalool(?) und ein bei 248—265° sd., dickes, grünblau gefärbtes Öl erhalten, welch' letzteres mit dem blauen Öl des Kamillen und Galbanumöles, wenn auch nicht gerade identisch, so doch sehr nahe verwandt sein muß. (Arch. der Pharm. 243. 238—46. 6/5. und 5/6. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

A. Hellström, *Über einen weißen Perubalsam*. Der aus Honduras stammende Balsam ist wahrscheinlich identisch mit dem von DIETERICH (Helfenberger Ann. 1901. 42), bezw. von THOMS u. BILTZ (Z. Österr. Apoth.-V. 42. 943; C. 1904. II. 1047) untersuchten Prod. Trübe, sirupdicke, gelbe Fl. von styraxartigem Geruch, $D. 1,089$, $[\alpha]_D^{20} = +7,20^\circ$, $n_D^{20} = 1,59246$, $SZ. = 27,4$, $VZ. = 165,5$, $EZ. = 138,0$, in A. l. = 94,1%, Cinnamengehalt (aromatische Ester) = 74,5%. — Der in 96%ig. A. unl. Anteil bildete ein amorphes, grauweißes, geschmack- und geruchloses Pulver, F. 130° (unscharf), l. in Chlf., Aceton, Essigäther, Bzl. und CS_2 , unl. in A. u. Ä. Beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge lieferte dieser Körper *Zimtsäure* und *Honduresen*, $C_{34}H_{64}O_{10}$, fast weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, F. 310—315° (unscharf), l. in w. konz. H_2SO_4 mit gelbgrünbrauner Farbe. — Der in 96%ig. A. l. Anteil des Balsams gab, nachdem er in Ä. gel. worden war, an 5%ig. Sodalsg. Zimtsäure u. *Honduresinol*, $C_{18}H_{28}O_2$, ab; weißes, amorphes Pulver, F. 286°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., swl. in PAe., kaum l. in 1%ig. Kalilauge, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, gibt die Cholesterinreaktion, bildet ein in Nadeln kristallisierendes Na-Salz.

Durch Ausschütteln der vom Honduresen befreiten äth. Lsg. mit 1%ig. Kalilauge, Füllen der alkal. Fl. mit 33%ig. Natronlauge und Zers. des Na-Salzes mit verd. H_2SO_4 erhielt Vf. ein zweites Resinol, das *Styresinol*, $C_{18}H_{28}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 156—161°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe., gibt die Cholesterinrk., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, bildet ein kristallinisches K-Salz. Die Mutterlauge des Styresinols enthielt Zimtsäure und ein braunes Harz, welches beim Verseifen mit 15%ig. Natronlauge Zimtsäure u. *Honduresinotannol*, $C_{40}H_{68}O_{10}$, lieferte; braunes, geruchloses Pulver, sintert bei 300°, ohne bei 315° zu schm., l. in Aceton, Essigäther, A. u. CS_2 , unl. in Ä., PAe., Chlf. u. Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen grünbraunen, mit Bleiacetat einen schmutzig gelben, mit $K_2Cr_2O_7$ einen schwach rotgelben, mit Kalilauge einen braunen Nd. Bildet ein amorphes,

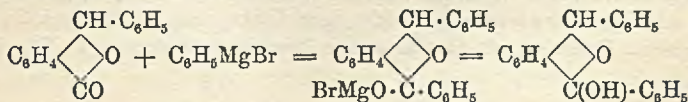
bei 215° schm., hellgelbes Acetylderivat. Wird durch Leimlsg. gefällt, durch konz. HCl in der Hitze geschwärzt.

Vanillin fehlt in dem Balsam. — Nach der Behandlung der äth. Balsamlsg. mit 1%ig. Kalilauge und Natriumbisulfatlsg. wurde der Ä. abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Hierbei wurde ein KW-stoff (Terpen), C₁₀H₁₆, Kp. 261—262°, farbloses, aromatisch riechendes Öl, gemischt mit einem aromatischen A., erhalten. Die Verseifung des Destillationsrückstandes lieferte schliesslich Zimtsäure, Zimtalkohol, Phenylpropylalkohol u. eine geringe Menge Styresinol. — Der untersuchte Balsam stammt weder von den Früchten der Toluifera Pereirae, noch ist er identisch mit dem von STENHOUSE untersuchten Balsam, noch kann er durch Einschnitte in den Stamm der Toluifera Pereirae gewonnen worden sein oder mit dem amerikanischen Styrax in Zusammenhang stehen. — Der Balsam enthält über 25% Zimtsäure, zum grössten Teil in Form von Estern. (Arch. der Pharm. 243. 218—37. 6/5. Zürich. Pharm. Abt. des Eidgen. Polytechnikums.)
DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über das Methylnataloemodin und das Nataloemodin*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1111; C. 1902. II. 62.) Vf. hat seine Arbeiten an einer grösseren Menge Natalaloe fortgeführt und folgendes gefunden. — Das *Methylnataloemodin*, C₆H₃(OH)<(CH₂)₂>C₆H(OH)(OCH₃)(CH₃), kristallisiert in orangefarbenen, nicht, wie l. c. angegeben worden ist, in blafs orangegelben Nadeln. Durch 15—18-stdg. Erhitzen mit einem grossen Überschuss von KOH auf nahezu 300° wird das Methylnataloemodin zum grössten Teil in ein schwarzes, in Alkalien l. Pulver verwandelt, welchem nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ durch Ä. eine geringe Menge einer S., wahrscheinlich *α-Oxyisophtalsäure*, F. 293° (korr.), verkohlt unter Gasentw. bei 295°, entzogen werden konnte. Rauchende HNO₃ verbrennt das Methylnataloemodin glatt zu Oxalsäure. Durch 60-stdg. Erhitzen mit einem sehr grossen Überschuss von Br im Rohr auf 130° geht das Methylnataloemodin in *Pentabrommethylnataloemodin*, C₁₀H₇O₅Br₅, über; mahagonirote Nadeln aus Holzgeist, F. 293—295° (korr.), swl. in sd. Holzgeist, leichter in Eg. und Toluol, unl. in konz. H₂SO₄, l. in verd. Alkalien mit kirschroter Farbe. *Diacetylmethylnataloemodin*, C₆H₃(C₂H₃O₂)<(CO)₂>C₆H(C₂H₃O₂)(OCH₃)(CH₃), durch 4-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf 130°, gelbe Nadeln aus Holzgeist, F. 169° (korr.), l. in A., Holzgeist und Chlf., unl. in W., kaum l. in Ä.

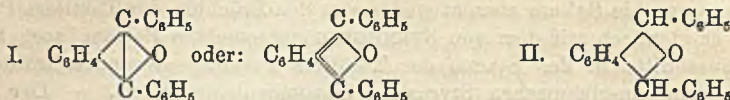
Durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter HCl im Rohr auf 180° wird das Methylnataloemodin unter Abspaltung von CH₃Cl in *Nataloemodin*, C₆H₃(OH)<(CO)₂>C₆H(OH)₂(CH₃) + H₂O, verwandelt. F. 214,5° (korr.), l. in konz. H₂SO₄ mit johannisbeerroter, in verd. wss. Alkalien mit kirschroter, durch überschüssiges Alkali in Violett übergehender Farbe. *Triacetylnataloemodin*, C₆H₃(C₂H₃O₂)<(CO)₂>C₆H(C₂H₃O₂)₂(CH₃), zitronengelbe Nadeln aus Holzgeist, F. 203,7° (korr.), wl. selbst in der Siedehitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1464—66. [29/5.*]) DÜSTERB.

A. Guyot u. J. Catel, *Beitrag zur Kenntnis der Benzodihydrofurfuran-derivate*. (Vgl. C. 1905. I. 679.) Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Monophenylphtalid in Ggw. von Ä. entsteht gemäß der Gleichung:



Diphenyloxy-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran, farblose Kristalle, ll. in allen organ. Lösungsmitteln. Trägt man umgekehrt die Phenylphtalidlsg. in das Phenylmagnesiumbromid ein, so bildet sich gleichzeitig eine gewisse Menge von *o-Benz-*

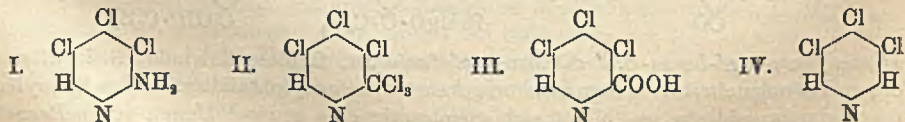
hydriyltriphenylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Das Diphenyloxybenzodihydrofurfuran verliert mit der größten Leichtigkeit durch einfaches Trocknen im Trockenschrank oder durch Kochen seiner Eg.-Lsg. oder durch Zusatz einer Spur HCl zu seiner alkoh. Lsg. 1 Mol. W. und geht dabei in die Verb. I. über, intensiv gelblich Blättchen, F. 125°, deren Bzl.-Lagg. schön grün fluoreszieren. Diese Verb. verwandelt sich unter dem Einfluss von Na-Amalgam in *Diphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran* (II.) vom F. 96° und durch Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. in *o-Dibenzoylbenzol*, $C_6H_4(COC_6H_5)_2$.



Das auf diese Weise leicht zugänglich gewordene *o-Dibenzoylbenzol* liefert bei der Reduktion mittels Na-Amalgam *o-Dibenzhydriylbenzol*, $C_6H_4(CHOH \cdot C_6H_5)_2$, F. 128°, welches gleichfalls durch Reduktion des Diphenyloxy- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfurans erhalten wird u. in Eg.-Lsg. unter dem Einfluss von einigen Tropfen HCl 1 Mol. W. verliert und in Diphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran übergeht. — *o-Dibenzoylbenzoldihydrazon*, $C_6H_4[C(C_6H_5)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$, F. 165°. — *Diphenylphtalazin*, $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(C_6H_5) : N \\ C(C_6H_5) : N \end{matrix} \right\rangle$, aus *o-Dibenzoylbenzol* und Hydrazinhydrat, F. 192°, l. in stark verd. Mineralsäuren, bildet ein kristallinisches Chloroplatinat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1348—50. [15/5.*]) DÜSTERBEHN.

B. Fosse und L. Lesage, *Basizität des Pyransauerstoffs. Halogendoppelsalze einiger Metalle und des Dinaphtopyryls*. In verschiedenen Verb. spielt das Dinaphtopyrylradikal $-CH \langle (C_{10}H_8) \rangle O$ dieselbe Rolle, wie ein Alkalimetall, z. B. wie das Kalium. Diese Analogie tritt besonders deutlich bei dem Dinaphtopyrylchloroplatinat, $PtCl_4 + 2[Cl \cdot O \langle \begin{matrix} C_{10}H_8 \\ C_{10}H_8 \end{matrix} \rangle CH]$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 100; C. 1901. II. 429) u. den nachstehend beschriebenen Doppelsalzen in Erscheinung. — $PtCl_2 + 2ClC_{21}H_{13}O$, aus Kaliumchloroplatinat und Pyrylchlorid, grüne, fuchsinähnliche Kristalle. — $AuCl_3 + ClC_{21}H_{13}O$, mennigrotes, mikrokristallinisches Pulver. — $HgBr_2 + BrC_{21}H_{13}O$, rote, goldgelb reflektierende Kristalle. — $CuBr_2 + BrC_{21}H_{13}O$, grüne Kristalle. — $CdBr_2 + 2BrC_{21}H_{13}O$, rote, grün reflektierende Kristalle. — $FeBr_3 + BrC_{21}H_{13}O$, rote, goldgelb reflektierende Kristalle. — $MnBr_2 + 2C_{21}H_{13}O$, rote, goldgelb reflektierende Kristalle. — $CoBr_2 + 2C_{21}H_{13}O$, rote, metallisch reflektierende Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1402—3. [22/5.*]) DÜSTERBEHN

William James Sell, *Die Chlorierung der Methyl-derivate des Pyridins*. 1. Teil. *2-Methylpyridin*. Wenn man 2-Methylpyridin mit einem Chlorstrom behandelt, wird das Molekül aufgespalten, und man erhält eine teerige M.; ebenso beim Erhitzen mit PCl_5 . Es wurde daher das mit HCl gesättigte Chlorhydrat chloriert. Als einziges festes Prod. entstand eine kristallinische Verb. C_6HCl_3N . Diese Verb. gibt bei mäßiger Erwärmen mit 80%iger H_2SO_4 eine *Trichlorpyridinsäure*, die ihrerseits beim Erhitzen mit Glycerin ein *Trichlorpyridin* vom F. 72—73° liefert.

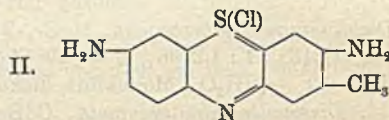
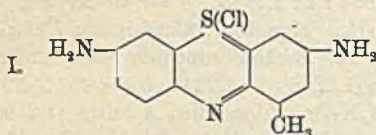


Da diese Trichlorpikolinsäure sich über ihr Amid nach der HOFMANNschen Methode in ein *Trichloraminopyridin* verwandeln lässt, für das früher (J. Chem. Soc. London 75. 980; 77. 771) die Konstitution I. bewiesen worden ist, so müssen die drei vorher genannten Verbb. durch die Formeln II. bis IV. dargestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 165—66. 30/5; Proc. Camb. Phil. Soc. 13. 119—20.) POSNER.

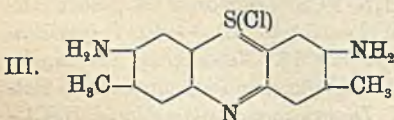
O. Hugo, *Kristallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin*. 1. *Tetracholinnickelrhodanid*, $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Kurze, monokline Säulen (1,1107 : 1 : 1,1418, $\beta = 50^\circ 6' 44''$). — 2. *Tetracholinferrorhodanid*, $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Dem vorigen isomorph, aber spielsig gestreckt nach c (1,1080 : 1 : 1,1303, $\beta = 50^\circ 21' 33''$). — 3. *Tetracholinmanganrhodanid*, $\text{Mn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Gleichfalls isomorph 1. Gestalt wie 2. (1,1025 : 1 : 1,1448, $\beta = 49^\circ 57'$). — 4. *Dichinolin kobaltrhodanid*, $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Monokline, abgestumpfte Säulen (0,7458 : 1 : 0,756, $\beta = 48^\circ 55' 54''$). — 5. *Dichinolinzinkrhodanid*, $\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Isomorph mit 4., aber feine Nadeln ($\alpha = 0,7445$). Weitere Doppelsalze des Chinolinrhodanids mit den Metallrhodaniden konnten in meßbarer Größe nicht erhalten werden. Das *Chinolinrhodanid* selbst entstand kristallisiert als Zersetzungsprod. aus den genannten Salzen, auf direktem Wege war die Darst. in meßbarer Größe unmöglich. Es bildet monokline Tafeln von rhombischem Habitus (1,331 : 1 : 2,1309, $\beta = 89^\circ 43' 20''$). — 6. *Dichinolinquecksilberchlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Monokline Nadeln nach der c-Achse zu Büscheln vereinigt (1,191 : 1 : 1,2021, $\beta = 49^\circ 42' 30''$). — 7. *Dichinolin kobaltchlorid*, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl}$. Isomorph mit 6. (1,1924 : 1 : 1,2011, $\beta = 49^\circ 49' 30''$). — 8. *Dichinolinzinkchlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl}$. Gleichfalls isomorph mit 6. (1,1894 : 1 : 1,1943, $\beta = 49^\circ 33' 7''$). — 9. *Dichinolinquecksilberbromid*, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$. Monoklin, ähnlich den Chloridsalzen (1,2138 : 1 : 1,2196, $\beta = 49^\circ 8' 4''$). — 10. *Dichinolin kobaltbromid*, $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$. Monokline, dicke Tafeln (1,2218 : 1 : 1,2241, $\beta = 49^\circ 5' 36''$). — 11. *Dichinolin kadmiumbromid*, $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$. Monoklin, spielsig (1,2160 : 1 : 1,2242, $\beta = 49^\circ 9' 13''$). — 12. *Dichinolinzinkbromid*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$. Isomorph 9. (1,2224 : 1 : 1,2252). — 13. *Dichinolinzinkjodid*, $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{J}$. Dünne Tafeln, monoklin, isomorph den Chloriden und Bromiden (1,2288 : 1 : 1,2925, $\beta = 49^\circ 51'$). — 14. *Tripyridin kobaltrhodanid*, $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Monokline Tafeln (0,8747 : 1 : 0,8590, $\beta = 45^\circ 5' 9''$). Deutlicher Pleochroismus (violett-blau). — 15. *Tripyridinmanganrhodanid*, $\text{Mn}(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Isomorph 14., aber allseitig gleichmäßig ausgebildet (0,8751 : 1 : 0,8671, $\beta = 45^\circ 49' 5''$). — 16. *Tripyridinferrorhodanid*, $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NCS}$. Isomorph mit 14., kettenartig aneinandergereihte Tafeln oder vereinzelt auftretende, allseitig gleichmäßig entwickelte Kristalle (0,8865 : 1 : 0,8655, $\beta = 44^\circ 41' 50''$). — 17. *Dipyridinquecksilberchlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl}$, bezw. $[\text{HgCl}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$. Triklone Platten, 0,5847 : 1 : ?, $\alpha = 88^\circ 49' 30''$, $\beta = 68^\circ 10' 36''$, $\gamma = 70^\circ 30' 2''$. — 18. *Dipyridinzinkchlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl}$, bezw. $[\text{ZnCl}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$. Triklone Tafeln, 0,5897 : 1 : 1,404, $\alpha = 70^\circ 34' 58''$, $\beta = 68^\circ 20' 52''$, $\gamma = 88^\circ 21' 41''$. — 19. *Monopyridin kadmiumchlorid*, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Cl}$, bezw. $[\text{CdCl}_2](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})$, rhombische Prismen, 0,4142 : 1 : 0,3827. — 20. *Dipyridinquecksilberbromid*, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$, bezw. $[\text{HgBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$. Triklone Platten, 0,5823 : 1 : 1,382, $\alpha = 70^\circ 28' 22''$, $\beta = 68^\circ 14' 40''$, $\gamma = 88^\circ 26' 44''$. — 21. *Dipyridinzinkbromid*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$, bezw. $[\text{ZnBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$, triklone, tafelige Kristalle, 0,5889 : 1 : 1,3764, $\alpha = 70^\circ 58' 26''$, $\beta = 68^\circ 36' 39''$, $\gamma = 87^\circ 48' 52''$. — 22. *Dipyridin kadmiumbromid*, $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{Br}$, bezw. $[\text{CdBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$, triklone Prismen, 0,5863 : 1 : 1,3485, $\alpha = 70^\circ 12' 50''$, $\beta = 68^\circ 30' 7''$, $\gamma = 88^\circ 4'$. — Von den Ergebnissen der Zusammenfassung der kristallographischen Unters. sei folgendes hervorgehoben: Vollkommener Isomorphismus herrscht in den Gruppen der

1. Tetrachinolinmetallrhodanide, 2. Dichinolinmetallrhodanide, 3. Dichinolinmetallchloride, 4. Dichinolinmetallbromide, 5. Dichinolinmetalljodide, 6. Tripyridinmetallrhodanide, 7. Dipyridinmetallchloride, 8. Dipyridinmetallbromide, dazu gesellt sich noch 9. das rhombische Monopyridinkadmiumchlorid. Die Haloidsalze des Chinolins einerseits u. die des Pyridins andererseits sind isomorph (3., 4., 5. sind eine monokline, 7., 8. eine triklone isomorphe Reihe). Durch den Eintritt des Pyridins an Stelle des Chinolins wird bei den Rhodaniden die Symmetrie des Aufbaues nicht gestört, nur das Gleichgewicht der Kristallmoleküle etwas verschoben, bei den Haloiden verschwindet die Symmetrie. Weiteres über die kristallographische Zusammengehörigkeit aller untersuchten Salze ist im Original nachzulesen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geolog. 1905. 289—308. 15/5. 321—32. 1/6.) HAZARD.

J. Formánek, Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Thiazime und Thiazone. II. Teil. (Vgl. C. 1905. I. 752.) Die *Toluthionine*, d. h. die in einem Benzolkern monomethylierten Thionine, unterscheiden sich spektroskopisch von den Thioninen in charakteristischer Weise. In wss. Lsg. 1 : 25000 besteht das Spektrum aus einem intensiven Streifen u. einem schwächeren Streifen links, also die umgekehrte Anordnung wie bei den Thioninen. Verdünnt man die Lsg. mit W., so nimmt die Intensität des rechten Streifens schneller ab, als diejenige des linken; bei der Verdünnung 1 : 50000 erscheint der linke Streifen intensiver, so dafs jetzt die Anordnung wie bei den Thioninen ist. In einer Tabelle werden die Absorptionsspektren der wss., alkoh. und amylalkoh. Lsgg. des *m*-Toluthioninchlorids (I.), des *o*-Toluthioninchlorids (II.), sowie der *N*-Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl- und Triäthyl-derivate dieser beiden zusammengestellt.



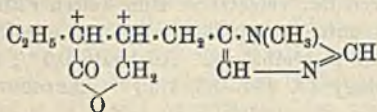
Es zeigte sich, dafs durch die Einführung eines Methyls in den Benzolkern des Thionins das Absorptionsspektrum nicht um denselben Wert verschoben wird wie durch Einführung in die Aminogruppe, ferner, dafs die Einführung des Methyls in die *o*-Stellung (zu NH_2) das Absorptionsspektrum nach links, in die *m*-Stellung dagegen nach rechts verschiebt. Sonst walten analoge Verhältnisse ob wie bei den Thioninen.



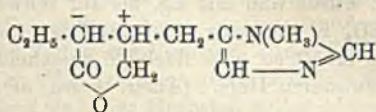
Der Vf. suchte ferner das Absorptionsspektrum des Tolazthioniumchlorids der Formel III. zu ermitteln. Es zeigte sich hierbei, dafs durch Oxydation der H_2S -haltigen Lsg. des Toluylendiaminchlorhydrats ein anderer Farbstoff erhalten wird, als durch Oxydation des Gemisches von Toluylendiaminthiosulfosäure u. *o*-Toluidinchlorhydrat; der Charakter beider Verbb. soll durch weitere Unterss. festgestellt werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 238—44 und 263—64. 15/5. und 1/6. Prag.) PRAGER.

Hooper Albert Dickinson Jowett, Die Konstitution des Pilocarpins. 1. Teil. *Überführung von Isopilocarpin in Pilocarpin.* Nach Ansicht des Vfs. sind Pilocarpin und Isopilocarpin Stereoisomere, entgegen der Ansicht von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1510; C. 1905. I. 1564). Sind die beiden Alkaloide stereoisomer, so müfste die Umwandlung von Isopilocarpin in Pilocarpin durch dasselbe Reagens gelingen, wie die umgekehrte Umwandlung. Erhitzt man reines *Isopilo-*

carpin mit alkoh. KOH, so erhält man ein Gemisch von Isopilocarpin mit wenig Pilocarpin, dessen Identität durch das Chlorhydrat (F. 201°, $[\alpha]_D = +92,8^\circ$) und Nitrat (F. 177—178°) erwiesen würden. Hiernach kommen den beiden Alkaloiden folgende Formeln zu:



Pilocarpin



Isopilocarpin

(Proceedings Chem. Soc. 21. 172—73. 30/5.)

POSNER.

William Sutherland, *Dynamische Diffusionstheorie von Nichtelektronen und die Molekulargröße von Albumin*. Mit Hilfe des STOKESSchen Satzes läßt sich für den Diffusionskoeffizienten D eines Nichtelektronen ableiten, daß der Wert $B^{1/2}D$, worin B das Molekularvolumen des gelösten Stoffes bedeutet, mit wachsendem B einem unteren Grenzwert zustrebt. Der Vergleich mit älteren Verss. ergibt die Gültigkeit der empirischen Formel $10^6 \cdot B^{1/2}D = b + kB^{1/2}$. Für W. als Lösungsmittel u. 16° ist $b = 21$ u. $k = 220$. Für große Moleküle gilt dann $10^6 B^{1/2}D = 21$. Aus den GRAHAMschen Bestst. von D für *Eieralbumin* berechnet sich sein Molekularvolumen B zu 27 000. Aus der prozentischen Zus. des Albumins und aus den vom Vf. früher angegebenen Werten für das Atomvolumen von C, H, N, O, S ergibt sich das Mol.-Gew. zu 32 814, entsprechend der Formel $\text{C}_{1436}\text{H}_{3364}\text{N}_{359}\text{O}_{452}\text{S}_{15}$. Diese Zahl ist ein Multiplum der von früheren Autoren als Minimalgewichte angegebenen Zahlen (5000—10000). (Philos. Mag. [6] 9. 781—85. 5/6. [März.] Melbourne.)

SACKUR.

G. Galeotti, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten*.

I. Mitteilung. *Gleichgewicht im System: Eieralbumin, Ammoniumsulfat, Wasser*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 492; C. 1904. I. 677) hat Vf. folgendes gefunden: Die Fällung des Eieralbumins durch Ammoniumsulfat ist ein reversibler Vorgang. Der Nd., der sich durch Mischung von Ovalbuminlsg. mit genügend konz. Ammoniumsulfat bildet, u. die Ablagerungen von Kristallen oder Globuliten beim Einengen bestehen aus dem gleichen Eiweißmaterial. Lsgg., die mit einer festen Phase von Albumin im Gleichgewicht stehen, werden durch die Punkte einer Isotherme dargestellt, die in Bezug auf das Feld, in welchem sie sich erstreckt, und bei 15° das Problem des Gleichgewichts dieses Systems graphisch veranschaulicht. Bei Mischung von Albumin mit Ammoniumsulfatlsg. entsteht manchmal erst nach einiger Zeit ein Nd.; dies beruht auf B. labiler Systeme, die eine Zeitlang als klare Lsgg. bestehen und sich dann in 2 Phasen, eine feste und eine flüssige trennen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 461—71. 6/6. [7/4.] Neapel. Inst. f. allgem. Patholog. d. kgl. Univ.)

NEUBERG.

Thomas B. Osborne und Isaac F. Harris, *Die Füllungsgrenzen einiger vegetabilischer Eiweißkörper durch Ammoniumsulfat*. 2. Mitteilung. Im Anschluß an frühere Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 837; C. 1903. II. 890) teilen Vf. mit, daß vegetabilische Globuline von den Albuminen nicht durch ihre Füllungsgrenzen mit Ammoniumsulfat charakterisiert, resp. getrennt werden können. (Amer. Journ. of Physiology 13. 436—47. 1/6. Lab. of the Connecticut Agricult. Experiment Station.)

ABDERHALDEN.

Henry B. Slade, *Bemerkung zur Darstellung von Nukleinsäure*. Vf. behandelt zur Darst. von Nukleinsäure das Ausgangsmaterial mit kaustischer Soda in AN-IX. 2.

wesenheit von Natriumacetat. Frische Bierhefe wurde z. B. mit 1,1 % ihres Gewichts an kaustischer Soda gerührt, dann in wenig W. gel. u. nun auf 100 Pfund Hefe ca. 2,8 Pfund Natriumacetat in Substanz zugefügt. Die Lsg. wurde 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen u. dann 1 Stde. gekocht. Die heisse Lsg. wurde nun mit Eg. bis zur schwachsauren Rk. versetzt u. zum kalten Filtrat, $MgSO_4$ in Substanz (5 % der Lsg.) und HCl unter beständigem Rühren zugefügt. Man erhält so eine flockige Ausscheidung der Nukleinsäure. Ausbeute 0,5 % der angewandten Hefe. (Amer. Journ. of Physiology 13. 464—65. 1/6.) ABDERH.

Physiologische Chemie.

A. Fernbach und J. Wolff, *Analogie zwischen der durch die Amylokoagulase koagulierten Stärke und der Stärke aus Erbsen*. Aus grünen Erbsen durch Zerkleinern mit destilliertem W. dargestelltes Stärkemehl bildet beim Kochen keinen Kleister, sondern gab eine filtrierbare M. Ein beträchtlicher Teil bleibt auf dem Filter zurück. Dieser färbt sich mit Jod blau. An Stelle der sphärischen oder leicht ovoiden Körner der ursprünglichen Stärke findet man gewissermaßen deren Skelett. Nach Verzuckerung mit Malz oder durch Kochen mit H_2SO_4 erhält man Rückstände, welche morphologisch denselben Anblick geben, sie färben sich jedoch mit Jod rosa oder braun. Diese Rückstände zeigen dieselben Charakteren, wie der nach Einw. der Amylokoagulase auf Kartoffelstärkekleister verbleibende Rest. Er löst sich in Soda, und die neutralisierte Lsg. färbt sich mit Jod tiefblau. Koagulierte Stärke und Erbsenstärke zeigen noch weitere Analogien. Beide geben nach dem Kochen mit wenig W. (1 : 10—15 W.) eine opake, gelatinöse M. beim Erkalten. Verwendet man mehr W., und filtriert man, so erhält man zunächst ein klares Filtrat, das bald je nach der Konzentration einen pulverigen oder gelatinösen Nd. gibt. Analogien ergeben sich auch, wenn man das quantitative Verhalten der beiden Stärkekarten zur Malzamylase in Betracht zieht. Die Erbsenstärke entspricht somit der koagulierten Kartoffelstärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1547 bis 1549. [5/6.*].) ABDERHALDEN.

M. Krause, *Vergleichende Untersuchungen über Pfeilgiftglucoside und andere Glucoside der Digitalisgruppe mit Hilfe des Brechungsexponenten und der Dispersion*. Vf. fand bei allen Pfeilgiftglucosiden Afrikas aus verschiedenen Gegenden und verschiedenen Ursprungs die gleiche Refraktometerzahl, sowohl bei den amorphen, resp. kryptokristallinischen, wie bei den kristallisierten. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 680—85. 8/5. Berlin. Lab. d. hydrother. Anstalt d. Univ.) ABDERHALDEN.

R. Freund, *Über Abyssinin und sein Vergleich mit einigen Digitalispräparaten*. Abyssinin ist ein in den Pfeilgiften der Eingeborenen in Deutsch-Ost-Afrika vorkommendes, aus der Bayamayo-Art der Acocontera dargestelltes, bisher zu den Strophantus-, resp. Digitaliskörpern gezähltes Gift. Vf. prüfte und verglich nun das Abyssinin mit der Digitaliswrkg. und fand, daß es im Beginne seiner Einw. eine digitalisähnliche Wrkg. zeigt, doch tritt keine tonisierende Wrkg. auf das Herz ein. Sehr bald tritt Verkürzung der Systole und Verlängerung der Diastole ein. Bald zeigt sich Herzlähmung. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 557—68. 8/5. Berlin. Hydrotherap. Univ.-Anstalt u. Path. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Max Winkel, *Über die im Fruchtfleisch süßer Früchte vorkommenden gerbstoffhaltigen Inhaltkörper*. (Vgl. HARTWICH und WINKEL, Arch. der Pharm. 242. 462; C. 1904. II. 783.) Auf die Publikation von TICHOMIROFF (C. r. d. l'Acad. des

sciences 139. 305; C. 1904. II. 717) bezug nehmend, teilt Vf. mit, daß er derartige *Gerbstoffschläuche*, bezw. -säcke noch in einer ganzen Reihe von Früchten gefunden habe. Ferner enthält das Fruchtfleisch unserer heimischen Obstgewächse Gerbstoffzellen, die sich von den erwähnten Schläuchen dadurch unterscheiden, daß sie ohne Reagens in dem übrigen Parenchym nicht erkennbar sind. Vf. wird seine Unterss. im Laufe des Sommers an frischen Früchten weiterführen. — Zu der Angabe TICHOMIROFFS, daß der Inhalt der genannten Zellen aus Gerbstoff, einem Glucosid, Eiweiß und Harzsubstanzen bestehe, bemerkt Vf., daß hier nicht zwischen Gerbstoff u. Glucosid zu unterscheiden sei, sondern daß der Gerbstoff selbst glucosidischer Natur, und zwar ein Phloroglucotannoid sei. (Pharm. Zeitung 50. 453—54. 31/5. Zürich. Pharm. Inst. d. Eidgen. Polytechnikums.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch u. Paul, *Über das Euphorbium*. Das zu der vorliegenden Arbeit benutzte Roh-Euphorbium zeigte folgende Konstanten: SZ. direkt = 35, indirekt = 38,7, VZ. k. nach 24 Stunden = 83,5, nach 48 Stunden = 86,3, VZ. h. nach 15 Minuten = 98, nach 30 Minuten = 108,7, nach 45 Minuten = 107,8, nach 1 Std. = 108,7, Methylzahl nach ZEISEL = 1,68. Das Roh-Euphorbium löste sich in 50% ig. A. zu 34%, in 60% ig. A. zu 44%, in 75% ig. A. zu 50%, in 90% A. zu 62%, in 96% A. zu 74—75%, in Ä. zu 56%, in Aceton zu 80%, in Chlf. zu 60%, in Essigäther u. Toluol zu 62%, in Amylalkohol zu 74%, in CS₂ zu 88%, in PAe. zu 36%, in Eg. zu 96%, in W. zu 32,5%. Durch Ätherextraktion erhaltenes Reinharz zeigte die SZ. direkt = 39,19, indirekt = 40,42, die VZ. = 100,15, durch Alkoholextraktion erhaltenes Reinharz die SZ. direkt = 18,68, indirekt = 20,1. Der Aschegehalt des Roh-Euphorbiums betrug beim Glühen über dem Gebläse 4,065%, beim Glühen über dem Bunsenbrenner 8%; die Asche bestand zum weitesten größten Teil aus Ca, daneben fanden sich geringe Mengen von Mg und Na, ferner Phosphorsäure u. Spuren von Fe u. Cl. Im Euphorbium war eine geringe Menge N nachzuweisen, der wahrscheinlich aus einer kleinen Menge des Plasmas der Milchröhren stammt. — Eine charakteristische Identitätsrk. des Euphorbiums ist die folgende: Unterschichtet man einen filtrierten Petrolätherauszug des Euphorbiums mit einer H₂SO₄, die auf 20 cem 1 Tropfen konz. HNO₃ enthält, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Fl. eine blutrote Zone von großer Beständigkeit. Nach dem Umschütteln der Fl. färbt sich die gesamte H₂SO₄ dauernd schön rot.

Durch Extraktion der äth. Lsg. des ätherl. Anteils des Euphorbiums mit 1% ig. Ammoniumcarbonatlsg. wurde zu 0,7% eine amorphe Harzsäure, die *Euphorbinsäure*, C₂₄H₃₀O₆, weißliches Pulver, F. 107—108°, zll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., unl. in W., SZ. direkt = 130,4, indirekt = 135,2, VZ. = 204,4, erhalten. — An 1% ig. Soda- u. KOH-Lsg. gab die durch Ammoniumcarbonatlsg. erschöpfte äth. Euphorbiumlsg. nichts ab, dagegen liefs sich dieser Lsg. durch Natriumbisulfit eine geringe Menge eines bei 126° schm., kristallinischen, angenehm riechenden Aldehyds entziehen. — Die von Harzsäuren und Aldehyd befreite, etwas eingeeengte äth. Euphorbiumlsg. wurde so lange in der Kälte mit niedrig sd. PAe. extrahiert, bis dieser kein Euphorbon mehr aufnahm, d. h. bis die PAe-Lsg. keine Kristalle mehr zeigte, u. das zurückbleibende Rescengemisch darauf der gleichzeitigen Einw. von 1% ig. Kalilauge u. Wasserdampf unterworfen, bis eine Einw. der Kalilauge nicht mehr stattfand. Die Menge des durch KOH nicht angreifbaren Anteils, des *Euphorboresens*, C₃₃H₄₈O₄, — gelblich weißes, amorphes Pulver, F. 74—76° (unscharf) —, betrug 2%. Das wss. Destillat enthielt kein äth. Öl. Die wss. Verseifungslauge schied auf Säurezusatz ein gelblichweißes Pulver in einer Menge von 19% des Euphorbiums aus, welches nunmehr in verd. Kalilauge völlig unl. war und mit α -Euphorboresen bezeichnet wurde; Zus. C₂₈H₄₈O, F. ca. 75°, l. in A., Ä. u. Chlf.

Der wasserlös. Anteil des Euphorbiums bestand aus *äpfelsauren Salzen*, insbesondere aus dem sauren Calciumsalz; freie Äpfelsäure war nicht vorhanden. Auf Grund der Aschebest. ergab sich der Gehalt des Euphorbins an äpfelsauren Salzen zu ca. 25%. — Gummi enthielt das Euphorbium nicht, dagegen 1,26% Pentosane u. ca. 0,25% Stärke.

Das wie oben angegeben durch PAe. von den amorphen Resenen getrennte *Euphorbon* wurde durch wiederholte Kristallisation aus h. A., später aus h. Aceton gereinigt; es bildete dann weiße, geruch- u. geschmacklose Nadeln vom F. 115 bis 116°, l. in Ä., PAe., Chlf., A., Aceton u. Bzl., schwerer in verd. A. Analyse u. Molekulargewichtsbest. führten zur Formel $C_{30}H_{48}O$; Jodzahl nach HANUS = 100,606, nach HÜBL = 112,108. Das reine Euphorbon ist optisch inaktiv; es ließ sich weder acetylieren, noch benzoyleieren. Durch schm. KOH wird es bei 250° zers., durch sd. alkoh. Kalilauge aber nicht angegriffen. Durch Einw. von HNO_3 , D. 1,34, bei Wasserbadtemperatur wurde eine gelbe Lsg. erzielt, die auf Zusatz von W. eine amorphe, hellgelbe, in Alkalien u. Alkalicarbonaten mit intensiv dunkelgelbroter Farbe l. S. von der Zus. $C_{27}H_{51}O_7(NO_2)_2$ (?) abschied. Im Vakuum sublimierte u. destillierte das Euphorbon unzers.; das sublimierte Euphorbon zeigte die gleiche Zus. u. den gleichen F., wie das aus Aceton kristallisierte. — Das scharfe Prinzip des Euphorbiums dürfte ein den Bitterstoffen ähnlicher Körper sein, der als Beisubstanz des Harzes im Sinne der TSCHIRCHSchen Terminologie aufzufassen ist. Die eigentlichen Harzanteile des Euphorbiums haben mit der Schärfe des Euphorbiums nichts zu tun. Der scharfe Stoff ist l. in W., A. u. Ä. (Arch. der Pharm. 243. 249—91. 5/6. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

A. Tschirch u. P. A. A. F. Eijken, *Untersuchung von in Bern kultivierten Rhizomen von Rheum palmatum und Rheum officinale*. (Vgl. TSCHIRCH und HEURBERGER, Arch. der Pharm. 240. 596; C. 1903. I. 175.) Die frischen Schnittflächen der Rhizome verfärbten sich an der Luft stark, wahrscheinlich infolge der Gegw. von Gallussäure, ein Beweis dafür, daß die eigentliche Schälung des Rhabarbers erst im trocknen oder halbtrocknen Zustande erfolgt. — Die trocknen, grob gepulverten Rhizome enthielten größere Mengen von freien u. gebundenen Oxymethylantrachinonen, die in üblicher Weise auf Chrysophansäure, Emodin u. Rhein verarbeitet wurden.

Das Rhizom von *Rheum palmatum*: Die *Chrysophansäure* schm. bei 162°, enthielt also noch Chrysophansäuremethylläther. — In Übereinstimmung mit den Angaben von HESSE haben Vf. durch Auflösen von Chrysophansäure in w. 20% ig. NH_3 , Stehenlassen der Lsg. während 3 Tage, Filtrieren u. Übersättigen des Filtrats mit HCl einen aus verd. Essigsäure in dunkelbraunroten, glänzenden Nadeln kristallisierenden Körper (*Aminochrysophansäure*?) erhalten, F. oberhalb 260°, unl. in Ä., l. in w. Eg. mit blutroter, in A. mit orangeroter, durch Alkalien u. Erdalkalien in Rot übergelender Farbe. Absorptionsspektren der verd.-alkoh. u. alkoh.-alkal. Lsg. Ob es sich hier wie beim Aminoemodin u. Aminorhein wirklich um Amino-verb. oder um Ammoniumsalze handelt, ist noch nicht erwiesen. — Wird Emodin in 20% ig. NH_3 gelöst, die Lsg. stehen gelassen, darauf mit HCl gefällt, der Nd. in Eg. gel., das sich abscheidende unveränderte Emodin abfiltriert u. das Filtrat in W. gegossen, so fällt *Aminoemodin* (oder Ammoniakemodin) in Form eines purpurroten Pulvers, unl. in Ä., l. in A mit kirschroter Farbe, wird durch Sodalsg. anscheinend bereits zers., aus. Absorptionsspektren des Aminoemodins u. des *Emodins*. — Aus dem sodal. Anteil der Oxymethylantrachinone wurde durch Toluol außer dem Emodin noch ein zweiter Körper, das *Isoemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, ausgezogen. Sublimiert in federartigen Kristallen, F. 212°, l. in Ä., A., Bzl., Chlf., Eg., ätzenden u. kohlen-sauren Alkalien, in h. Toluol leichter l., als das Emodin; $FeCl_3$ färbt die

alkoh. Lsg. dunkelbraunrot, Baryt- u. Kalkw. fällen kirschrote Flocken. Das Isoemodin ist wahrscheinlich identisch mit dem *Rhabarberon* von HESSE. — *Rhein*, $C_{11}H_8O_6$, hellgelbe Nadeln aus Pyridin, F. 314°. *Diacetylrhein*, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_6$ oder $C_{15}H_6(C_2H_3O)_2O_6$, hellgelbe Nadeln, F. 247—248°. Es bleibt immer noch zweifelhaft, ob das Rhein ein Tetraoxymethylanthrachinon oder der Methylenäther eines solchen ist. Das *Aminorhein* (oder Ammoniakrhein) wurde wie das Aminoemodin gewonnen; es bildet eine braune, in A. mit orangeroter, in Barytw. mit kirschroter Farbe l. Substanz. Absorptionsspektren des Rheins u. Aminorheins.

Das Rhizom von *Rheum officinale* Baillon: Isoliert wurden Chrysophansäure vom F. 172°, Isoemodin u. Rhein, aber kein Emodin. — Die Wurzeln von *Rheum officinale* Baillon: Enthielten die gleichen Bestandteile wie die Rhizome. — In den Stengeln, Blättern u. Früchten der genannten Rheumarten ließen sich Oxymethylanthrachinone nur auf mikrochemischem Wege in sehr geringer Menge nachweisen. — Die frischen Rhizome enthalten eine Oxydase. — *Rheum palmatum* ist beträchtlich reicher an Emodin, wie *Rheum officinale*, bei dem das Emodin gegenüber der Chrysophansäure stark zurücktritt. (Schweiz. Wechschr. für Pharm. 1904. Nr. 40 u. 41; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

G. André, *Über die Umwandlungen der Stickstoffsubstanzen in den Samen während des Reifeprozesses*. (Forts. von C. 1905. I. 37.) Die an Samen der spanischen Bohne, der weißen Lupine u. des Mais ausgeführte Unters. hat folgendes ergeben. Die Umwandlung der N-Substanz vollzieht sich während des Reifeprozesses in umgekehrter Weise, wie beim Keimen. Das Albumin erscheint erst gegen Schluß des Reifeprozesses u. verschwindet sehr bald nach dem Beginn der Keimung. Das Legumin tritt schon in einem früheren Stadium des Reifeprozesses auf; es ist im reifen Samen in weit größerer Menge vorhanden, als das Albumin u. findet sich, obgleich seine Menge während des Keimprozesses abnimmt, noch in dem Pflänzchen vor, wenn dieses bereits das Gewicht des ursprünglichen Samens erreicht hat. Die l. Amide stellen den Anfangszustand der komplexen N-Substanz des werdenden Samens dar. Mit fortschreitender Reife kondensieren sich diese Amide u. wandeln sich unter Wasserabgabe um; ihr N bildet schließlich nur einen ziemlich kleinen Bruchteil des Gesamt-N. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1417—19. [22/5.*])

DÜSTERBEHN.

E. Chuard u. F. Porchet, *Untersuchungen über das Anhaften der Grünspanlösungen, verglichen mit demjenigen der zur Bekämpfung des Meltauces dienenden Kupferbrühen*. Seit einigen Jahren werden in gewissen Gegenden die Kupferbrühen durch 1% wss. Lsgg. von neutralem Kupferacetat ersetzt. Da es wegen der großen Löslichkeit dieses Salzes möglich war, daß der durch das Spritzen der Blätter mit Kupferacetatlg. erzeugte dünne Kupferüberzug durch den Regen wieder weggeschwemmt wird, haben Vf. diese Frage studiert u. gefunden, daß beim Verdunsten der verd. Lsg. an der Luft sich das neutrale Kupferacetat in basisches, unl. oder doch swl. Salz verwandelt. Ist der Kupferüberzug einmal getrocknet, so wird selbst bei langanhaltendem Regen noch genügend Kupfer von den Blättern zurückgehalten. Weitere Verss. ergaben, daß von dem durch Bordeauxbrühe, Burgunderbrühe und die 1% ig. Kupferacetatlg. auf die Blätter gebrachten Cu im Falle der Kupferacetatlg. am meisten haften geblieben war. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1354 bis 56. [15/5.*])

DÜSTERBEHN.

A. J. Kunkel, *Beiträge zur Frage des normalen Arsens*. Vf. hat zur Entscheidung der vielfach ventilierten Frage nach dem V. von As im normalen Organismus die bisherigen Angaben mit besonderer Sorgfalt nachgeprüft. Die angewandte Methode bestand darin, daß As ohne eigentliche Zerstörung der organischen

Substanz in konz. salzsaurer Lsg., event. nach erfolgter Reduktion durch Ferrosalz als AsCl_3 abdestilliert wird. Im Destillat wird bei größeren As-Mengen dieses als Sulfür gefällt, bei kleineren nach dem MARSHSchen Prinzip in AsH_3 und weiter in As verwandelt. Zweckmäßig wird der H elektrolytisch an einer Ag-Kathode entwickelt. Man hat darauf zu achten, daß die Temperatur der siedenden HCl-Lsg. gegen 108° beträgt, was man durch Zusatz reichlicher Menge HCl (D. 1,19) erreicht, denn unter 100° destilliert AsCl_3 nur sehr langsam und unvollständig. — Mit dieser Methode wurde in der Kissinger Soole (in ihrem Graderstein) As nachgewiesen, ebenso im Muschelkalk u. Buntsandstein aus der Gegend von Würzburg und im Mainlöfs, ferner in etlichen Kesselsteinen. In tierischen Organen, besonders in Schilddrüsen, sowie in Ochsenzähnen, hat Vf. im Gegensatz zu GAUTIER und BERTRAND Arsen stets vormist. Es muß jedoch bemerkt werden, daß Vfs. Methode keine organischen As-Verbb. anzeigt, die durch HCl nicht zerlegt werden. GOSIOS biologischer Arsennachweis mittels *Penicillium brevicaulis* hält Vf. für nicht geeignet, da auch arsenfreie Nährsubstrate in Berührung mit der Kultur einen gewissen Geruch ergeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 511—29. 6/6. [18/4.] Würzburg.)

NEUBERG.

P. Cernovodeanu und V. Henri, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Hämolyse. II.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 101; C. 1905. I. 545.) Es besteht eine Beziehung zwischen der Absorptionsgeschwindigkeit des Hämolytins durch die roten Blutkörperchen und dem Geschwindigkeitsgesetz der Hämolyse; je größer jene ist, desto rascher geht diese vor sich. Beeinträchtigt man z. B. durch den Zusatz von anorganischen Kolloiden die Absorption, so wird die Hämolyse verzögert. Ist ein Serum im Stande mehrere Arten von Blutkörperchen zu lösen, u. läßt man es auf eine Mischung von diesen einwirken, so ist die Wrkg. geringer als zu erwarten ist. Andererseits ist die Hämolyse zweier Sera auf eine Art von Blutkörperchen bei gemeinsamer Wrkg. stärker, als der Summe der Einzelgeschwindigkeiten entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1394—96. [22/5.*].)

SACKUR.

N. Sieber, *Zur Frage nach dem glykolytischen Prinzip des Blutfibrins.* Die Verfasserin hat eine größere Reihe von Verss. zur Klärung einiger strittiger Punkte in der Glykolysefrage vorgenommen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das Zustandekommen der Glykolyse ist zahlenmäßig abhängig von dem glykolytischen Agens und dem Zucker. Dieser Umstand schließt die mehrfach behauptete Mitwirkung von Bakterien aus; letztere ist auch ausgeschlossen, weil sich bakterizide Stoffe im Fibrin ausdrücklich nachweisen lassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 560—79. 6/6. [22/4.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. f. experim. Medizin.)

NEUBERG.

F. Hamburger und A. v. Reuss, *Über die Wirkung artfremden genuinen Eiweißes auf die Leukozyten.* Jedes Tier reagiert auf die Einverleibung von Zellen und genuinen Eiweißkörpern, die einer fremden Tierspezies entnommen sind, wie auf ein Gift. Wenn Substanzen, die den Organismus mehr oder weniger zu schädigen vermögen, die Leukozytenzahl sehr intensiv beeinflussen, ein Verschwinden der Leukozyten aus den großen Gefäßen zur Folge haben, so müßten genuine Eiweißkörper von einer fremden Tierart auf die Leukozytenzahl ähnlich einwirken. Rinder-, Kuhmilch, Menschenserum und -milch, Pferde-, Schweine- und Hühnerserum, sowie Hühnereiklar Kaninchen injiziert, hatte in der Tat eine rapide Abnahme der Leukozytenzahl im Venenblut zur Folge, während die Injektion von artgleichem Blutserum, sowie von physiologischer NaCl-Lsg. keine oder nur eine ganz geringe Abnahme der Leukozyten bewirkte. Vf. führen diesen Befund auf eine Giftwrkg. des artfremden Eiweißes zurück. Sämtliche Eiweißarten, mit Ausnahme des Pferde-

serums, waren im Stande, eine sehr beträchtliche Hypoleukozytose hervorzurufen. (Z. f. Biolog. 47. 24—41. Lab. Univ.-Kinderklin. Wien.) PROSKAUER.

J. Wohlgemuth, *Über das Nukleoprotein der Leber*. 97 g Leberprotein wurden mit Schwefelsäure hydrolysiert und die Diamino- und Monoaminosäuren bestimmt. Erhalten wurden Arginin (als Pikrolonat), Lysin, Tyrosin, Leucin, Glykokoll, Alanin, α -Prolin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin und Histidin wahrscheinlich gemacht. Die Monoaminosäuren waren durch Veresterung und Dest. der Ester nach E. FISCHER gewonnen worden. Aus dem Destillationsrückstand gewann Vf. wie schon mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4362; C. 1905. I. 105), Oxyaminokorksäure und Oxydiaminosebacinsäure. Von letzterer stellte Vf. die Phenylcyanatverb. dar, die in rhombischen Nadeln kristallisiert, bei 206° schmilzt, und deren N-Analyse einen gut stimmenden Wert gab. Von den Kupfersalzen der genannten SS., von denen übrigens dasjenige der Oxyaminokorksäure amorph war, hatte Vf. von diesem 0,5 g, von dem Kupfersalz der Oxydiaminosebacinsäure 1,5 g in Händen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 530—39. 6/6. [20/4.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.)

ABDERHALDEN.

N. A. Barbieri, *Die Cerebrine und die Cerebrinsäure als präformierte Verbindungen des Nervengewebes unter Ausschluss des Protogons*. Vf. weist nach, dass das Protogon kein Gemisch von Cerebrin und Lecithin, sondern ein solches von Cerebrin u. einem phosphorhaltigen Körper = Cerebrinsäure ist. Zur Darst. dieser Verb. befreite Vf. das Gehirn von Säugetieren von Blut und Umhüllungen, und wusch es mit Ä., dann wurde es zu einer pulpösen M. zerdrückt und in $\frac{1}{4}$ seines Volumens an destilliertem W. eingerührt und während mehrerer Wochen mit Ä. bei 65° erschöpft. Es bildeten sich dann drei Schichten, eine wss., die Globuline und Albumine enthielt, eine äth. und eine Zwischenschicht von ungelöster Gehirnmasse. Erster wurde stärker eingeengt und schied dann die Cerebrinsäure (FREMY) ab, die aus A. kristallisiert wurde. Sie färbt sich schwarz durch Osmiumsäure und schm. bei 176° und gibt bei der Hydrolyse keinen reduzierenden Zucker. Ferner finden sich im Ä. Fettsäuren, Oleophosphorsäure und Cholesterin. Die Zwischenschicht wurde mit A. von 45° gewaschen u. dann mit einem Überschuss von absol. A. gekocht. Beim Einengen des A. fällt eine flockige M. aus. Sie schmilzt bei 170°. Aus der Mutterlauge liessen sich weitere Cerebrine vom F. 185° und 151° gewinnen. Beim Hydrolysieren dieser Cerebrine erhält man einen reduzierten Zucker, eine Base und höhere Fettsäuren. Dieselben Verb. vermochte Vf. auch bei direkter Extraktion durch Ä., CS₂ und A. zu isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1551—53. [5/6.*])

ABDERHALDEN.

J. Tribot, *Die Verbrennungswärmen und die chemische Zusammensetzung des Nervengewebes und der Muskulatur von Meerschweinchen in Beziehung zu ihrem Alter*. Vf. bestimmte den Kalorienwert der Eiweißkörper u. des Fettes im Muskel- und Nervengewebe von Meerschweinchen verschiedenen Alters und fand, dass der Gehalt an Fett im Muskelgewebe gegen den 180. Tag ein Maximum erreicht, im Nervengewebe gegen den 120. Tag. Die Eiweißstoffe zeigen zur gleicher Zeit ein Minimum. Bezüglich der weiteren Daten sei auf die Originalarbeit verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1565—66. [5/6.*])

ABDERHALDEN.

V. Diamare, *Zweite Mitteilung über die physiologische Bedeutung der Langerhansschen Inseln im Pankreas*. Neuere Verss. (Centr.-Bl. f. Physiol. 18. 432; C. 1904. II. 1329) ergaben, dass die Ökonomie der Glucose im Körper an eine endokrine Funktion der LANGERHANSschen Inseln gebunden ist. Die glykolytische Wrkg. der Inseln ist in vitro sehr schwach: es ist an ihre direkte Wirkung auf Glucose absolut nicht zu denken. Alles führt darauf hin, anzunehmen, dass die

Inseln eine nur indirekte Wrkg. auf die allgemeine Glykolyse des Körpers ausüben, in dem Sinne, daß ihre Sekretion eine zymoplastische oder aktivierende Substanz liefert. — Hyperglykämie u. Diabetes sind an ein ungenügendes Funktionieren der Inseln gebunden. Auf experimentellem Wege wird mittels der Glucose eine teilweise Änderung ihres histologischen Baues herbeigeführt. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 99—100. 20/5. [10/4.])
ABDERHALDEN.

Ferdinand Dauwe, *Über die Absorption der Fermente durch Kolloide*. Seit langem ist bekannt, daß Substanzen mit großer Oberfläche Enzyme aufzunehmen im Stande sind; Vf. hat eingehend die Absorbierbarkeit des Pepsins studiert. Tierkohle, Kieselgur, koagul. Serum und Ovalbumin, Fibrin, Kasein, rohes u. gekochtes Fleisch, Fleischpulver absorbieren stark, schwächer wirksam sind Leim, Agar, leimgebendes Gewebe, Chondrin, Hämoglobin, Brot, Weizenmehl, Lecithin, Cholesterin; ganz oder fast fehlt die Absorption bei Ton, Quarzsand, Magnesiumphosphat, Glaspulver, Talcum, Reisstärke und mit A. koaguliertes Leberpulver. Das von Kieselgur aufgenommene Pepsin wird an HCl nur unvollkommen abgegeben, die Wrkg. von CaCO_3 u. MgCO_3 beruht möglicherweise auf der schwach alkal. Rk., die Pepsin vernichten kann. Die Größe der Oberfläche ist, wie ersichtlich, nicht entscheidend für die Absorption, da sie z. B. dem Ton und dem Glaspulver fehlt; wahrscheinlich spielen spezifische Beziehung zwischen Enzym und Substrat eine Rolle ähnlich den Vorgängen bei der Färberei, u. die Oberflächenspannung besitzt höchstens eine sekundäre Bedeutung. Verss. mit großen Eiweißwürfeln u. demselben Gewicht von feinem Eiweißbrei zeigen, daß gleichviel Pepsin absorbiert wird, d. h. es handelt sich um eine von der Oberfläche unabhängige Bindung. Letztere muß ziemlich fest sein; denn bringt man die mit Pepsin beladenen Eiweißstücke in Verdauungssalzsäure, so lösen sie sich bald, aber ein daneben liegendes METTSches Röhrchen wird nicht angegriffen; in diesem tritt erst dann Verdauung ein, wenn die Lsg. des Eiweißstückes bis zu einem bestimmten Grade fortgeschritten ist. Bei der Verdauung eines mit Ferment beladenen Eiweißwürfels findet in ihm eine Konzentration des Enzyms bis zu einem Sättigungszustande statt, erst dann tritt letzteres in die Außenlsg. über. Ein solches Eindringen des Fermentes in das koagulierte Eiweiß kann jedoch nur als Diffusionsvorgang aufgefaßt werden; tatsächlich kann im Inneren eines Eiweißwürfels, der in einer Pepsinlsg. gelegen hat, noch 0,5 cm unter der Oberfläche Verdauung nachweisen. Dieses Ergebnis steht mit der gewöhnlichen Annahme von der Nichtdiffusibilität der Enzyme in Widerspruch. Auch andere Fermente, z. B. Lab u. Emulsin, vermögen in geronnenes Eiweiß einzudringen. Vermutlich handelt es sich um eine feste Lsg., denn es ändert sich der Verteilungskoeffizient einem anderen Lösungsmittel gegenüber. Der Vers. läßt sich ausführen, daß Pepsin durch eine feste Eiweißwand zu einer auf der anderen Seite befindlichen Eiweißlsg. diffundiert. Dieses Verhalten spricht mehr zu Gunsten einer Lsg. auf Grund des Verteilungsgesetzes als für eine chemische Bindung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 426—53. Mai. Stafsburg i/E. Physiol. Chem. Inst.)
NEUBERG.

J. Wohlgemuth, *Über den Sitz der Fermente im Hühnerei*. Vf. hat früher (Festschrift f. E. SALKOWSKI, Berlin 1904) angegeben, daß im Hühnerei Fermente vorhanden sind. Durch getrennte Autolyse von Gelb- u. Weißei zeigt sich, daß der Sitz der Fermente ausschließlich in ersterem ist. Als Prodd. der enzymatischen Spaltung wurden isoliert: Tyrosin u. Leucin, die dem Eiweiß entstammen, ferner Phosphorsäure, Glycerin und Cholin als Spaltungsprodd. des Lecithins. Bei einem aseptischen Autolyseverf. wurden dieselben Substanzen erhalten, außerdem eine Veränderung des Farbstoffes, des Vitelloluteins, konstatiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 540—45. 6/6. [20/4.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.)
NEUBERG.

K. Kiesel, *Über weitgehende Spezifität einiger Verdauungsfermente*. Die proteolytischen und milchkoagulierenden Verdauungsfermente des Hundes und Rindes sind in ihrer Wrkg. auf das Kasein des das Ferment liefernden Tieres, mit Ausnahme des Trypsins und Pankreaslabs vom Hunde, spezifisch. Letztere beiden Fermente zeigten konstant eine größere Affinität zum Kasein des Rindes als zu dem des Hundes. Vf. schließt aus dieser Beobachtung auf eine verschiedene Struktur der Kasein- und Fermentmoleküle verschiedener Tierarten u. liefert einen weiteren Beweis der Verschiedenheit der Kaseine verschiedener Milcharten u. damit der nicht vollwertigen Ersetzbarkeit einer Milchart durch eine andere. Während das Kasein des Rindes durch Erhitzen auf Temperaturen von 90° aufwärts zum Teil alkaliunl. wird, behält das Hundekasein unter derselben Prozedur seine Alkalilöslichkeit vollständig bei, dagegen verändert sich das Hundekasein durch Erhitzen auf 90° und darüber in der Weise, daß es nun mehr Alkali zu binden im Stande ist als das unerhitzte Kasein. Das Hundekasein wird also durch Erhitzen sauer. Das Pankreaslab folgt in seiner Wrkg. dem von SEGELCKE und STORCH für das Magenlab festgestellten Zeitgesetz. (PFLÜGERS Arch. 108. 343—68. 31/5. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule. Stuttgart.)
ABDERHALDEN.

Ch. Porcher, *Untersuchungen über die tierische Laktase*. Vf. suchte aus dem Darm von saugenden Ziegen die Laktase zu isolieren, u. zwar indem er den Darm eines eben getöteten Tieres sofort nach rascher Reinigung in mit W. gesättigten Ä. brachte. Nach einiger Zeit (3—4 Tagen) setzten sich unterhalb des Ä. zwei Schichten ab, eine untere, leicht rosa gefärbte u. eine obere milchig gefärbte. Letztere ist reicher an Laktase. 5 g Laktose wurden dann in 100 cem W. gelöst u. 10 cem Extrakt zugesetzt. Bei Zusatz von 2% Toluol waren in 6 Stunden 62% der Laktose hydrolysiert, in 24 Stunden 100%, bei Zusatz von 4% NaF nach 6 Stunden 30%, nach 24 Stunden 70%. (C. r. de l'Acad. d. sciences 140. 1406—8. [22/5.*].)
ABDERHALDEN.

W. Issajew, *Über die Hefekatalase*. Vf. fügt seinen früheren Resultaten (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 102; C. 1904. II. 603) folgende neue hinzu. Für Salze u. Alkalien existiert in ihrer Wrkg. auf die Hefe ein Optimum der Konzentration; sie beeinflussen die Rk. katalytisch; die K-Verbb. wirken günstiger als die Na-Verbb. Die Katalase wird aus der Hefe durch schwache Alkalien reichlicher ausgezogen als durch W. allein, sie wird durch SS. und freies Jod vernichtet. Die Wrkg. der Katalase nimmt mit ihrer Menge zu, aber nicht proportional, sondern erheblich langsamer. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 546—59. 6/6. [22/4.] Warschau. Lab. f. Technol. d. Kohlehydrate des Polytechn. Inst.)
NEUBERG.

Julius Stoklasa und E. Vitek, *Beiträge zur Erkenntnis des Einflusses verschiedenwertiger Kohlehydrate auf die Metamorphose des Nitrats durch Bakterien*. (Nachtrag als vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 102; C. 1905. I. 1608.) Es ist gelungen aus einer größeren Bakterienkultur von Bac. Hartlebi die Enzyme zu isolieren, welche eine Milchsäure- und alkoh. Gärung in Glykose, dann in Saccharose und Maltose hervorzurufen vermochten. Diese Gärung bleibt bei O-Zutritt nicht stehen, u. der Prozefs verläuft, wie in dem von Vf. aufgestellten hypothetischen Schema (l. c.) angedeutet wurde, unter B. von Essig- und Buttersäure, CO₂ und H (bei Abwesenheit von NaNO₃), während bei Ggw. von NaNO₃ H teilweise zu H₂O oxydiert wird. Die Gase enthalten auch N neben CO₂ und H. — In der Bakterienzelle fanden sich Enzyme, die jenen in der Tier- und Pflanzenzelle vorkommenden ähnlich sind. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 493. Chem. physiol. Vers.-Stat. K. K. Böhm. techn. Hochschule. Prag.)
PROSKAUER.

J. A. Crow, *Physikalisch-chemische Studien über die Toxin-Antitoxinreaktion mit besonderer Berücksichtigung der Neutralisation von Lysin durch Antilysin*. Im Gegensatz zu ARRHENIUS und MADSEN kommt Vf. zum Schlusse, daß die Entfernung von Lysin aus einer Lsg. durch Antilysin sich nicht durch eine einfache chemische Umsetzung auffassen läßt, u. daß das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, wenn Lysin im Überschufs vorhanden ist. Der ganze Prozeß entspricht vielmehr einem Absorptionsphänomen. — Megatherium-Lysin geht durch ein Gelatinefilter durch und ist durch Gelatine diffundierbar. Megatherium-Antilysin verhält sich entgegengesetzt. — Die Filtration u. Diffusion von Lysin u. Antilysin zeigt, daß in neutralen Mischungen freies Lysin vorhanden ist u. ebenso in solchen, welche Antilysin im Überschufs enthalten. Freies Antilysin findet sich in neutral. Mischungen und bei Überschufs von Lysin. Die Rk. ist teilweise reversibel, wenn ein Überschufs an Antilysin vorhanden ist. Die Neutralisationsgleichung von ARRHENIUS und MADSEN gilt nicht für multiple Gemische. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 179—93. 24/5. [6/4.*].) ABDERHALDEN.

Albrecht Bethe, *Die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Färbung und Färbbarkeit tierischer Gewebe*. Aus einer größeren Zahl von Verss., bezüglich deren Anstellung auf das Original verwiesen werden muß, schließt Vf. folgendes. Kerne, Nilschollen etc. nehmen aus allen Farblsgg., auch bei Ggw. überschüssiger H-Ionen, Farbstoff auf unter B. wasserunl. Farbsalze; die motorischen Fasern des Rückenmarks und die peripheren Nervenfasern können salzsaure u. $ZnCl_2$ -Doppelsalze der Thiazinfarbstoffe nur bei Abwesenheit freier H-Ionen zerlegen und die in Freiheit gesetzte Base salzartig zu binden. Glia, Strangfasern etc. können sich mit freier Farbbase verbinden, sind aber nicht im Stande, saure oder neutrale Farbsalze zu spalten. — In den Fibrillen der Strangfasern findet sich außer der locker gebildeten, sogenannten Fibrillensäure eine Vorstufe der letzteren, die an sich nicht färbbar ist, aber durch SS., auch CO_2 , aktiviert und dann färbbar wird; andere Gewebsbestandteile, z. B. die Muskelgrundsubstanz, verlieren schon bei Behandlung mit $\frac{1}{1000}$ -n. H_2SO_4 ihre Färbbarkeit, so daß durch die Behandlung mit SS. eine Fülle von Verschiedenheiten im Färbungsvermögen der einzelnen Gewebsbestandteile manifest werden; konstatiert wurde ferner, daß der Farbstoff die färbbaren Substanzen vollkommen gegen die Einw. von Alkalien zu schützen vermag. Bei den histologischen Färbungen liegen in der Regel wirkliche Salzbildungen vor, nur einige Anfangsfärbungen, wie z. B. mit Nilblau u. Malachitgrün, sind wahrscheinlich als „Verteilungsfärbungen“ zu deuten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 399—425. Mai. Straßburg i. E. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

M. Wintgen, *Über die Bedeutung von Fleisch- und Hefeextrakten für die Ernährung*. Ein die Resorption der Nahrung fördernder Einfluß des Fleischextraktes, wie ihn EFFRONT im Gegensatz zu den Hefeextrakten gefunden haben will, konnte vom Vf. nicht bestätigt werden. Dagegen kommt sowohl dem Fleisch-, wie den Hefeextrakten ein physiologischer Nutzwert für den Eiweißumsatz zu. Bei gerade ausreichender Eiweißzufuhr kann durch Zusatz von Fleisch- oder Hefeextrakt ein Eiweißansatz erzielt werden; bei ungenügender Eiweißzufuhr kann die Unterbilanz im N-Umsatz innerhalb gewisser Grenzen eingeschränkt oder aufgehoben werden. Die Wrkg. der Extrakte als Eiweißsparer ist nur teilweise auf ihren Eiweißgehalt zurückzuführen, teilweise haben auch die nicht eiweißartigen N-Verbb. der Extrakte physiologischen Nutzwert als Eiweißsparer. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5. Apoth.-Ztg. 20. 422. 27/5.) DÜSTERBEHN.

Francesco Spallita, *Der Gasgehalt des Blutes nach Salzwasserinfusionen*. Nach Entziehung von $\frac{1}{3}$ u. mehr des Gesamtblutes u. Ersatz desselben durch Kochsalzlg. tritt eine starke Sauerstoffverarmung des arteriellen Blutes ein. Sie ist durch die Verminderung des Hämoglobins bedingt. Vf. fand so niedrige Sauerstoffzahlen, wie man sie sonst nur im Venenblut unter ungünstigen Atmungsbedingungen findet. Dabei waren die Tiere, die die hohe Blutverdünnung überlebten, nicht dyspnoisch. Der CO_2 -Gehalt war nicht wesentlich verändert, wodurch die Ansicht bestätigt wird, daß die roten Blutkörperchen nicht erhebliche CO_2 -Mengen enthalten. Vf. konstatierte eine ganz außerordentliche Vergrößerung des respiratorischen Quotienten. Dadurch ist bewiesen, daß die CO_2 -Bildung unabhängig von der O-Aufnahme sein kann. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 97—99. 20/5. [25/4.]) ABDERHALDEN.

Hans Eppinger, *Zur Theorie der Harnstoffbildung*. Nach SCHMIEDEBERG u. DRECHSEL sind Ammoniumcarbonat, resp. -carbamat die Vorstufen des Harnstoffs, in den sie durch Abspaltung von W. übergehen können; nach HOPPE-SEYLER u. E. SALKOWSKI entsteht der Harnstoff aus NH_3 und Cyansäure. HOFMEISTER hat eine dritte Theorie aufgestellt, nach der durch Oxydation von N-haltigem Material, aber auch von N-freiem in ammoniakal. Lsg. Carbamid gebildet wird. Vf. hat HOFMEISTERS Verss. fortgeführt u. folgendes gefunden. Bei Permanganatoxydation liefern Harnstoff (+) oder liefern keinen (—) die nachbezeichneten Substanzen:

Cyanderivate	Säuren und Derivate		Alkohole u. Derivate	Aldehyde u. Derivate	Ketone u. Derivate
+Blausäure	—Ameisen-säure	—Propion-säure	—Methyl-alkohol	—Formalde-hyd	+Aceton
+Rhodan-wasserstoff	+Formamid	+ α -Milch-säure	—Äthyl-alkohol	+Formoxim	+Isopropyl-alkohol
+Cyanessig-säure	—Essigsäure	+ β Milch-säure	+Glykol	—Acetalde-hyd	+Isopropyl-amin
+Cyanpropionsäure	+Glykol-säure	+Brenztrau-bensäure	—Propyl-alkohol	—Glyoxal	+Acetoxim
—Acetonitril	—Glyoxal-säure	+ α -Alanin	+Glycerin	—Chloral-hydrat	
—Propion-nitril	—Oxalsäure	+ β -Alanin	+Glycerin-säure	+Acetoxim	
	+Glykokoll	+ α -Imino-propionsäure		—Propion-aldehyd	
	—Aminogly-oxalsäure	+ α -Oximino-propion-säure		+Propion-aldoxim	
	+Oximino-essigsäure	—Propion-säureamid			
	—Acetamid	—Malonsäure			
	—Oxamid	+Mesoxal-säure			
	+Oxamin-säure	+Tartron-säure			
	—Oxamin-saures Äthyl				
	?Äthylamin				

Bemerkenswert ist, daß Glykokoll, bevor die Oxydation zu Ende gegangen ist, ein sirupöses Prod. liefert, aus dem bei der Dest. mit H_3PO_4 Glyoxylsäure übergeht; zu beachten ist, daß Carbonylverb. (Aldehyde, Ketone, Aldehydsäuren und Ketosäuren) vielfach in ammoniakal. Lsg. keinen Harnstoff ergeben, wohl aber ihre Oxime und Hydroxylaminoverbb.; vielleicht hat man in Zukunft auf Oximino-verb. als intermediäre Prodd. der Oxydation Rücksicht zu nehmen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 481—91. Mai. Straßburg i. E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

B. Moore, W. Alexander, R. E. Kelly u. H. E. Roaf. *Abwesenheit oder doch bedeutende Verminderung der freien Salzsäure im Mageninhalt bei Vorhandensein von bösartigen Geschwülsten in anderen Organen als im Magen.* Vff. weisen nach, daß die Abwesenheit der HCl, resp. deren Verminderung im Mageninhalt, nicht an das Vorhandensein einer Geschwulst (Krebs) im Magen selbst gebunden ist, sondern, daß diese Erscheinung auch beobachtet wird bei Geschwulstbildungen in anderen Organen, also auf eine Blutveränderung zurückzuführen ist. Vff. besprechen ferner die Erklärungsmöglichkeiten dieses Befundes. (Proc. Royal Soc. 76. Serie B. 138—59. 24/5. [16/3.*])
ABDERHALDEN.

Paul Th. Müller, *Über chemische Veränderungen des Knochenmarks nach intraperitonealer Bakterieneinspritzung. Ein Beitrag zur Frage nach dem Ursprung des Fibrinogens.* LANGSTEIN und MAYER haben gefunden (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 69; C. 1904. I. 468), daß im Blut mehrere Wochen lang mit Bakterien verschiedenster Art vorbehandelter Tiere eine erhebliche Fibrinogenvermehrung statt hat. Vf. hat dieses Ergebnis bestätigt und weiter beobachtet, daß die von früheren Autoren gleichfalls gefundene Globulinvermehrung bei kurzer Zeit der Immunisierung nicht eintritt, besonders wenn abgetötete, wenig virulente Kulturen zur Vorbehandlung dienten. Der Extrakt des Knochenmarks zeigt bei denselben Tieren eine deutliche Steigerung des Gesamteiweißgehalts, Albumin und Globulin sind nur wenig vermehrt, außerordentlich wiederum das Fibrinogen, und zwar bei Typhus-, Streptokokken- und namentlich bei Eiterstaphylokokkentieren. Die Eiweißvermehrung im Knochenmark erfolgt durch die bei jeder Infektion zu beobachtenden Umwandlung von Fettmark in rotes, lymphoides Mark, d. h. durch Übergang fettreicher, in eiweißreiche Zellen. Das neugebildete Fibrinogen stammt nur zum allerkleinsten Teil aus dem Blute des Knochenmarks, auch nicht aus etwa abnorm zusammengesetztem Blute; es kann auch nicht durch einfache Zunahme der fibrinogenhaltigen, protoplasmatischen Elemente resultieren, da ihm in diesem Falle eine Steigerung des Gesamteiweißes proportional gehen müßte. Es bleibt nur die Annahme übrig, daß die Fibrinogenbildung im Knochenmark selbst erfolgt, u. daß diese unter dem Einfluß der Immunisierung gesteigert wird. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 454—80. Mai. Graz. Hygien. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Rudolf Höber und A. Königsberg, *Farbstoffausscheidungen durch die Nieren.* Vff. weisen nach, daß nicht nur lipoidlösliche „vitale“ Farben, sondern auch lipoidunlösliche in die Epithelien im zweiten Abschnitt der Nierenkanälchen des Frosches aufgenommen und in deren Vakuolen gestapelt werden. Die Vakuolengröße variiert je nach der Art des einverleibten Farbstoffs. Die Aufnahme der nicht vitalen Farben beruht wahrscheinlich nicht auf einer veränderten Permeabilität der Plasmahaut und Epithelien, wenigstens ist die Plasmahaut Salzen gegenüber impermeabel. Es ist fraglich, ob die Stapelung der verschiedenen, von der Froschniere sezernierten Stoffe in den Vakuolen auf einem auswählenden Lösungsvermögen der chemisch differenten Vakuolen beruht, denn lipoidlösliche u. unl. Farben werden in den gleichen Vakuolen gesammelt. Die Neutralrot-, Bismarckbraun- und Bordeauxvakuolen werden in toto aus den Epithelien in die Kanäle ausgestoßen und gelangen unverändert in den Harn. Verss. an der Kaninchenniere ergaben, daß nach langsamer Injektion kleinere Mengen von wasserlöslichem Anilinblau die Glomeruli dunkelblau gefärbt werden. Die Farbe tritt nicht in die BOWMANsche Kapsel über. Weitere Verss. müssen die eigentümliche Erscheinung, die nach der Versuchsordnung der Vff. nicht durch eine allgemeine Kreislaufstörung bedingt sein kann, aufklären. (PFLÜGERS Arch. 108. 323—37. 31/5. Zürich. Physiol. Inst. der Univ.)
ABDERHALDEN.

Kellermann, *Über die Ausscheidung des Jods im Schweiß und Urin*. Die quantitative Verfolgung der Jodausscheidung aus dem Körper ergab, daß im Schweiß nur minimale Mengen Jod den Körper verlassen, die Hauptmasse des Jods (bei innerlichem Gebrauch von NaJ) erscheint im Harn, u. zwar rund $\frac{3}{4}$ der Gesamteinnahme. Die Ausscheidung des J ist eine schnelle. Nach Aufhören der Einnahme ist die Ausscheidung nach ca. 60 Stunden als beendet anzusehen. (Vgl. auch Z. f. exper. Path. u. Ther. 1. 189; C. 1905. I. 1174.) (Z. f. exper. Path. u. Ther. 1. 686—91. 8/5. Berlin. Hydrotherap. Anstalt der Univ.) **ABDERHALDEN**.

L. Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. VI. Mitteilung. **L. Asher u. S. Bruck**, *Über den Zusammenhang zwischen Diurese und Organtätigkeit*. Vff. untersuchten, wie sich die Diurese verhält, wenn eine intensive Tätigkeit der Drüsen angeregt worden war. Hierzu wurden Pilocarpininjektionen benutzt; die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie **TROPP** (Z. f. Biolog. 45. 113) benutzt hatte. Bestimmt wurden absol. Harnmenge und die Harnmenge pro 15 Minuten, das kryoskopische Verhalten des Harns und Blutes, die in W. l. Asche beider, Chlorgehalt des Harns, feste Stoffe des Blutes und der Eiweißgehalt des Serums. — Subkutane Injektion von Pilocarpin verminderte die Diurese, sobald die bekannten Wrkgg. der Vergiftung eingetreten waren. Zum Teil beruht diese Abnahme der Diurese auf einer Regulation gegenüber dem anderweitigen Wasserverlust des Organismus, der sich nicht in der Gefrierpunktserniedrigung, dem Aschegehalt und dem NaCl-Gehalte des Blutserums ausprägt. Während der Pilocarpinvergiftung ist die Diurese auch dann eine geringe, wenn durch intraperitoneale u. intravenöse Injektion von physiologischer NaCl-Lsg. dem Wasserverluste vorgebeugt wurde. Wenn nach Eintritt der Pilocarpinwrkg. eine konz. Lsg. von Na_2SO_4 intravenös injiziert wird, erhält man eine außerordentlich starke Diurese, obwohl diese Injektion die Wasserverarmung des Organismus noch befördert. Wahrscheinlich übt das Na_2SO_4 einen besonderen Reiz auf die absondernden Zellen der Niere aus u. überwindet deshalb die Folgen der Pilocarpinvergiftung. Ein Anhaltspunkt dafür, daß die Muskel-tätigkeit diuretisch wirkende Stoffe in die Zirkulation bringt, wurde nicht gefunden. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich auf ein Regulierbestreben gegen Wasserverarmung des Organismus zurückführen. (Z. f. Biolog. 47. 1—23. Physiol. Inst. Univ. Bern.) **PROSKAUER**.

Ulrich Friedemann und S. Isaac, *Über Eiweißimmunität und Eiweißstoffwechsel*. Der Assimilation des Eiweiß muß bekanntlich eine Umwandlung des artfremden Eiweiß in arteigenes vorangehen. Dieser Prozeß vollzieht sich offenbar im Darmkanal. Fraglich ist es, ob die übrigen Körperzellen (mit Ausnahme der des Magendarmkanals und etwa der der Leber und der weißen Blutkörperchen) diese Fähigkeit absolut verloren haben, resp. nicht besitzen. Vff. versuchten, diese Fragen dadurch zu klären, daß sie den Eiweißstoffwechsel von Tieren untersuchten, denen parenteral, d. h. mit Umgehung des Darmkanals, Eiweiß zugeführt wurde, und zwar verglichen sie normale Tiere mit solchen, die vorher für das betreffende Eiweiß immunisiert worden waren. Bei Injektion von Eiweiß (subkutan) wurde beim normalen Hunde nach 24—48 Stunden das eingeführte Eiweiß völlig oder doch fast völlig als nicht koagulabler N und vorwiegend als Harnstoff ausgeschieden. Verss. an Hunden, welche mit Eiweiß vorbehandelt „immunisiert“ waren, gaben kein eindeutiges Resultat. Während ein Versuchstier auf die Eiweißinjektion mit einer sehr hohen N-Ausscheidung reagierte, retinierte ein zweiter Hund N. Ganz anders als die Hunde verhielten sich Ziegen. Wurde n. Ziegen Eiweiß parenteral injiziert, so wurde der eingeführte N im Harn nicht wieder ausgeschieden. Bei der immunisierten Ziege dagegen fand eine ganz außerordentliche Steigerung der N-Ausfuhr

nach Eiweissinjektion statt. (Z. f. exp. Path. u. Ther. 1. 513—38. 8/5. Berlin. II. Medizin. Klinik.)

ABDERHALDEN.

J. Scott, *Einfluss des Brillenschlangengiftes auf den Eiweissstoffwechsel*. Subkutane Injektion von Cobragift (subletale und zum Teil letale Dosen) hatte bei Hunden einen nur geringen Einfluss auf den Eiweissstoffwechsel. Die ausgeschiedene Harnstoffmenge war etwas erniedrigt, der NH_3 -Gehalt des Harns etwas erhöht. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 166—78. 2/4/5. [6/4*].) ABDERHALDEN.

Hans Eppinger, *Über das Verhalten der Glyoxylsäure im Tierkörper*. Die bekannte pflanzenphysiologische Bedeutung der Glyoxylsäure und die Beobachtung, dass sie bei der Oxydation von Glykokoll entsteht (s. das Ref. S. 151), haben den Vf. veranlasst, ihre Rolle im Tierkörper zu studieren. — Glyoxylsäure entsteht bei der Oxydation von Glykokoll durch Ca-Permanganat bei Ggw. wie Abwesenheit von NH_3 ; sie lässt sich aus phosphorsaurer Lsg. abdestillieren und im Destillat nachweisen. Erkannt wird sie zweckmässig mit der HOPKINSschen Probe; diese besteht darin, dass Glyoxylsäure ein scharfes Reagens auf Indol bildet, wenn man das Gemisch beider mit konz. H_2SO_4 unterschichtet. Umgekehrt ist die Rk. für Glyoxylsäure charakteristisch, denn 0,00005 g derselben in 1 ccm W. gaben auf Zus. 0,1%ig. Indollsg. + konz. H_2SO_4 noch einen roten Ring an der Berührungszone. Indol kann durch Skatol ersetzt werden, dabei tritt ein grünlicher, später rotvioletter Ring auf; α -Methylindol kann nicht an dessen Stelle treten. Von in Betracht kommenden Körpern geben nur Allantoin und Oximinoessigsäure, beide Kondensationsprodd. der Glyoxylsäure, die Indolprobe. — Mit Hilfe dieser Rk. wurde Glyoxylsäure bei der Oxydation von A., Milchsäure, Weinsäure, Glycerinsäure, Glykol, Glykolsäure, Betain und Sarkosin nachgewiesen; sie tritt nicht auf bei Oxydation von Ameisensäure, Methylalkohol, Oxalsäure, Aceton und Harnstoff. Im Harn kann man Glyoxylsäure nachweisen, wenn man 3—5 ccm mit derselben Menge Indollsg. (0,5—1 g Indol in 500 ccm W.) mischt u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet; sicherer stellt man die Probe mit dem Hardestillat an. Positiv fällt die Probe häufig im Kaninchen- und Meerschweinchenharn aus, die Skatolprobe nur im Destillat, und zwar am reichlichsten nach Fütterung mit Zuckerrüben, doch kann weder deren Kohlehydrat noch Betaingehalt dafür verantwortlich gemacht werden. Eingeführtes glyoxylsaurer Calcium geht nicht in den Harn über, dagegen tritt die Rk. auf, wenn Kaninchen grössere Mengen A. (10—15 ccm) erhielten; ebenso, wenn auch schwächer, wirkten Glykokoll, Glykolsäure, Sarkosin u. Betain. Im Harn von Affen, Hunden, Kühen und Pferden wurde die Rk. vermisst, im Menschenharn dagegen öfter positiv befunden, nach Genuss von A. u. bei Typhus, sowie Dysenterie. — Demnach scheint Glyoxylsäure ein Prod. des intermediären Stoffwechsels zu sein. *Verfütterung von Glyoxylsäure* hat eine gesteigerte Ausscheidung von Oxalsäure zur Folge, daneben findet eine erhebliche Bildung von Allantoin, dem Diureid der Glyoxylsäure, statt. Durch dieses Verhalten ist der Beweis einer synthetischen B. des Allantoins im tierischen Organismus erbracht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 492—501. Mai. Strafsburg i/E. Chem. Inst.)

NEUBERG.

Peter Bergell und Albert Schütze, *Zur Frage der Antipankreatinbildung*. Es ist den Vf. einstweilen nicht gelungen, beim Kaninchen und der Ziege durch Pankreatininjektionen ein Antiserum gegen dasjenige Enzym zu erzeugen, welches die Peptide des Tyrosins und Leucins spaltet, u. welches aus Eiweisskörpern bzw. deren Spaltungsprodd. Tyrosin abscheidet. — Wenn diese vorläufigen Resultate allgemein gültig sind, so liegt die Frage vor, ob der tierische Organismus überhaupt unter irgend welchen Bedingungen im Stande ist, gegen diejenigen Fermente

Antikörper zu bilden, welche Systeme zum Angriffspunkt haben, in denen N an C gebunden ist oder, genauer gesagt, die Peptidbindung besitzen. (Z. f. Hyg. 50. 305—8. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

K. Witthauer und S. Gärtner, *Die hypnotischen Eigenschaften eines neuen Polychlorals (Viferral)*. Das aus Chloral bei Ggw. von Pyridin gebildete Polychloral besitzt hypnotische Wrkg., ohne die beim Chloral beobachteten störenden Nebenwrkkg. zu entfalten. Infolge der Polymerisation verschwinden die stark ätzenden Eigenschaften des Chlorals, so daß eine Reizwrkg. auf die Magenschleimhaut nicht zu beobachten war. Von schwacher HCl wird Viferral nicht angegriffen; es wird deshalb auch im Magen nicht in Chloralhydrat gespalten werden. Das Viferral ist ein weißes Pulver, F. 153—155° nach vorherigem Sintern von 150° an, und beginnt zugleich zu destillieren; in k. W. ist es langsam l., ll. in sd. W. — Als Minimaldosis für Erwachsene wird 0,75—1 g bezeichnet, im Falle nicht genügender Wirksamkeit können 1,5—2 g gegeben werden. (Therap. Monatsb. 19. Hft. 3. Halle a./S. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

A. Desgrez und Bl. Guende, *Über die Schwankungen des Demineralisationskoeffizienten bei im Zustand der sauren Dyskrasie befindlichen Tieren*. Vff. bestimmten zunächst den Aschegehalt des Harns von Meerschweinchen bei konstantem n. Futter, dann nach Verabreichung von Phenylpropionsäure (0,05 g pro die) und schließlich nach Eingabe von HCl (0,04 g). In der ersten Periode betrug der „Demineralisationskoeffizient“ 0,63, in der zweiten 0,69 und in der letzten 0,77. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1487—89. [29/5*].) ABDERHALDEN.

Frank P. Underhill u. Oliver E. Closson, *Das physiologische Verhalten von Methylenblau und Methylenazur: Ein Beitrag zum Studium der Oxydations- und Reduktionsprozesse im tierischen Organismus*. Bei der Einführung (intravenös oder intraperitoneal oder per os) von Methylenblau erscheint Methylenblau u. Methylenazur im Harn und in den Fäces neben den entsprechenden Leukoverbb. Wenn reiner Methylenazur injiziert wird, wird bei intravenöser oder intraperitonealer Einführung nur ein Teil als solehes oder als Leukoverb. wiedergewonnen. Vff. beweisen durch dieses Verhalten von Methylenblau und -azur, daß Oxydations- und Reduktionsprozesse im Organismus nebeneinander wirksam sind. (Amer. Journ. of Physiology 13. 358—71. 1/6. SHEFFIELD Lab. Yale Univ.) ABDERHALDEN.

P. Meyer, *Über die Wirkung des Allylsenföles auf Leber und Niere*. Nach innerer Anwendung des Senfes (*Sinapis alba* und *nigra*), sowohl der Samen wie auch des Senfpulvers, sind heftiges Erbrechen, Nephritis, Gastroenteritis als Folgeerscheinungen beobachtet worden. Das wirksame Prinzip ist das aus der Myronsäure durch das Ferment Myrosin entstehende *Oleum Sinapis*, auch Allylsenföl genannt. Vf. untersuchte die anatomischen Veränderungen nach subkutaner Einfuhr von Senföl (Mischung von Senföl mit reinem Olivenöl, 0,02—0,2 %) bei Meerschweinchen. Die Unterss. der Leber ergaben eine leichte körnige Protoplasmatrübung einzelner Zellen. Eine Entzündung oder Nekrose von Leberzellen wurde nicht beobachtet. Auch die Nierenepithelien zeigten nur geringfügige Veränderungen. (VIRCHOWS Arch. 180. 477—84. 8/6. Halle a. S. Patholog. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Percy W. Cobb, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Pepsins mit besonderer Berücksichtigung seiner quantitativen Bestimmung*. Vf. prüft die Genauigkeit der METTSchen Methode der Wertbest. der Pepsinwirksamkeit und macht darauf aufmerksam, daß Handelspräparate von Pepsin oft größere Mengen von Hemmunga-

substanzen enthalten. (Amer. Journ. of Physiology 13. 448—63. 1/6. Cleveland. Ohio. Physiol. Lab. Western Reserve Univ.)

ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans H. Schmidt, *Zur Kenntnis der Hefegärung*. Zuckerlsgg. wurden bei Ggw. von Pepton, insbesondere aber bei Ggw. von Pankreaspulver, Pankreatin oder Pankreon durch beliebige Hefebakterienarten zu viel schnellerer Vergärung gebracht als reine Zuckerlsgg. unter gleichen Umständen. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 551—55. 8/5. Berlin. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) ABDERHALDEN.

Felix Ehrlich, *Über die Entstehung des Fuselöles*. Vf. tritt der allgemeinen Anschauung, daß das Fuselöl (speziell der Amylalkohol) aus Kohlehydraten entstehe, entgegen und macht darauf aufmerksam, daß die Prodd., aus denen Fuselöl gewonnen wurde, neben Zucker N-haltiges Material (Eiweiß, Pepton, Aminosäuren) enthielten. Speziell in Betracht kommt das vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1809; C. 1904. I. 1645) in der Dessauer Melasseschlempe entdeckte und seither in allen untersuchten Eiweißarten aufgefundene *Isoleucin*. Wird d-Isoleucin der trockenen Destillation unterworfen, so spaltet sich CO₂ ab, man erhält ein linksdrehendes, basisches Öl, das mit dem *d*-Amylamin identisch ist. Neben dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen des Isoleucins über 200° ein Körper, der bei 280° schmilzt und der der Bruttoformel C₁₁H₂₂N₂O₂ entspricht und offenbar durch Zusammenlagerung zweier Mol. Isoleucin unter Abspaltung zweier Mol. H₂O entsteht. Diese Verb. entspricht dem Leucinimid und wird vom Vf. als *Isoleucinimid* bezeichnet. Aus diesem Verhalten schloß Vf., daß das Isoleucin eine α -substituierte Aminosäure mit zwei asymm. C-Atomen sei, u. zwar eine α -Aminomethyl-äthylpropionsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$. Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme erbrachte Vf. durch die Synthese des Isoleucins aus *d*-Amylalkohol. Aus diesem wurde durch Oxydation der *d*-Valeraldehyd dargestellt, durch Anlagerung von Blausäure und NH₃ ein Aminonitril und schließlich durch dessen Verseifung eine Aminosäure erhalten, die ganz dem aus *d*-Isoleucin durch Umlagerung mittels Barytwasser erhältlichen Alloisoleucin entsprach. Bestehen somit einfache Beziehungen zwischen Leucin und Isoamylalkohol und auch zwischen der α -Aminoisovaleriansäure u. dem Isobutylalkohol, so kann man sich sehr leicht ebenfalls durch CO₂-Abspaltung und Ersatz der NH₂-Gruppe durch OH aus Isoleucin den *d*-Amylalkohol entstanden denken. Den Beweis für diese Anschauung erbrachte Vf. durch den direkten Vers., indem er durch Einw. einer Reinzuchtthe bei Ggw. von reinem Rohrzucker Isoamylalkohol aus Leucin und *d*-Amylalkohol aus *d*-Isoleucin erhielt. Bei Verwendung von racemischem Leucin blieb das *d*-Leucin vollständig unangegriffen. — Zum Schluß weist Vf. noch darauf hin, daß man sich in ganz analoger Weise, wie oben angeführt, den Normalpropylalkohol aus der Glutaminsäure herleiten kann und aus Asparaginsäure den Äthylalkohol. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 539—67. 5/6. Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) ABDERH.

Henry Kraemer, *Über die Anwendung von Kupfer zur Abtötung der Typhusorganismen und die Einwirkung des Kupfers auf den Menschen*. Vf. bringt eine Zusammenstellung der Angaben über die keimtötende Kraft der Kupfersalze und namentlich des Kupfersulfats, welches schon in so geringer Menge die Typhusbazillen im Wasser abtötet, daß das letztere bei seinem Genusse nicht schädlich wirken kann. Vf. führt die Mengen von Kupfer an, welche sich in unseren Nah-

rungsmitteln vorzufinden pflegen, um daran zu zeigen, daß das Kupfer in den für die Vernichtung von Typhusbazillen erforderlichen Quantitäten auf den Menschen nicht schädlich wirken kann. Nach MOORE und KELLERMANN werden Typhuskeime schon durch einen Teil CuSO_4 in 100 000 Wasser in 4—5 Stunden getötet. (Amer. Journ. Pharm. 77. 265—80. Juni.) PROSKAUER.

M. Henneberg, *Reinkultur in der Essigfabrik*. Vf. gibt als vorläufige Mitteilung bekannt, daß es ihm gelungen ist, zwei Weinessigbakterien rein zu züchten, die sich in sterilisierter Weinmaische sehr leicht entwickeln und einen über 9% starken, völlig klaren, aromatischen Essig liefern und auch in Fabrikbildnern einer Essigfabrik nunmehr schon $\frac{1}{4}$ Jahr zur vollen Zufriedenheit arbeiten. Somit steht der Einführung von Reinkulturen auch in die Essigfabrikation, deren Wert Vf. eingehend erörtert, nichts mehr im Wege. (Deutsche Essigindustrie 9. 161—62. 26/5.) WOY.

Fritz Passini, *Studien über fäulniseregende anaerobe Bakterien des normalen menschlichen Darmes und ihre Bedeutung*. In den Fäces von Säuglingen und Erwachsenen finden sich konstant streng anaerobe Buttersäurebazillen, darunter regelmäßig der fäulniseregende Buttersäurebacillus (*Bac. putrificus* BIENSTOCK, Arch. f. Hyg. 36. 335; 39. 390; C. 1900 I. 212. 562; 1901. I. 1208). Dieser Anaerobier kommt auch im Darmkanal zur Vermehrung, was der von BIENSTOCK (l. c.) vertretenen Ansicht widerspricht. Von der Menge der vorhandenen, leicht vergärbaren Kohlehydrate und der Art des gebotenen Eiweißmaterials ist die Vermehrung des einen oder anderen Bakteriums abhängig, und daher gilt der von BIENSTOCK hervorgehobene Antagonismus der Bakterien der Coligruppe gegenüber dem *Bac. putrificus* wohl für den Laboratoriumsvers. der Mischinfektion dieser Arten in Milch, aber nicht für andere Nährböden. — Bakterien, welche SS. aus Zucker bilden, das Eiweiß jedoch wenig angreifen, können das Wachstum des *Bac. putrificus* bei Mischinfektion hemmen. In den unteren Darmabschnitten, wo keine in Betracht gelangende Menge vergärbarer Kohlehydrate existieren, sind die für die Vegetation des *Bac. putrificus* geeigneten Bedingungen wohl vorhanden. — Ähnlich wie dieser verhält sich der Gasphegmonebacillus.

Eine kurze Einw. der Enzyme von peptonisierenden Bakterien verändert das Kasein unter B. eines Eiweißkörpers, der noch die Fähigkeit besitzt, präzipitinhaltige Sera auszulösen; diese reagieren aber nicht auf das Kasein der rohen oder gekochten Milch, sondern nur auf die durch die Bakterienenzyme entstandenen Prodd. Bei längerer Einwirkungsdauer der Enzyme auf die spezifischen Stoffe des Kuhmilchkaseins entstehen Prodd., wie bei der Einw. der Verdauungsdrüsen; die gebildeten Albuminosen und Peptone haben die präzipitierende und präzipitogene Substanz verloren.

Im Gegensatz zu den Angaben D. GERHARDTS, wonach durch streng anaerobisch wachsende Keime Indol und Skatol nicht gebildet werden können, steht der Befund des Vfs., daß diese Bakterienarten in Reinkulturen auf verschiedenen Nährböden reichlich Indol erzeugen. (Z. f. Hyg. 49. 135—60. Hyg. Inst. Univ. Wien.) PROSKAUER.

S. Severin und L. Budinow, *Ein Beitrag zur Bakteriologie der Milch*. In pasteurisierter Milch wurden sporenbildende und zugleich peptonisierende Arten in der Minderheit angetroffen; eine weit größere Keimzahl fällt auf die sporenlösen, gegen Milch indifferenten Formen. Auf ihrem Wege vom Pasteurisateur (75° 6 Min.) bis zur Füllung in Flaschen wird die Milch zuerst durch Milchsäurebakterien verunreinigt. Unter den verunreinigenden Mikroben wurden niemals sporenbildende nachgewiesen. In der Folge, bei Konservierung der pasteurisierten Milch bei 9 bis 11° bis zu 14—27 Stdn., spielen die sporenbildenden Arten keine wesentliche Rolle,

mit größter Energie entwickeln sich augenscheinlich die verunreinigenden Mikroben. Die Pasteurisation wirkt auf die einen Arten abtötend, läßt andere am Leben u. wirkt auf diese letzteren so deprimierend ein, daß dieselben, wenigstens in dem Zeitraum von 27 Stdn., nicht im Stande sind, in Schnelligkeit der Vermehrung mit den verunreinigenden Mikroben zu konkurrieren, welche der ungünstigen Einw. ihrer hohen Temperatur nicht ausgesetzt waren. Zu dieser Schlusfolgerung wurden die Vf. unter anderem auch durch die Beobachtung an Plattenaussaaten geführt. Auf den Platten entwickeln sich die Kolonien, die mit der sofort nach der Pasteurisation entnommenen Milch geimpft waren, im Vergleich zu den Kolonien auf den mit anderen Milchportionen geimpften Platten sehr langsam. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 14. 463—72. Bakt. agron. Stat. K. K. Russ. Akklimatisat.-Ges. f. Pflanz. u. Tiere Moskau.)

PROSKAUER.

F. C. Harrison, *Vergleichende Untersuchung von 66 Gas erzeugenden, in der Milch gefundenen Bakterienarten.* Die Abhandlung beschreibt die morphologischen und histologischen Eigenschaften von Bakterien, die aus Milch verschiedener Herkunft isoliert waren. Es wird die Menge des gebildeten Gases angeführt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 359—74. 472—80. Bakt. Abtlg. Ontario. Agrik. Koll. u. Exper. Stat. Guelph. Canada.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Antonio Rodella, *Neue Ergebnisse auf dem Gebiete der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* ABBA nimmt an, daß das Studium der im Trinkwasser vorhandenen Anaerobienformen deshalb von Bedeutung sei, weil sich bei Unterss. von gutem Trinkwasser nie Anaeroben nachweisen lassen. Vf. studierte diese Verhältnisse an dem Trinkwasser von Padua, da er von der Ansicht ausgeht, daß für viele Darmerkrankungen bakteriologischen Ursprunges die Anaerobien verantwortlich zu machen sind. Der Nachweis von Anaerobien im Paduaner W. gelang sowohl durch den Kultur-, als auch Tiervers. Vf. empfiehlt daher, W., das für Genusszwecke bestimmt ist, auch auf diese Bakterien zu untersuchen, und zwar nach verschiedenen Verff. Genauere Unterss. würden wahrscheinlich für Menschen pathogene Anaerobier, wie *Bac. enteritidis sporogenes* Klein, *Bac. tetani*, *oedematis maligni* u. dgl. m. in verdächtigen Trinkwässern zutage fördern. Er führt einige Verff. zum Nachweis von Tetanusbacillen und des septischen *Vibrio* (*Bac. septicus* Pasteur) an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 503—10. Städt. bakter. Lab. Padua.)

PROSKAUER.

Ernst Baumann, *Über die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsperoxyd.* Bei Zusatz von 0,35 ‰ H_2O_2 in steigenden Mengen (bis 1,2 ‰) zur Milch findet starke Abnahme der Keimzahl und starke Verzögerung der spontanen Gerinnung statt; bei Zimmertemperatur aufbewahrte Milch enthielt nach Zusatz von 0,35 bis 0,45 ‰ H_2O_2 stets erheblich mehr Keime, als die nach der gleichen Zusatzmenge von H_2O_2 auf 50° erhaltene Milch. Die Erwärmung der Milch auf 50°, ohne Zusatz von H_2O_2 , hatte ungefähr denselben Einfluß wie der Zusatz von H_2O_2 bei Zimmertemperatur. Die gleichzeitige Einw. der Temperatur von 50° verstärkt also die bakterizide Kraft des H_2O_2 . Selbst durch Zusatz von 2 ‰ H_2O_2 trat nie völlige Keimfreiheit der Milch ein. Den Krankheitserregern gegenüber, die durch Milch verbreitet werden können, wie Typhus, Cholera, Ruhr und Tuberkulose, besitzt das H_2O_2 schon bei Zusatz von 0,35 ‰ stark bakterizide Eigenschaften.

Das H_2O_2 ist (bei einer Anfangsmenge von 0,54 ‰ u. mehr) nach Beendigung

des Prozesses stets noch nachweisbar, während geringere Mengen meist völlig zers. werden. Erwärmung auf 50° begünstigt die Zers. Die Enzyme der Milch vermögen für sich allein geringe Mengen von H_2O_2 in demselben Mafse zu reduzieren, wie bakterienhaltige Milch. Bei der mit H_2O_2 vorbehandelten Milch war im Gegensatz zu BUDDES Angabe (Tuberkulosis 1904. 94), eine Änderung der Labgerinnung gegenüber der rohen Milch zu beobachten, dergestalt, dafs dieselbe später eintrat; ausserdem hatte sich bei der rohen Milch ein grosser, fester Klumpen gebildet, bei der vorbehandelten Milch aber war ein feinflockiges Gerinnsel entstanden. Bei der mit H_2O_2 versetzten Milch schien die Wrkg. der Pepsin-HCl schneller und stärker vor sich zu gehen, als bei der rohen Milch. Diese Befunde sprechen nicht gegen den Zusatz von H_2O_2 zur Milch behufs Sterilisierung, bezw. Konservierung.

Bei Anwendung des H_2O_2 in der Praxis ist es erforderlich, dasselbe der Milch sofort nach dem Melken hinzuzusetzen, ehe eine Vermehrung der Keime stattfinden kann; man kann hierzu eine 30 %ige Lsg. benutzen. Dabei ist eine möglichst keimfreie Milchentnahme zu erstreben, wie sie jetzt schon in manchen Fällen behördlich angeordnet ist. (Münch. med. Wchschr. 52. 1083—88. 6/6. Hyg. Inst. Univ. Halle a. S.)
PROSKAUER.

Leo Schaps, *Zur Frage der Konservierung der Milch durch Formaldehyd, speziell zum Zwecke der Säuglingsernährung.* Die Gerinnung der Milch kann durch Zusatz von Formaldehyd 1 : 10000 und 1 : 5000 gehemmt werden; die verschieden lang anhaltende Hemmung des Eintritts der Gerinnung, welche bei den einzelnen Verss. stattfand, ist auf äufere Umstände, insbesondere auf die wechselnde Temperatur der umgebenden Luft, zurückzuführen. Auch der Verschluss des Milchgefäßes mit einem in Formalin getauchten und dann ausgewundenen Wattebausch bewirkt diese Hemmung der Milchgerinnung. Ein Formaldehydzusatz 1 : 10000 zur Milch und selbst 1 : 40000 war noch durch den Geschmack erkennbar. — Der Zusatz von 1 : 10000 und 5000 vermochte das Wachstum von Bakterien in Milch zu hemmen. Weiter hat sich gezeigt, dafs diese hemmende Wrkg. des Formaldehyds auf die Milchbakterien eine weit intensivere ist, als auf die Staphylokokken, und dafs sie auf erstere noch anhält, während die Staphylokokken bereits gut gedeihen. Durch diese anfangs hemmende Wrkg. des Formaldehyds auf die Entw. von Mikroorganismen führt Vf. den Umstand zurück, dafs die Angaben in der Literatur über die Einw. des Formaldehyds auf Mikroorganismen so sehr variieren. Auf Tuberkelbacillen enthaltende Milch hatte obiger Zusatz keine schädigende Einw. ausgeübt.

Vf. hält die formaldehydhaltige Milch nicht für indifferent für den jugendlichen Organismus, man hat also von dem Formaldehyd ebensowenig, wie von anderen chemischen Agenzien eine Förderung der Milchkonservierungsfrage zu erwarten. (Z. f. Hyg. 50. 246—61. Säuglingsheim. Dresden.)
PROSKAUER.

Walter Busse, *Notiz über einen vegetabilischen Käse aus Kamerun.* Der Käse, genannt „Pembe“, wird von den Bakwiri auf den Markt gebracht. Er wird aus den Samen von *Treculia africana* Decne, einem Urwaldbaume aus der Familie der Moraceen hergestellt. Die schmutzigweisse M. färbt sich an der Luft äufserlich gelb, später bräunlich, ist anfangs schwach quarekartig riechend, bei längerem Stehen an der Luft sauer. Man hat es offenbar hier mit einer gemischten Milchsäuregärung zu tun, bei der sekundär unter anderem auch Essigsäure gebildet wird. Die Milchsäureproduktion ist jedenfalls so stark, dafs sie sowohl Buttersäuregärung als auch Fäulnis verhindert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 480. 12/5. [9/3.] Viktoria.)
PROSKAUER.

J. Arthaud-Berthet, *Über das Oidium lactis und die Rahm- und Käseerifung.* Oidium lactis findet sich stets in Milch, Butter und Rahm und beeinflusst die Käseerifung ungünstig. Man kann durch 5 Minuten langes Pasteurisieren bei 65° das Oidium, die Hefen und zahlreiche Kaseifermente abtöten; bei dieser Temperatur leidet weder der Geschmack der Milch, noch ihr Vermögen, durch Lab zu koagulieren. Vf. hat mit MAZÉ und PERRIER einen App. konstruiert, der es erlaubt, bei der Pasteurisation die Temperatur durch eine Fl. von passendem Kp. konstant zu erhalten. Das Verf. eignet sich auch zur Konservierung von Butter. Für die Käsebereitung kann man nach der Pasteurisierung der Milch diejenigen Mikroorganismen einimpfen, welche für die Reifung wichtig sind, namentlich Milchsäurefermente. Unter diesen Bedingungen kann etwa vorhandenes Oidium nur vorteilhaft wirken, indem es die gebildete Milchsäure oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1475—77. [29/5.*])
PROSKAUER.

M. Wintgen, *Über die Ausnutzbarkeit von Leguminosenmehlen.* Nach den Beobachtungen des Vfs. werden die im Großbetrieb hergestellten Leguminosenmehle besser ausgenutzt, als die im Haushalt in der üblichen Weise aus ganzen Früchten zubereiteten Speisen. Erbsenmehle werden wiederum besser ausgenutzt, als Bohnen- und Linsenmehle. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5.; Apoth.-Ztg. 20. 422. 27/5.)
DÜSTERBEHN.

P. Fauvel, *Über den Nährwert verschiedener Brotarten.* Durch Stoffwechsellverss. an sich selbst stellt Vf. fest, daß Schwarzbrot in seinem Nährwert dem Weißbrot überlegen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1424—27. [22/5.*])
ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

J. Gadamer u. G. O. Gaebel, *Toxikologie.* Bericht über Fortschritte in den Jahren 1903 und 1904. (Chem.-Ztg. 29. 545—50. 20/5.)
WOY.

W. Bruns, *Die Extraktion unter Druck.* Man hat bei der Extraktion unter Druck zu unterscheiden zwischen formlosen MM. und geformten Körpern; unter geformten Körpern sind alle solche Substanzen zu verstehen, deren Baumaterial die Zelle ist. Substanzen der ersten Gruppe kann man durch Anwendung von Druck unter Zugabe von Holzwolle in jeder beliebigen Konzentration lösen oder extrahieren. Substanzen der zweiten Gruppe kann man mit geringen Flüssigkeitsmengen völlig erschöpfen, wenn man das Zellgewebe möglichst intakt läßt, also die Theeform verwendet. Die Substanzen werden mit der Hälfte oder einem gleichen Gewichtsteil Fl. nur aufgeweicht und dann im Druckzylinder abgepresst, so, daß die Zelle erhalten bleibt, und das Verf. wiederholt werden kann. (Pharm. Zeitung 50. 410—11. 17/5.)
DÜSTERBEHN.

V. Masson, *Über das bearbeitete Opium von Smyrna.* Vf. hat 5 Muster von

	1.	2.	3.	4.	5.
Rk.	alkal.	alkal.	sauer	sauer	sauer
W.	14,5	9,24	8,31	19,11	21,17
Extrakt	20,0	20,20	27,80	44,52	57,30
Morphin	10,2	13,00	12,19	10,66	10,12
Asche	23,2	5,88	5,71	9,25	5,05
Morphin im Extrakt	5,90	22,28	29,96	18,67	12,00

sogen. bearbeitetem Smyrnaer Opium, welches auf 10% Morphin eingestellt wird, untersucht und vorstehende Resultate erhalten.

Nr. 5 enthielt 21,50% Gummi; Gummigehalt des natürlichen Opiums: 2,5%. Der Extraktgehalt ist auf Opium mit 10% W., der Morphingehalt auf wasserfreies Opium berechnet. — Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, daß das „bearbeitete“ Opium kein Opium, sondern eine künstliche Paste von außerordentlich wechselnder Zus. ist, deren Morphingehalt durch Zusatz von freiem oder gebundenem Morphin auf 10% eingestellt worden ist. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 529 bis 534. 1/6.)

DÜSTERBEHN.

Otto Schmatolla, *Zur Prüfung der Kresolseifenlösungen*. Die sich in den „Arbeiten des Pharm. Inst. Berlin 1905“ findende Angabe, wonach sich der Liquor Cresoli saponatus D. A. B. IV vom Lysol u. a. durch seine Unlöslichkeit in PAe. unterscheidet, ist insofern nicht zutreffend, als nur ganz frisch nach der Vorschrift des D. A. B. IV dargestellte Präparate in PAe. unl. sind, während sich der Liquor nach einiger Zeit genau wie Lysol in PAe. löst. Diese Erscheinung erklärt Vf. damit, daß während der Aufbewahrung die Bindung des Alkalis mit den Fettsäuren und Kresolen eine festere wird. Wenn man z. B. den Liquor Cresoli saponatus derart herstellt, daß man dieselbe Menge Leinöl mit einer starken, etwa 33%igen Kalilauge verseift, diese Seife in der vorgeschriebenen Menge Kresol löst und mit W. auf 100 Tle. ergänzt, so erhält man ein Präparat, das sich sogleich in PAe. in jedem Verhältnis klar löst. — Die zur Herst. des Lysols dienende Seife enthält nicht 70, sondern höchstens 60% Fettsäuren, welche weder dem Raps-, noch dem Leinöl entstammen. (Pharm. Zeitung 50. 410. 17/5.)

DÜSTERBEHN.

Vignerou, *Über die Darstellung des Jodtanninsirups*. Man verreibt 2 g Jod mit etwas Zucker, gibt das Pulver zusammen mit 4 g Tannin und 180 g W. in ein weithalsiges Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel, erwärmt das Gemisch eine Stunde im Wasserbade auf 70–80°, läßt die Fl. 36 Stunden an einem w. Platze stehen, prüft sie auf die Anwesenheit von freiem Jod und wiederholt event. das Erhitzen im Wasserbade, bis freies Jod nicht mehr vorhanden ist. Man filtriert nunmehr von einem braungelben, schwammigen Pulver (Ellagsäure?) ab, bereitet mit dem Filtrat und dem Rest des Zuckers (im ganzen 355 g) einen Sirup und verd. diesen mit 460 g Zuckersirup, bezw. mit 360 g Zucker- und 100 g Orangenschalensirup auf 1 kg Gesamtgewicht. Das Präparat besitzt im durchfallenden Licht eine grünlich gelbe, im auffallenden Licht eine schwach rötliche Farbe; der Geschmack ist angenehm, höchstens schwach zusammenziehend. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 538–40. 1/6. La Fère.)

DÜSTERBEHN.

Helbig, *Errötende Schminke*. Vor einiger Zeit wurde im Handel eine farblose, nach Perubalsam riechende Schminke empfohlen, die bei Erregung der Geschminkten sich röten soll, um dann wieder abzublassen. Ein Vers. ergab, daß letzteres kaum der Fall ist, daß aber in der Tat ein Erröten auf der Haut nach einigen Minuten oder einer Viertelstunde eintritt. Diese Schminke ist offenbar mit *Alloxan* hergestellt. In kosmetischen Fachschriften findet sich eine Schminke aus Coldcream u. *Alloxan* unter dem Namen *Schnouda* erwähnt. (Pharm. Centr.-H. 46. 402–4. 25/5.)

DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Eudrenin* enthält β -Eucain- und Adrenalinchlorhydrat und soll in Form von Einspritzungen als Lokal-anästhetikum in der Zahnheilkunde und kleinen Chirurgie Verwendung finden. — *Hysterol* nennt G. POHL in Schönbaum-Danzig seine 0,25 g Bornylvalerianat enthaltenden Gelatineperlen. — *Lecin* ist eine von E. LAVES, Hannover, aus frisch

gefälltem Eisenalbuminat hergestellte, neutrale, haltbare Eisenfl., die 0,5% Fe, 20% A., 10% Zucker und Essenzen enthält. — *Vasenolformalin*, ein von FISCHER empfohlenes Fußschweißmittel, ist ein Puder aus Vasenolpuder, 5–10% Formalin und 1% Salicylsäure. — *Barutin* (C. 1905. I. 1425) enthält das Ba nicht als $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, sondern an Theobromin gebunden; sein Ba-Gehalt entspricht pro g 0,169 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. — *Fetrosal* wird eine früher als Velosan bezeichnete Salbe aus Fetron, Salicylsäure und Salol genannt. — *Lintanel* ist ein neues Verbandmaterial von besonders großer Aufsaugfähigkeit. — *Narcoform* (*Somnoform*) ist ein Gemisch aus 60 Tln. Chloräthyl, 35 Tln. Chlormethyl und 5 Tln. Brommethyl. — *Naftalan* ist von KUPZIS aus einer Naphta aus der Umgegend von Tiflis in der Weise dargestellt worden, daß die Naphta im Vakuum zur Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile erhitzt wurde und in dem Rückstand von der D. 0,94–0,97 6–8% neutrale Seife oder 2,5–3% stearinsaures Na gel. wurden. Da nach Ansicht von KUPZIS die Wrkg. des Naftalans auf dessen Naphtensäure-, nicht aber auf dessen KW-stoffgehalt beruht, so müssen zur Darst. von Naftalan die rohe, von flüchtigen Anteilen befreite Naphta oder die ungereinigten Schmieröle benutzt werden, während die gereinigten, hochsd. Schmieröle für diesen Zweck ungeeignet sind. (Pharm. Zeitung 50. 421. 20/5. 454–55. 31/5. 499. 14/6.) DÜSTERBEHN.

B. Vive und Th. Budde, *Über den Sublimatgehalt der Kalomeltabletten*. Vf. haben die Angabe von UTZ (Apoth.-Ztg. 16. 561; C. 1901. II. 733), wonach der Sublimatgehalt der Kalomeltabletten mit der Dauer der Aufbewahrung zunimmt, nachgeprüft und nicht bestätigt gefunden. Die Beobachtung von UTZ findet dadurch ihre Erklärung, daß UTZ zur Best. des $HgCl_2$ -Gehalts die Tabletten wiederholt mit w. 90%ig. A. ausschüttelte, wobei der Kalomel eine teilweise Zers. erlitten haben dürfte. Die Sublimatbest. gelingt dagegen ohne Zers. des Kalomels, wenn man die Tabletten mit k. 0,5–1%ig. wss. NaCl-Lsg. auszieht und die Auszüge mit H_2S behandelt. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5.; Apoth.-Ztg. 20. 408–9. 24/5.) DÜSTERB.

Gilbert T. Morgan, *Die Natriumsalze der Cumarinsäuren als therapeutische Mittel*. Es ist erwiesen, daß die Ggw. einer NH_2 - oder OH-Gruppe am Benzolkern die therapeutische Wrkg. des KW-stoffs verstärkt. *Zimtsaures Na* wird bei Leukocytosis und Tuberkulose in wss. oder Glycerinlsg. unter die Haut eingespritzt und wirkt ähnlich wie *phenylpropioislaures Na*, wahrscheinlich durch seine ungesättigte Gruppe, *cumarinsaures Na*, $C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot COONa$, hat dieselbe Wrkg. in ganz außerordentlich erhöhtem Mafse die m-Verb. stärker, die p-Verb. weniger stark als die o-Verb. Das o-Salz ist ll. in W. u. kam in 23%iger wss. Lsg., das p-Salz in 8%iger, das m-Salz in 20%iger Lsg. zur Anwendung. (Pharmaceutical Journal [4] 20. 816. 3/6.) LEIMBACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. M. Jaeger, *Über einzelne Probleme der heutigen Kristallkunde und ihre Wichtigkeit für das Studium der Chemie*. Vf. ist der Ansicht, daß nach einer Zeit der Forschung, die sich in erster Linie mit der Unters. gasförmiger und fl. Aggregatzustände befaßt hat, jetzt die Wissenschaft von dem Normalzustand der festen Materie in den Vordergrund zu rücken beginnt, und erörtert, ausgehend von den Begriffen der Homogenität, Anisotropie und Symmetrie, die wichtigsten Resultate bisheriger Arbeiten über den molekularen Bau der Kristalle. Insbesondere werden der B. der Kristalle aus den Lsgg. einige Abschnitte gewidmet und die Gesetze

über die Wachstumsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung des Kristalls gegenüber der Lsg. besprochen, dann wird auch die BRAVAISsche Theorie der häufigsten Begrenzungs- u. der Spaltungsflächen damit in Einklang gebracht und auf die Strukturvorstellung SOHNKES eingegangen.

Zum Schlufs wendet sich Vf. zur Besprechung der sogen. „Molekülverb.“ im festen Aggregatzustand, der Salzhydrate, Doppelverb., komplexen Salze etc., vor allem auch der pseudoracemischen Gemenge. (Chemisch Weekblad 2. 323—48. 3/6. [Mai.] Zaandam.) LEIMBACH.

R. J. Strutt, Radioaktive Mineralien. In radioaktiven Mineralien müssen sich die Endpunkte der Zers. finden; daher ist ihre Analyse von großer Wichtigkeit. U und He wurden auf dem üblichen Wege bestimmt. Th und Ra durch Messung ihrer Emanationsfähigkeit, außerdem wurde noch die Totalaktivität mit Uranoxyd verglichen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Mineral	RaBr ₂ Millionstel-%	U ₃ O ₈ %	ThO ₂ %	He ccm pro g	Akt. vgl. mit U ₃ O ₈	$\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$
Pechblende . . .	153,0	73,5	0	0,107	3,11	2,10
Cuprouranit . . .	120	60,0	0	0,10	2,00	2,00
Pechblende . . .	60,6	29,15	0	0,08	0,867	2,00
Pechblende . . .	48,5	21,23	0	0,10	1,17	2,28
Thorianit . . .	30,4	13,0	77	8,9	2,48	2,34
Äschynit . . .	24,0	9,42	1,26	1,09	0,606	2,54
Samaraskit . . .	22,5	10,30	1,46	1,5	0,495	2,18
Gadolinit . . .	11,7	2,94	8,60	2,43	0,380	3,98
Äschynit . . .	9,90	2,50	8,18	0,18	0,249	3,99
Cystolit . . .	8,98	3,67	5,05	1,15	0,468	2,45
Sipilit . . .	8,82	2,86	4,92	0,59	0,514	3,08
Euxenit . . .	5,56	2,84	2,72	0,73	0,225	1,96
Carnotit . . .	5,27	2,98	0	0,01	0,174	1,76
Pyromorphit . . .	4,39	0	0	0,02	0,0655	∞
Microdit . . .	3,70	1,89	0	0,05	0,101	1,96
Orangit . . .	2,82	1,0	48,5	0,11	1,07	2,82
Monazit . . .	2,35	1,0	0,605	1,54	0,316	2,35
Monazit . . .	0,806	0,1	2,43	1,57	0,101	0,8
Kolm . . .	0,670	0,377	0	—	0,0174	1,78
Monazit . . .	0,323	—	0,8	1,4	0,884	—
Monazit . . .	0,383	—	1,54	0,81	0,0954	—
Monazit . . .	0,275	—	1,21	2,41	0,373	—

Das Verhältnis von Radium zu Uranium ist mit der einzigen Ausnahme des Pyromorphits in allen Mineralien fast das gleiche; Thorium scheint mit Ra und U stets verknüpft zu sein, wenigstens insofern als es kein Th enthaltendes Mineral zu geben scheint, welches nicht auch U und Ra enthält. Da Th selbst aktiv ist, so muß es sich in etwas umwandeln. Dieses Zersetzungsprodukt ist wahrscheinlich das U. Die Mineralien, die U, aber kein Th enthalten, sind wahrscheinlich so alt, daß bereits alles Th zersetzt ist. Allerdings ist das Atomgewicht des U (238,5) größer als das des Th (232,5). Nach BASKERVILLE enthält jedoch Th einen Bestandteil mit dem Atomgewicht 256. Auch das He scheint aus dem Th entstanden zu sein. Aus der Menge des He kann das Alter des Minerals geschätzt werden. So müßte z. B. der Thorianit 2,10⁹ Jahre alt sein. Die emanierende Kraft der Th-Mineralien hängt nicht nur von ihrem Th-Gehalt, sondern auch von dessen Zustande ab. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 88—101. 24/5. [2/3.*]) SACKUR.

Deprat, Numeart im Eocän Neucaledoniens. Die kleinen Fragmente des Minerals, die sich spärlich in Konglomeraten und Sanden tertiären Alters finden, dürften durch die Zers. des Olivins von Peridotiten entstanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1471—72. [29/5.*])
HAZARD.

Henri Moissan, Neue Untersuchungen über die Darstellung des Diamanten. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. zuerst über die zum Teil in Gemeinschaft mit OSMOND ausgeführte Unters. des Meteoriten des Cañon Diablo und sodann im Anschluß hieran über seine neueren Verss. zur Darst. des Diamanten. Über die Ergebnisse der verschiedenen Unterss. ist bereits an anderer Stelle (C. 1905. I. 289. 765) referiert worden. (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 174—208. Juni.)
DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

P. Heermann, Über die Berechtigung der Gesichts-, Geruchs- und Geschmacks-empfindungen als analytische Daten. Der Gesichtssinn spielt bei qualitativen Prüfungen, namentlich aber bei Titrationsen und kolorimetrischen Bestat., eine große Rolle und genießt volle Anerkennung. Geruch u. Geschmack dagegen finden als rein persönliche Befunde gebend nicht diese Anerkennung, obwohl sie in richtiger Weise geübt und ausgebildet als Hilfsmittel der qualitativen Prüfung von großer Bedeutung sein können. Vf. spricht sich dafür aus, daß auf beide schon beim Unterricht mehr Bedacht genommen werden sollte. Ebenso würde es zweckmäßiger sein, wenn die Literatur diesem Kapitel ein erhöhtes Interesse entgegenbringen würde. (Chem.-Ztg. 29. 585—86. 30/5.)
WOY.

H. Büeler-de Florin, Zur Bestimmung der Transparenz von Flüssigkeiten. Um die Durchsichtigkeit von Gewässern an Ort und Stelle zu prüfen, hat SECCHI empfohlen, eine weiße Scheibe zu versenken bis zu dem Punkt, wo sie dem Auge des Beobachters entwindet. Die Strecke von der Wasseroberfläche bis zu jenem Punkt nennt er die Transparenz- oder Sichtbarkeitsgrenze des W. Bei dieser Methode spielen der Stand der Sonne, die Art der Bewölkung u. a. eine große Rolle. Um derartige Nebenumstände auszuschalten, versenkt Vf. eine Glühlampe bestimmter Lichtstärke und arbeitet möglichst bei Nacht. Da auch die Sehschärfe und die Lichtempfindlichkeit bei dem Beobachter wechselt, so hat Vf. eine Anordnung getroffen, mit der man die beobachtete Helligkeit direkt photometrisch bestimmen kann. Mehrere Zeichnungen erklärten den Bau des „Transparenzometer“ genannten App. (Chem.-Ztg. 29. 567—69. 24/5.)
WOY.

Otto Bismar, Apparat zur Ermittlung minimaler Zuckermengen (für Laboratorien und Fabrikpraxis). Vf. beschreibt einen App., der an erster Stelle dazu bestimmt ist, um das Speisewasser der Zuckerfabriken mit der H_2SO_4 - α -Naphtholr. auf Zucker zu prüfen und vom Heizer selbst benutzt werden kann. Zu beziehen durch ALOIS KREIDL-Prag. (Chem.-Ztg. 29. 587. 31/5. Brünn. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.)
WOY.

Hermann Lienau, Eine Methode zur Untersuchung des Bauxits. Die folgende Methode hat sich seit 4 Jahren bestens bewährt u. ist durch die täglichen Unterss. aller erdenklichen Bauxitarten bei den französischen Gruben selbst entstanden. Die Proben sind äußerst fein im Achatmörser zu zerreiben. Die Feuchtigkeit wird ermittelt durch 10-stünd. Erhitzen auf 110° im Trockenschrank. In 0,5—1 g der getrockneten Probe bestimmt man den Glühverlust durch Erhitzen im Platintiegel

bis zur hellen Rotglut. Bauxite enthalten oft bis über 1% organische Substanz. Zur Aufschließung bringt man 1 g der getrockneten Substanz auf den Boden eines SCHOTTschen Becherglases von 150—200 ccm Inhalt, mischt sie mit 5—8 ccm H_2SO_4 1 + 2 durch rasches Schwenken schnell zu einem gleichmäßigen Brei, spült die Glaswandung mit der gleichen Säuremenge ab u. heizt das bedeckte Becherglas auf dem Drahtnetz sofort mit der vollen Flamme eines mittleren FLETCHER-Brenners an, so daß sein Inhalt bald in lebhaftes Sieden gerät, verkleinert dann die Flamme so weit, daß das Kochen eben noch unterhalten wird, u. entfernt die Flamme erst beim Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen (5—10 Min.). Nach dem Erkalten schabt man mit einer Gummifahne alle an den inneren Glaswänden haftenden Teilchen ab und bringt sie mit Hilfe der Spritzflasche auf den Boden zurück, wobei man tunlichst wenig W. verwendet, spritzt auch das Uhrglas ab u. dampft auf einer Asbestplatte vorsichtig zur Trockne, gibt dann nach dem Erkalten 20 ccm H_2SO_4 1 + 5 zu, erhitzt zum Sieden, läßt etwas abkühlen, füllt rasch mit sd. W. auf, läßt absitzen und filtriert. Nur bei mehr als 10% SiO_2 ist der Rückstand mit $KHSO_4$ zu schmelzen, wobei der Gewichtsunterschied nach der Schmelze höchst selten mehr als 0,3% beträgt.

Zur Fällung der TiO_2 versetzt man das Filtrat mit 500 ccm mindestens 3%iger wss. SO_2 , gibt hiernach 50 ccm einer 10%igen Sodalsg. zu, füllt auf etwa 900 ccm mit W. auf, erhält auf dem Sandbade eine Stunde lang im Kochen u. filtriert die TiO_2 durch ein SCHLEICHER-SCHÜLLsches Filter (Nr. 589 Weißband) ab. Etwa 200 ccm gehen trüb durch und werden zurückgegeben, dann läuft das Filter klar. Man wäscht mit h. W. unter Zusatz von NH_4Cl u. verwirft das Waschwasser. Das Filtrat dampft man auf 500 ccm ein. 50 oder 100 ccm der Lsg. reduziert man mit Stangenzink, das man dicht mit reinem Al-Draht umwickelt, gießt nach dem Abkühlen durch einen Glaswollpfropfen ab und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. Al_2O_3 + Fe_2O_3 fällt man bei Fe-armem Bauxit in 200 ccm, bei Fe-reichem in 100 ccm am besten nach den Angaben von FRIEDHEIM, indem man die Lsg. n einer Porzellanschale verd., h. oxydiert, kochend tropfenweise mit Ammoniak bis zu deutlichem Ammoniakgeruch und darauf tropfenweise mit verd. Essigsäure versetzt bis zum Verschwinden dieses Geruchs. Man kocht eine Weile, läßt absitzen, dekantiert, filtriert und wäscht sd. h. Vom gefundenen Gewicht zieht man das durch Titration ermittelte Eisenoxyd ab u. erhält so die Tonerde. (Chem.-Ztg. 29. 584—85. 31/5.)

Woy.

E. Rupp, Notiz zur Jodometrie der schwefligen Säure. Nach RUPP und FINCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3694; C. 1902. II. 1432) sollte man natriumdicarbonathaltige SO_2 -Lsgg. durch eine Restbest. mit überschüssigem Jod titrieren können, nach RUFF und JEROCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 409; C. 1905. I. 831) erhält man auch dabei unrichtige Resultate. Die Verschiedenheit der Ergebnisse folgt aber daraus, daß RUPP u. FINCK die Sulfitlsg. zur dicarbonathaltigen Jodlsg. fließen lassen, RUFF u. JEROCH umgekehrt verfahren. Im ersteren Fall tritt die oxydative Nebenwrkg. des Luftsauerstoffs fast vollkommen zurück, besonders wenn man den Überschuf von J dauernd vorherrschen läßt und nur einen mäßigen Überschuf von Dicarbonat und J nimmt. Wo infolge geringer Oxydationsgeschwindigkeit reichliche Reaktionsfrist nötig ist, läßt sich der J-Überschuf mittels Thiosulfat zurückbestimmen; doch können überall, auch bei jodometrischer Best. der phosphorigen, unterphosphorigen S., von P und der Rhodanwasserstoffsäure die Oxydationsgemische vor der Rücktitration ohne Beeinträchtigung der Resultate angesäuert werden zwecks Zerstörung von Hypojodit und -jodat. Bei rasch sich abwickelnden Oxydationsprozessen kann man das J-Absorptionsvermögen des Dicarbonats, resp. die Hypojoditbildung, namentlich durch reichliche CO_2 -Zufuhr — in

Form eines 4—5fachen Volumens von CO_2 -gesättigtem W. — sehr stark zurückdrängen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1903—5. 20/5. [28/4.]) BLOCH.

R. Bensemann, *Beitrag zur Analyse des Salpeters*. Vfs. Methode der Best. des Nitrats in Salpeter beruht auf dessen Umwandlung in Carbonat durch Oxalsäure. Man l. den zur Analyse bestimmten Salpeter in W., setzt mindestens das Doppelte seines Gewichts Oxalsäure hinzu, dampft das Ganze auf dem Dampfbade zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand, trocknet ihn wieder u. wiederholt dieses 1—5mal. Man schmilzt in einer Pt-Schale nieder und erhält einige Zeit in Rotglut. Die Schmelze enthält Carbonat, das aus dem ursprünglichen Nitrat und Chlorid entstanden ist, ferner Chlorid, das durch vollständige Zers. des Perchlorats entstanden ist, u. unverändertes Sulfat. Man löst die Schmelze in W., titriert einen Teil der Lsg. mit S. Die verbrauchte S. ist äquivalent der Salpetersäure des Nitrats und dem Chlor des Chlorids zusammengenommen. Letzteres bestimmt man wie üblich im Salpeter selbst und bringt es entsprechend in Abzug. In einem anderen Teil Lsg. fällt man Cl als AgCl u. erhält aus ihm das Perchlorat. Sulfat bestimmt man direkt im Salpeter oder in einem dritten Teile der Lsg. Ob das Perchlorat durch Oxalsäure völlig unangegriffen bleibt, läßt Vf. noch offen, glaubt es aber annehmen zu können. Das Verf. dürfte sich noch auf andere Säuren, die der quantitativen Best. bisher schwer zugänglich waren, z. B. Flußsäure, anwenden lassen. (Z. f. angew. Ch. 18. 816. 26/5. [24/3.] Berlin.) Woy.

Léo Vignon, *Nachweis von freiem, weißem Phosphor in Schwefelphosphor*. Der Nachweis von freiem, weißem P in P_4S_3 gelingt nach der Methode von MITSCHERLICH nicht, da ein Teil des P_4S_3 während der Dest. zers. wird. Das Gleiche ist der Fall bei der Einw. von naszierendem H. Dest. unter vermindertem Druck liefert nur wenig scharfe Anhaltspunkte. Verss., mit Hilfe von Lösungsmitteln eine Abscheidung des weißen P zu erzielen, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Leitet man dagegen einen Strom reinen Wasserstoffs über den fraglichen Schwefelphosphor, so gibt sich die Ggw. von weißem P durch die Phosphoreszenz des H und durch die grüne, H_3PO_4 erzeugende Flamme des brennenden H mit Sicherheit zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1449—51. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

O. v. Spindler, *Über den quantitativen Nachweis von Borsäure mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsmittelchemie*. Bei den üblichen Methoden des Borsäurenachweises fällt deren Ungleichmäßigkeit u. Unsicherheit auf. Die Empfindlichkeit des Kurkumapapiers hängt von dessen Bereitung und Aufbewahrungsweise ab. In Ggw. von Jodiden, Jodaten, Sulfiten u. a. ist die Kurkumark. überhaupt nicht ausführbar. Freie H_2SO_4 und saure Sulfate zersetzen den Farbstoff beim Trocknen, ebenso konz. HCl u. zu langes Trocknen. Noch unsicherer ist die Flammenrk., die in Ggw. von Cu- u. Ba-Salzen überhaupt nicht ausführbar ist. Chlormethyl und Chloräthyl färben die Flamme auch grün. Die Möglichkeit einer B. von Chlormethyl aus HCl u. Methylalkohol bei Ggw. konz. H_2SO_4 aber ist gegeben.

Vorzüglich ist dagegen die Methylalkohol- u. Wasserstoffmethode der Vereinbarungen. Schon ROSENBLATT hat darauf hingewiesen, daß man statt H auch Leuchtgas verwenden kann. Noch 0,1 mg Borsäure gibt in 100 ccm Methylalkohol von 98% aus einer 250 ccm Flasche im Leuchtgasstrom eine Flammenfärbung, welche nach etwa 2 Minuten erscheint u. etwa 1 Min. deutlich anhält, dann aber undeutlich wird u. bald verschwindet. Erwärmen u. Zusatz von konz. H_2SO_4 erhöhen im allgemeinen die Empfindlichkeit u. das schnelle Auftreten der Flammenfärbung. Wasserzusatz dagegen u. alles, was die B. von W. begünstigt, vermindert die Empfindlichkeit beträchtlich. Man gibt die mit HCl oder H_2SO_4 angesäuerte

Asche in den Methylalkohol. Wurstwaren kann man direkt untersuchen. 5—10 g der am besten mittels Schere fein zerschnittenen Substanz werden mit 5 Tropfen verd. H_2SO_4 im Mörser möglichst zu Brei zerrieben und so in die Flasche zu 30 bis 40 cem Methylalkohol gebracht. Die Flasche befindet sich in einem auf 70 bis 75° zu haltenden Wasserbade. Zündet man dann das durch die Mischung streichende Leuchtgas an, so ist bei Ggw. der geringsten Menge Borsäure die Flamme sofort lebhaft grün gefärbt. (Chem.-Ztg. 29. 566—67. 24/5. Zürich.) Woy.

O. v. Spindler, *Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Borsäure.* Vf. benutzt die Flüchtigkeit der Borsäure mit Methylalkohol (vgl. vorstehendes Ref.) zu einer einfachen titrimetischen Best. der Borsäure. Nach Vfs. Ansicht findet das Übergehen der Borsäure gar nicht in Form eines Esters statt, vielmehr erlauben verschiedene Umstände einer Parallelstellung dieser Erscheinung mit der Flüchtigkeit im Wasserdampf. Organische Substanzen trocknet man mit einem Überschuss an Kalkwasser ein, verascht, wenn nötig unter Auslaugen der Kohle, die dann völlig zu veraschen ist. Die Asche macht man eben salzsauer, spült sie in einen Rundkolben über, macht mit NaOH deutlich alkal., setzt Helianthin zu u. tropfenweise so viel P_2O_5 , dass deutliche Rotfärbung des Indikators eintritt. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Destillationsrohr mit Kugel und seitwärts gebogenem Einsatzrohr, wie bei Kjeldahldest., nach dem Kühler führt, während die andere Bohrung einen kleinen Hahntrichter trägt, durch welchen der Methylalkohol zugefügt wird. Man destilliert nun die wss. Fl. so weit wie irgend möglich ab, am besten bis zur Trockne, setzt dann in Mengen von je 10 cem Methylalkohol zu, welcher jedesmal vollständig abdestilliert wird, ehe man von neuem zufügt, und fährt damit fort, bis ein mittels Glasstabes am Kühler entnommener Tropfen, den man an der Glasflamme entzündet, nicht mehr grün brennt. Dann destilliert man noch ein- oder zweimal mit je 10 cem Methylalkohol. Das gesamte Destillat wird nun mit einem grossen Überschuss von n. NaOH versetzt, der Methylalkohol abdestilliert und die Fl. auf ein Volumen von 20—30 cem eingekocht. Nach dem Abkühlen setzt man ein gleiches Vol. neutralen Glycerins zu und titriert mit n. H_2SO_4 den Überschuss der Lauge zurück. 1 cem n. NaOH = 0,0062 H_3BO_3 . Die Methode ist bei der relativen Einfachheit ihrer Ausführung speziell in der Nahrungsmittelanalyse sehr brauchbar. (Chem.-Ztg. 29. 582—83. 31/5. Zürich.) Woy.

E. Maigret, *Über die Löslichkeit des Calcium- und Magnesiumoxyds in Chlornatriumlösungen mit oder ohne Ätznatron. Anwendung zur Bestimmung und Trennung dieser beiden Körper.* Vf. hat festgestellt, dass Magnesia in Ggw. von 0,8 g NaOH pro l in einer mindestens 16%ig. Kochsalzlg. völlig unl. ist, während die Löslichkeit des Kalks unter den gleichen Bedingungen noch 1,2 g pro l beträgt. Zur *Bestimmung der Magnesia in Gegenwart von Kalk* gibt man 100 cem der betreffenden Fl. in einen Literkolben, setzt 10 cem 8%iger, durch $BaCl_2$ entcarbonisierter und in Ggw. von Phenolphthaleïn durch $\frac{1}{10}$ -n. HCl eingestellter Natronlauge hinzu, schüttelt kräftig und füllt mit 16%ig. NaCl-Lsg. bis zur Marke auf. Man filtriert 500 cem ab, titriert das Filtrat in Ggw. von Phenolphthaleïn, multipliziert die verbrauchten cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl mit 2, zieht den Titer der zugesetzten 10 cem Natronlauge ab und multipliziert die Differenz mit 0,95; das Resultat gibt den $MgCl_2$ -Gehalt pro l an. — Um *Kalk in Gegenwart von Magnesia zu bestimmen*, gibt man 100 cem der betreffenden Fl. in einen 200 cem-Kolben, setzt 20 cem einer Lsg. hinzu, die pro l 100 g Na_2CO_3 und 20 g NaOH enthält, und deren Titer durch $\frac{1}{10}$ -n. HCl in Ggw. von Tropäolin festgestellt worden ist, erhitzt zum Kochen, kühlt in fließendem W. wieder ab, füllt mit einer mindestens 16%ig. Kochsalzlg.

bis zur Marke auf, filtriert 100 ccm ab u. titriert das Filtrat in Ggw. von Tropäolin. Man multipliziert die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl mit 2, zieht den Titer der zugesetzten 20 ccm Lsg. und den vorher ermittelten Magnesiatiter ab und multipliziert die Differenz mit 1,36; das Resultat gibt den CaSO_4 -Gehalt pro 1 an. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 631—34. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

E. G. Currie, *Elektrolytische Trennung von Eisen und Zink*. Vf. bespricht die hierfür gebräuchlichen Methoden und ihre Mängel und berichtet über eigene Verss., durch gewisse Zusätze die mangelhafte Trennung vollkommener zu gestalten. Verss. mit Acetaldehyd und Hydrazinsulfat gaben kein brauchbares Resultat. Es wurde aber gefunden, daß es mit einem Elektrolyten, der gebildet war durch Zusatz von 1 g der Sulfate von Zn und Fe zu einer NH_4 -Oxalatlsg., welche nicht mehr als 1 g Hydroxylaminsulfat enthielt, und mit einem Zusatz von 10 ccm einer k. gesättigten Lsg. von Oxalsäure und Anwendung einer größeren Menge derselben während der Elektrolyse, möglich war, in gewissen Fällen eine fast vollständige Abscheidung von Fe und Zn zu erzielen. Noch vorteilhafter waren aber die Resultate, wenn die Oxalsäure durch Weinsäure ersetzt wurde. Vf. empfiehlt, nicht mehr als 1 g beider Salze (Eisen- NH_4 -Sulfat und ZnSO_4) zu nehmen — günstiger ist es, wenn wenig Zn vorhanden ist — und 20%ige Weinsäurelsg. während der Elektrolyse hinzuzusetzen. Den Nd. von Fe u. Zn auf Ag, welches zum Schutz der Pt-Schale zuerst abgedehnt wird, löst man in HNO_3 . Daraus fällt man mit überschüssigem NH_3 das Fe als Hydroxyd, löst es in 5 g Oxalsäure und neutralisiert mit NH_3 . Durch Elektrolyse erhält man hieraus alles Fe. Am besten löst man ca. 1 g der obengenannten Salze in ca. 20 ccm W. mit 1 Tropfen verd. H_2SO_4 und gießt diese Lsg. in eine solche von 6—8 g NH_4 -Oxalat u. 0,5 g Hydroxylaminsulfat in 100 ccm W., setzt 2 ccm einer 20%ig. Lsg. von Weinsäure oder 10 ccm einer k. gesättigten Lsg. von Oxalsäure hinzu und füllt auf 150—160 ccm mit W. auf. Wird der Elektrolyt während der Elektrolyse alkal., so läßt man aus einer Bürette eine 20%ige Weinsäurelsg. hinzutropfen. Das Ende der Fällung wird durch Zusatz von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ festgestellt. Den Nd. wäscht man ohne Stromunterbrechung erst mit W., dann mit A., erhitzt und kühlt im Exsikkator ab. (Chem. News 91. 247—50. 2/6.)

MEUSSER.

E. Rupp, *Über eine titrimetrische Methode der Quecksilberbestimmung*. In Form von Nitrat und Sulfat ist das Hg rasch und scharf mit Rhodanammoniumlsg. (R. COHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3502; C. 1901. II. 1279; RUPP und KRAUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2016; C. 1902. II. 156) bestimmbar, die Methode versagt jedoch bei dem wenig dissociierten Chlorid, oder wenn auch nur Chlorionen in der zu titrierenden Fl. vorhanden sind. Die im folgenden beschriebene Methode gestattet auch die Best. des Hg in Form von Chlorid. Nach derselben wird das Kation, welches in der Merkuriform vorliegen muß, als Oxyd gefällt, zum Metall reduziert, dieses in das Jodid umgewandelt und der Jodüberschuß zurückgemessen. Ein geeignetes Reduktionsmittel für den genannten Zweck ist der Formaldehyd, jedoch ist die Menge desselben, sowie die Jodierungsdauer möglichst zu beschränken. Man macht einige ccm 35%ig. Formaldehydlsg. mit verd. Lauge alkalisch, versetzt sie unter Umschwenken mit einem geeigneten Volumen der zu bestimmenden Hg-Lsg., erwärmt 10—15 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und säuert mit einer reichlichen Menge Essigsäure an. Nun fügt man ein entsprechend gewähltes Volumen $\frac{1}{10}$ -Jodlsg. hinzu, hält den wohlverschlossenen Kolben etwa 5 Minuten in gelinder Bewegung und titriert, vorausgesetzt, daß kein Nd. mehr zu bemerken ist, in Ggw. von Stärkelsg. den Jodüberschuß durch $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfatlsg. zurück. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlsg. = 0,01002 g Hg, bzw. 0,01355 g HgCl_2 . — Diese Methode ist speziell für die Sublimatbest. in Pastillen sehr geeignet; sie

beansprucht noch weniger Zeit als ein früher (Arch. der Pharm. 238. 298; C. 1900. II. 213) zu diesem Zweck ausgearbeitetes Verf. (Arch. der Pharm. 243. 300—3. 5/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Deiter, *Zur Jodzählbestimmung*. Vf. empfiehlt die seinerzeit von J. HANUS vorgeschlagene Jodmonobromidlg. wegen ihrer Haltbarkeit, weshalb auch bei Bestat., welche innerhalb dreier Tage vorgenommen werden, nur ein blinder Vers. notwendig ist. Abgesehen vom Lebertran, wo das Maximum der Jodaddition erst in 8 Stunden erreicht ist, erfolgt die Jodanlagerung bereits in 10—15 Minuten. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5.; Apoth.-Ztg. 20. 409. 24/5.) DÜSTERBEHN.

M. Nierenstein, *Zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd*. Die LEBBINSche Rk. (Pharm. Ztg. 41. 681; C. 96. II. 930), bei der Resorcin in Anwendung kommt, hat Vf. in der Weise abgeändert, daß er eine $\frac{1}{2}\%$ ig Phloroglucinlg. benutzt. *Akrylaldehyd* liefert hierbei ein Blaugrün, *Formaldehyd* ein Braunrot. Man versetzt die Aldehydsg. mit 2—3 cem Phloroglucinlg. und 5—10 Tropfen Alkali und kocht schnell, um Oxydationsfärbungen zu verhindern, die Formaldehydsg., bezw. das fettgare Leder auf. — Mit dem SCHIFFSchen Reagens liefern *Eichenrinde*, *Divi-Divi*-, *Myrobalanen*- u. *Sumachabzüge* nach einigem Stehen die für Aldehyde charakteristische Rotfärbung. Hierbei handelt es sich um Reduktion der Gerbsäuren zu Aldehyden durch die schweflige S., wie ja auch Gallussäure, Salicylsäure etc. mit dem SCHIFFSchen Reagens sich nach einiger Zeit rotfärben. Dagegen ist die TRILLATSche Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 232. C. 98. II. 585) (dieselbe bezieht sich auf Methylalkohol! Ref.] nach Vf. zu zeitraubend. Bei ihrer Ausführung muß man das zur Anwendung kommende Dimethylanilin mehrmals fraktionieren und nur die Fraktion, Kp. 190—191°, anwenden, da man nur so ein schönes Blau, in anderen Fällen aber Schmutzfärbungen erhält. (Collegium 1905. 158—59. 20/5. Leeds. Univ.-Lab. des Leather Ind. Department.) ROTH-Breslau.

G. Wesenberg, *Bestimmung des Metakresols in Kresolseifenlösungen*. Vf. weist darauf hin, daß die von ihm kürzlich (Pharm. Zeitung 50. 280; C. 1905. I. 1339) angegebene Best. des m-Kresols nach RASCHIG für die gewöhnlichen Kresolseifenlgg. direkt nicht anwendbar ist, da durch den Wassergehalt der betreffenden Präparate die H_2SO_4 derart verd. wird, daß eine Sulfurierung der Kresole überhaupt nicht mehr oder doch nur in ungenügender Weise stattfindet. (Pharm. Zeitung 50. 454. 31/5.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Pentosenreaktionen von Saponinen*. Nachdem Vf. anlässlich einer später zu veröffentlichenden Unters. des Gypsophilasaponins festgestellt hatte, daß sich unter dessen Spaltungsprodd. eine Arabinose befindet, erschien es von Interesse, auch andere Saponine auf ihre Zugehörigkeit zu den Pentosiden zu prüfen, zumal die Ggw. einer Arabinose im Mol. des Cyklamins bereits von PLZÁK bewiesen worden ist. Positiv fielen die Phloroglucin- und Orcinrk. aus bei folgenden Saponinen: Saponin der Wurzeln von Gypsophila spec., Polygala Senega L., der Samen von Camellia theifera Griff., Entada scandens Benth., Dialopsis africana Radtk., der Früchte von Acacia concinna D.C., der Blätter von Digitalis purpurea L., der Rinde von Guajacum officinale L., Saponinsäure der Rinden von Quillaia Saponaria Mol., Guajacum officinale L., Sapotoxin der Rinden von Quillaia Saponaria Mol. Beide Rkk. traten nicht ein beim Saponin der Früchte von Verbascum sinuatum L. und den 3 Sarsaparillasaponinen.

Man kann die Prüfung der Saponine auf Pentosen in der Weise abkürzen,

dafs man nach dem Eintritt der Spaltung die Fl., ohne erst das Sapogenin abzufiltrieren, mit Phloroglucin oder Orcin und HCl, resp. dem BIALSchen Reagens erhitzt und nach dem Erkalten das Sapogenin im ersteren Falle durch A., im letzteren durch Amylenhydrat (an Stelle von Amylalkohol) in Lag. bringt. Man vermeidet auf diese Weise die von einem etwaigen Pentosangehalt des Filtrierpapiers drohende Fehlerquelle. (Arch. der Pharm. 243. 247—48. 5/6. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

M. Gonnermann, *Wird ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit durch einen entstehenden Niederschlag vermindert, ein Salzgehalt dadurch erhöht?* Vf. verteidigt seinen in einer früheren Mitteilung klargelegten Standpunkt (Centralbl. f. die Zuckerind. 11. Nr. 45; C. 1903. II. 912) gegen die Einwände von WIECHMAN, SACHS, BAER u. HORNE unter Bezugnahme auf die Publikationen von COMMERSON, VERMEHREN u. WEISBERG. (Pharm. Zeitung 50. 451—52. 31/5. 461—63. 3/6. Rostock.)
DÜSTERBEHN.

Theodor Lohnstein, *Eine einfache Methode der Milchanalyse für die ärztliche Praxis.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Best. von Milchzucker, Fett und Eiweifs in der Milch für die ärztliche Praxis. Zur Feststellung des Milchzuckergehalts bedient sich Vf. des Gärungssaccharometers, den Fettgehalt bestimmt er mit Hilfe des Galaktolipometers (Allg. Med. Central-Zeitung 1905. Nr. 4; C. 1905. I. 1334). Aus den erhaltenen Werten für Fett-, Milchzuckergehalt und spezifischem Gewicht berechnet dann der Vf. nach einer im Original einzusehenden Gleichung den Eiweifsgehalt. (Allg. Med. Central-Zeitung 1905. Nr. 18/19. Sep. vom Vf.)
ABDERH.

Über einige in der Kottonölindustrie gebräuchliche Laboratoriumsmethoden. Die Arbeit enthält eine Beschreibung der Probenahme, der Prüfung der Baumwollsaat auf Beschaffenheit und Zus., des Rohöls für die Raffination, bezw. für die Weiterbehandlung (Bleichung mit Futtererde) und kurze Hinweise auf die chemischen Prüfungsmethoden. (Oil and Colourmans J. 1905. 1149; Seifensiederzeitung 32. 418—19. 31/5. 438—39. 7/6. und 454. 14/6.)
ROTH-Breslau.

F. Schwarz, *Kalte Verseifung von Wachs nach Henriques.* Gegenüber DIETRICH (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 79; C. 1905. I. 1340) weist Vf. darauf hin, dafs er bei seinen Verss. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 6; C. 1905. I. 567) nach der von HENRIQUES gegebenen Vorschrift der k. Verseifung gearbeitet habe, deren Wortlaut Vf. wiedergibt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 132. Juni.)
ROTH-Breslau.

F. Muraro, *Über die quantitative Bestimmung des Lecithins in den Traubenkernen und den Weinen.* Veranlafst durch die Angabe von WEIRICH u. ORTLIEB (Chem.-Ztg. 28. 153; C. 1904. I. 840), dafs das Lecithin im Wein sich bei etwa 80° zersetze, hat Vf. vergleichende Bestst. des Lecithins bei 50 u. 80° ausgeführt. — 1. 100 g gut gewaschene, getrocknete u. feingepulverte Traubenkernchen wurden 6 mal mit je 200 ccm absol. A. bei 45—50° behandelt, das alkoh. Extrakt in Ä. gel., mit KNO₃ und Na₂CO₃ eingäschert, mit verd. HNO₃ aufgenommen und nach FINKENER mit dem Molybdänreagens gefällt. Vf. erhielt hierbei 0,0034 g P₂O₅, bei einer Extraktion unter ganz denselben Bedingungen bei 80° mit Alkohol dagegen 0,0044 g P₂O₅. In beiden Fällen hinterblieb nach der Verdampfung des Alkohols eine rotbraune, harzige Masse, unlöslich in Äther, die, in konz. HNO₃ gelöst, nach dem Verdampfen einen gelblichen Rückstand hinterliefs. — 2. 500 ccm eines Weines von den Bergen von Nanto (Prov. Vicenza) wurde bei 45—50° im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Seesand gepulvert und bei 45—50° 5 mal mit je 200 ccm A. je 1 Stde. ausgezogen und in der früher beschriebenen Weise der P-

Gehalt bestimmt. Vf. erhielt so 0,0097 g P_2O_5 und bei demselben Wein bei einer Extraktion bei 80° 0,0045 g. Derselbe Wein ergab, neutralisiert mit Na_2CO_3 , bei 50° 0,0024, bei 80° 0,0033 g P_2O_5 . Bei allen Bestst. am Wein fand Vf. nach dem Verdampfen des A. eine in diesem unl. Substanz, die noch P enthielt. Jedenfalls bedarf die Frage der Natur des Lecithins und seiner verschiedenen Modifikationen noch der Aufklärung. Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß das Lecithin sich aus den Kernen vollständiger bei 80 als bei 50° , aus den Weinen dagegen vollständiger bei 50° extrahieren läßt. Das Minimum von P_2O_5 wurde aus einem neutralisierten Wein bei 50° durch A. ausgezogen. — Auch die weiteren von WEIRICH u. ORTLIEB gezogenen Schlusfolgerungen bedürfen noch der Ergänzung und Nachprüfung. (Gaz. chim. ital. 35. I. 314—19. 30/5. 1905. [Juli 1904.] Padua. Chem. pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Holz, Zur Prüfung von Senfpapier und Senfsamen. Die Vorschläge von E. DIETERICH, wonach die auf eine Fläche von 100 qcm Senfpapier aufgetragene Menge Senfmehl mindestens 1,5 g wiegen und das von Papier abgeschabte Senfmehl wenigstens 1% äth. Senföl liefern muß, können nach den Beobachtungen des Vfs. zu falschen Schlüssen führen. So betrug z. B. die abgeschabte Senfmehlmenge eines Senfpapiers pro 100 qcm im März durchschnittlich 1,636 g mit 1,216% Senföl, im September 2,10 g mit 0,867% äth. Senföl. Hiernach würde der Senfölgehalt in 100 g Senfmehl von März bis September um mehr als $\frac{1}{4}$ abgenommen haben. Tatsächlich ist aber die Abnahme des Senfölgehalts nicht so groß, denn derselbe betrug pro 100 qcm Senfpapier im März 0,0199 g, im September 0,0184 g. Die Verschiedenheit der Resultate beruhte darauf, daß die Senfpapiere während des Lagerns W. angezogen hatten. — Die Best. des Senföls wurde nach dem Verf. des D.A.B. ausgeführt, mit der Abänderung, daß von dem mit $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlsg. versetzten u. auf 100 ccm angefüllten Destillat nach kräftigem Umschütteln sofort 50 ccm abfiltriert und titriert wurden. Bei Senfsamen ist dagegen das Arzneibuchverf. unverändert beizubehalten. — Zweckmäßig aufbewahrtes Senfpapier war selbst nach 11—12 Jahren noch nicht unbrauchbar geworden. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 431. 24/5; Apoth.-Ztg. 20. 408. 24/5.)

DÜSTERBEHN.

C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Spartein. (Forts. von C. 1905. I. 1486.) Mit W. angefeuchtetes Kupferoxychlorid färbt sich auf Zusatz von Sparteinsulfat nach stundenlangem Stehen allmählich blau. Ebenso bringt Sparteinsulfat in den Verdunstungsrückständen von Quecksilberoxydulnitrat nach vielen Stunden eine schwachgelbe Färbung hervor. $HgCl_2$ reagiert wie das Oxydulsalz. — Gegen Kobaltnitrat und α -Nitroso- β -naphtol ist das Spartein und sein Sulfat auch nach stundenlanger Einw. völlig indifferent, während Nikotin und Coniin in beiden Fällen bestimmte Färbungen liefern. — Für das Spartein besonders charakteristisch sind folgende Rkk.: Pikrinsaures Na färbt sich mit Nikotin rotgelb, mit Coniin und Spartein gelb; auf Zusatz von konz. H_2SO_4 geht die rotgelbe Nikotinfärbung in Gelb über. Wird zu diesen 3 Gemischen nacheinander etwas Ammoniumpersulfat und 1 Tropfen konz. KCNS-Lsg. hinzugefügt, so färbt sich nur das Spartein prächtig orangerot. Verreibt man den Verdunstungsrückstand von einigen Tropfen $FeCl_3$ -Lsg. mit einer konz. KCNS-Lsg., läßt eintrocknen und betupft die rotbraunen Flecken mit Nikotin, Coniin und Spartein und etwas W., so nimmt die sparteinhaltige M. eine schön blaviolette Färbung an, während Nikotin und Coniin die M. grün färben. Behandelt man eine oxydulhaltige Ferrichloridlsg. mit einer Lsg. von gelbem Blutlaugensalz und betupft den tiefdunkelblauen Verdunstungsrückstand mit Nikotin, Coniin und Spartein, so färbt sich der Fleck im ersteren Falle schmutzig hellgrün, im zweiten Falle gelbgrün,

im letzteren Falle matt bläulichweiß. Bringt man nun zu jedem Fleck 1 Tropfen KCNS-Lsg., so bleibt das Coniin u. Nikotin unverändert, während der Sparteinfleck zu einer tiefdunkelblauen M. mit bronzefarbenem Ton eintrocknet.

Coniin und Nikotin III.: Ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird durch Nikotin zuerst gelbrötlich, dann grün, durch Coniin u. Spartein sogleich grün gefärbt. — Nikotin färbt molybdänsaures Ammon gelbgrün, Coniin u. Spartein färben dagegen nicht. Ein Gemisch von molybdänsaurem Ammon und H_2SO_4 wird durch Nikotin ebenfalls gelbgrün gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Ammonpersulfat in eine prachtvolle purpurrotviolette, weiterhin in eine intensiv gelbe übergeht. Coniin u. Spartein erzeugen in dem Ammonmolybdat- H_2SO_4 -Gemisch eine schwachbläuliche Färbung, die durch Persulfat in ein intensives Gelb umschlägt. Durch KCNS-Lsg. wird diese gelbe Farbe in allen 3 Fällen in ein intensives Rotbraun verwandelt; Formaldehydsg. hebt diese Färbung wieder auf. — Versetzt man zerriebenes Kaliumäthylsulfat mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 und darauf mit Nikotin, so färbt sich die M. zuerst gelblich, dann rötlich, während Coniin und Spartein sich indifferent verhalten. (Pharm. Centr.-H. 46. 385—88. 18/5.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinin und Cinchonin.* (Forts. von C. 1905. I. 1438.) Verreibt man ein trockenes Gemisch von Chinin-, bezw. Chinchoninsalz und Natriumpikrat mit einigen Tropfen sd. W., läßt die M. eintrocknen u. versetzt sie mit einem Tropfen starker KCNS-Lsg., so färbt sich die chininhaltige Lsg. dauernd prächtig orangerot, während die cinchoninhaltige nur vorübergehend eine rötlich orangeartige Färbung annimmt. — Wird Chininsulfat mit Ammonpersulfat verrieben und dem Gemisch tropfenweise konz. HCl zugesetzt, so erhält man bereits in der Kälte in wenigen Augenblicken eine schöne gelbgrüne Färbung. Cinchoninsulfat bleibt in der Regel gänzlich unverändert. Bringt man zu dem salzsauren Gemisch des Persulfats mit Chinin oder Cinchonin einen Tropfen starker KCNS-Lsg., so färbt sich derselbe schmutziggrün mit einem Stich ins Rötliche, welche Färbung nach einiger Zeit in Gelb übergeht. — Bringt man die Alkaloide mit HCl und $K_2Cr_2O_7$ zusammen, so entsteht in beiden Fällen eine intensiv gelbe, gegen Formaldehyd beständige Farbe, die auf Zusatz von KCNS-Lsg. in eine schön violette übergeht. — Wird der Verdunstungsrückstand einer Lsg. von Chininsulfat, bezw. Cinchoninsulfat, äthylschwefelsaurem K und gelbem Blutlaugensalz zum Schmelzen erhitzt, so bleibt die chininhaltige M. so gut wie unverändert, während die cinchoninhaltige M. eine tief dunkelblaue Farbe annimmt. — Wird äthylschwefelsaures K mit Chiuinsulfat, bezw. Cinchoninsulfat und HCl erwärmt, die farblose M. mit KCNS-Lsg. versetzt und in die gelbliche Lsg. ein durchsichtiger Kristall von gelbem Blutlaugensalz eingetragen, so färbt sich dieser nur beim Cinchoninsulfat schön rubinrot. Diese Rk. glückt nicht immer völlig. (Pharm. Zeitung 50. 430—31. 24/5.) DÜSTERBEHN.

Th. Budde, *Zur Bestimmung des Reinkautschuks in Kautschukwaren.* Vf. hat folgendes, auf der Unlöslichkeit des Tetrabromkautschuks in CCl_4 beruhendes Verf. ausgearbeitet. Etwa 1 g des zu untersuchenden Kautschuks übergießt man in einem 100-ccm-Meßkolben mit CCl_4 , läßt unter häufigem Umschütteln so lange stehen, bis Lsg. oder gleichmäßige Verteilung eingetreten ist, füllt bis zur Marke auf und verwendet 10 ccm der Fl., die ev. durch Glaswolle abzufiltrieren sind, zur Analyse. Man ergänzt diese 10 ccm, ev. durch Nachwaschen des Filters, mit CCl_4 auf 50 ccm, läßt 50 ccm Bromierungsfä. (16 g Brom und 1 g Jod gel. in CCl_4 zu 1000 ccm) zufließen, wobei nach einiger Zeit Abscheidung einer gallertigen Substanz erfolgt, u. gibt, sobald die überstehende Fl. klar geworden ist, 50 ccm absol. A. hinzu. Die Fl. wird hellgelb, und der Tetrabromkautschuk geht in die von WEBER näher be-

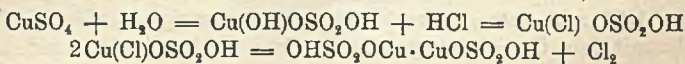
schriebene, beständige, weiße Form über. Man bringt ihn auf ein gewogenes, bei 50—60° getrocknetes Filter, wäscht ihn zuerst mit einer Mischung von 2 Tln. CCl₄ und 1 Tl. A., darauf mit reinem A. aus und trocknet ihn bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. 456 g Tetrabromkautschuk entsprechen 136 g Reinkautschuk. — Enthält das Kautschukheftpflaster noch Bleipflaster, so muß nach dem Auswaschen mit A. mit schwach angewärmtem, dest. W. nachgespült werden; das W. wird nach Entfernung des Bleibromids wieder durch A. verdrängt. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5.; Apoth.-Ztg. 20. 421. 27/5.) DÜSTERBEHN.

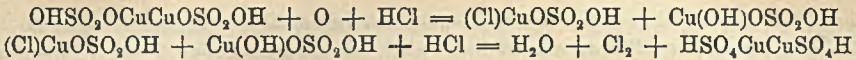
A. J. J. Vandevelde, *Über die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse*. Nachdem Vf. früher (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 17. 253; C. 1904. I. 592) die Giftwirkung von Alkoholen, äth. Ölen und anderen Stoffen durch ihr Verhalten gegen die lebenden anthocyanreichen Zellen geprüft hatte, benutzt er neuerdings in Vereinfachung der Methode zu einer vergleichenden Prüfung der Giftigkeit verschiedene Alkohole defibriniertes Rinderblut u. stellt die Konz. fest, bei welcher keine Hämolyse mehr eintritt. Benutzt wurde eine Aufschwemmung von 5% defibrinierten Rinderbluts in einer 0,9%-NaCl-Lsg., eine Auflsg. von 0,9% NaCl in 50% igem Äthylalkohol und eine 0,9% ige wss. NaCl-Lsg. Je 2,5 ccm der Blutaufschlammung wurden in kleinen Probierröhrchen mit wechselnden Mengen der alkoh. Lsg. versetzt und mit der wss. NaCl-Lsg. auf 5 ccm gebracht. Als kritische Lsg. wird diejenige bezeichnet, in welcher die Blutkörperchen nach einer bestimmten Zeit nicht, wohl aber durch weitere Zuführung der geringsten Spur der untersuchten Stoffe hämolysiert werden. Für Äthylalkohol liegt die Grenzlg. bei 19,5 Vol. %, und die kritische Lsg. ist nach 3 Stunden beendet, sie bleibt zwischen 3 und 12 Stunden unveränderlich. Methylalkohol verminderte die Giftigkeit des Äthylalkohols. Setzt man die Giftigkeit des Äthylalkohols = 100, so sind ihm isotoxisch 47 Gewichtsteile Isopropylalkohol, 29 Teile Isobutylalkohol, 12,5 Teile Amylalkohol. Bei der plasmolytischen Methode mit Zwiebelzellen waren die Zahlen bei gleicher Reihenfolge 100—36,8 — 21,2—12,6 gewesen. Somit sind die Blutkörperchen gegenüber der Giftigkeit der Alkohole minder empfindlich. Dafür ist die hämolytische Methode in der Ausführung einfacher, geschieht ohne Mikroskop und einzig mit Probierröhrchen. Die Ergebnisse von Mischungen der Alkohole stimmen mit den gefundenen Werten für die Alkohole allein ganz überein. (Chem.-Ztg. 29. 565—66. 24/5. Gent.) WOX.

Technische Chemie.

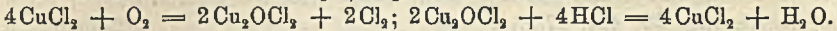
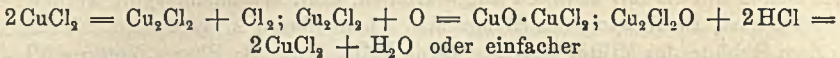
M. G. Levi u. V. Bettoni, *Die Funktion des Katalysators bei dem Deaconchlorprozeß*. Die theoretische Seite dieses bekannten Chlorverf. ist noch verhältnismäßig wenig erforscht. HENSGEN (C. 78. 206) nahm das folgende Schema für den Deaconchlorprozeß an:

$\text{CuSO}_4 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{CuSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, doch spricht dagegen, daß bei den hohen in Betracht kommenden Temperaturen (über 400°) besonders bei Ggw. von porösem Material die H₂SO₄ zum größten Teil in H₂O, SO₂ u. O zerfallen müßte und daher nicht nach dem obigen Schema reagieren könnte. Auch die Hypothese von WISLIGENUS (Jahresbericht der Chemie 1873. 1012), daß das Kupfersulfat fortwährend regeneriert wird, nachdem es durch HCl in Chlorsulfat u. dann in ein saures Sulfat verwandelt worden, nach dem Schema:

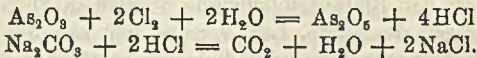




ist kaum haltbar, da schon die Annahme eines Sulfats mit 1 Mol. W. bei den hohen Temperaturen des Deaconprozesses nicht denkbar erscheint. Die herrschende Hypothese ist noch die von DEACON und seinen Mitarbeitern:



Vff. haben nun unter Hinweis auf die Unterss. von LUNGE u. MARMIER (Z. f. angew. Ch. 1897. 105; C. 97. I. 724) die event. Umwandlungen des Katalysators, zunächst nur des Kupferchlorids, festzustellen gesucht. Zu diesem Zwecke wurde ein regelmäßiger HCl-Gasstrom aus konz. HCl durch H_2SO_4 entwickelt, in einer WOLFFSchen, H_2SO_4 enthaltenden Flasche mit der nötigen Luftmenge gemischt, die nach der Gleichung $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ zu berechnen ist, u. dann durch ein schwer schmelzbares Glasrohr geleitet, das Würfelchen aus mit CuCl_2 imprägniertem Bimsstein enthält. Die austretenden Gase werden zunächst durch Waschflaschen und dann durch titrierte As_2O_3 -Lsg. geleitet u. maßanalytisch das Verhältnis zwischen HCl u. Cl ermittelt nach den Gleichungen:



Das überschüssige As_2O_3 wurde mit Jodlsg. titriert. Der zu den Verss. dienende Bimsstein, Würfelchen von etwa $\frac{1}{2}$ cm, wurde einige Stunden in Königswasser gekocht, sorgfältig gewaschen, getrocknet, mehrmals etwa 2 Stdn. in einer 50%igen CuCl_2 -Lsg gekocht, etwa eine Nacht in der Lsg. stehen gelassen und schliesslich bei 100—150° getrocknet. Wegen der Einzelheiten der Verss., die sich auf Temperaturen bis zu etwa 400° erstreckten und der besonderen Anordnung des nur in seinen Hauptzügen geschilderten App. sei auf das Original verwiesen. Die Ausbeuten an Cl waren bis zu 300° nur sehr gering, die Zers. der HCl betrug bei 700° nur höchstens 7—8%, während sie bei 400° sich den Ergebnissen der Technik näherten. Eine zu grosse Geschwindigkeit des Gasstromes erniedrigte die Ausbeute. Nach beendetem Vers. liess sich im Bimsstein immer nur unverändertes CuCl_2 , das sich in W. vollständig löste, ohne Trübungen oder Ndd. von Cu_2Cl_2 oder CuOCuCl_2 zu geben, nachweisen. Es zeigte sich weiter, dass von der Bereitungsweise des Bimssteins der Gang des Prozesses stark beeinflusst wurde, wird er z. B. lange u. bei hoher Temp. getrocknet, zeigt er sich völlig inaktiv. Bimssteinstücke, statt mit CuCl_2 mit Cu_2Cl_2 , bezw. mit CuOCuCl_2 imprägniert, gaben unter ganz denselben Bedingungen wie vorher, bei 250—400° keine Spur von Chlor. Auch tritt eine Umwandlung von $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ in CuCl_2 durch trockene HCl bei den von den Vff. gewählten Versuchstemperaturen nicht ein. Alle die Verss. sprechen zu Ungunsten der bisherigen Erklärung des Deaconchlorprozesses. Da nun nicht nur CuCl_2 , sondern auch CuSO_4 , ferner Chloride von Ni, Mn, Mg etc., sowie schliesslich auch stark erhitzter Bimsstein allein beim Überleiten eines Gemisches von HCl und Luft Chlor liefert, u. es nur von der Wahl der richtigen Temperatur abhängt, so ist nach den Vff. die katalytische Wirksamkeit aller dieser Substanzen einfach einzig und allein ihrer Avidität zu W. zuzuschreiben. Für diese Annahme sprechen alle bisherigen Erfahrungen: die als Katalysatoren dienenden Substanzen zeigen sämtlich Avidität zu W.; bei niederen Temperaturen bis zu einer gewissen Grenze schadet die Ggw. von W. der Ausbeute; der Katalysator ist am Ende des Vers. völlig unverändert; die Zers. der HCl geht unter solchen Bedingungen vor sich, dass eine Verb. ihrer Bestandteile mit dem Cu-Salz ausgeschlossen ist. Schliesslich ist auch thermoche-

misch die Zers. von gasförmigem HCl zu erwarten, weil das System, $2\text{HCl} + \text{O}$, im Gegensatz zum Verhalten von HCl in wss. Lsg. gegen O, zur B. von W. strebt. Diese Tendenz wird nun durch die Ggw. von W. anziehenden Substanzen einfach begünstigt, wenn sie auch schon durch Einw. der Temperatur u. der absorbierenden Substanzen (Bimsstein, Ziegelstein etc.) eingeleitet wird. (Gaz. chim. ital. 35. I. 320—42. 30/5. 1905. [August 1904.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Chr. Dralle, *Glasindustrie*. Bericht über Fortschritte des Jahres 1904. (Chem.-Ztg. 29. 615—18. 7/6.) Wox.

W. Borchers, *Über den gegenwärtigen Stand der elektrischen Eisen- und Stahl-erzeugung*. Vf. gibt zunächst einen kurzen historischen Rückblick über die bereits seit Beginn des vorigen Jahrhunderts gemachten Verss., Erze im elektrischen Ofen zu schmelzen, und Eisen im elektrischen Ofen zu frischen. Gegenwärtig haben Aussicht auf Erfolg wohl vorwiegend die den Öfen und Prozessen von HÉROULT u. KJELLIN zu Grunde liegenden Gedanken u. vielleicht auch noch die Arbeitsweise TAUSSIG-GIN. Die KELLERSchen und HARMETSchen Anlagen sind nach Vf. nichts anderes als HÉROULTSche Öfen. Vf. beschreibt die verschiedenen Ofenkonstruktionen, mit denen sich zweifellos weitere Erfolge erzielen lassen werden, im einzelnen. Der STASSANOSche Prozeß ergibt nur unter ausnahmsweise günstigen Bedingungen — sehr reine Eisenerze, sehr billige Wasserkraft und reine Reduktionskohle — annehmbare Resultate, aber diese Vorbedingungen fehlen fast überall. (Stahl u. Eisen 25. 631—37. 1/6. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 14/5.) ROTH-Breslau.

James Gayley, *Die Verwendung von trockenem Gebläsewind im Hochofenbetrieb*. Aus der von Vf. dem Iron and Steel Institute vorgelegten Abhandlung geht hervor, daß selbst in den Wintermonaten, d. h. in einer Zeit, in der der mit n. Wind betriebene Hochofen seine höchste Leistungsfähigkeit besitzt, der mit dem getrockneten Wind betriebene Hochofen nahezu ebensoviel Eisen bei einem um 198 kg geringeren Koksverbrauch auf die Tonne lieferte als der mit dem n. Wind gehende Hochofen. In dem Maße, als sich der Sommer nähert, wird nach Vf. die Erzeugung des mit n. Winde betriebenen Ofens abnehmen, der Koksverbrauch dagegen zunehmen, während die Betriebsergebnisse des mit trockenem Winde gebenden Ofens nahezu gleichförmig bleiben. In der That ergaben auch in den ersten 9 Tagen des Monats Mai die Hochofenberichte für den Betrieb mit trockenem Wind gegenüber dem mit n. Wind eine Mehrerzeugung von 70 t täglich bei einem um 400 Pfund geringeren Koksverbrauch. — In der Diskussion wurde im allgemeinen der GAYLEYSchen Theorie der Windtrocknung das Wort geredet, die nach einem Redner von CAMPBELL sogar als der größte Fortschritt der Hochofentechnik seit Einführung der Winderhitzung bezeichnet worden ist. (Stahl u. Eisen 25. 645—51. 1/6.) ROTH-Breslau.

H. Will, *Vergleichende Untersuchung einiger in den letzten Jahren für den Brauereibetrieb empfohlenen Desinfektionsmittel*. IV. Mitteilung. (Schluß von C. 1904. II. 1077.) Nach den bisherigen Unterss. war die Reihenfolge der Desinfektionskraft der geprüften Desinfektionsmittel vom schwächeren zum stärkeren aufsteigend: Antinonin, Mikrosol, Montanin, Antigermin, Fluorammonium, Formalin, Flußsäure, Antiformin. In vorliegender Mitteilung werden die Verss. über die entwicklungshemmende Kraft des Formalins veröffentlicht; dieselben wurden mit Hefen, Schimmelpilzen u. einigen Bakterien (Säurebakterien) angestellt. Sie zeigten, daß Formaldehyd unter den genannten Mitteln am stärksten entwicklungshemmend

wirkte. Dann wurde die Wrkg. von Formaldehyddämpfen geprüft. Das Gesamtergebnis aus der Unters. der keimtötenden und der entwicklungshemmenden Kraft des Formaldehyds gegenüber Organismen, welche für den Brauereibetrieb in Frage kommen, war ein sehr günstiges; das Formalin kann auch für diese Zwecke als ein sehr gutes Desinfektionsmittel bezeichnet werden. (Z. f. ges. Brauw. 28. 347 bis 349. 27/5. [Mai.] Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Georg Barth, *Zur Bestimmung des Hektolitergewichts von Gerste*. Das Hektolitergewicht wird von der Beschaffenheit der Hülse beeinflusst und kann allein zur Beurteilung einer Gerste als Brauware nicht herangezogen werden. Andererseits können der Best. des Hektolitergewichts im strengen Winter mancherlei Unrichtigkeiten anhaften, welche bei der beabsichtigten zolltechnischen Unters. unter Umständen nicht unerheblich ins Gewicht fallen könnten. (Z. f. ges. Brauw. 28. 345—47. 27/5. Betriebslab. d. Aktienbrauerei Löwenbräu. München.) PROSK.

F. Ulzer und P. Pastrovich, *Fett und Naphtaprodukte*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1903 u. 1904. (Chem.-Ztg. 29. 652—57. 17/6.) WOY.

C. Stiepel, *Über die Ursachen des Nachdunkelns von Seifen*. Ein Nachdunkeln der Seifen tritt oft ein und zeigt sich entweder ganz gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche der Seife oder aber nur in einzelnen rostroten Flecken. Das Hervorrufen des Nachdunkelns kann bei ein und derselben Seifenmasse durch das Lagern der Seife an einem w. Ort beschleunigt werden, wie andererseits das Nachdunkeln mehr oder weniger beseitigt wird, wenn man die Seife k. rührt. Vf. ist nun der Ansicht, auf Grund seiner Verss., daß die Ursache des Dunkelns der Seifen in einem unvollständigen Verseifungsprozess und einer ungenügenden Alkalität der Seifen zu suchen ist. Dafs nach dem KLUMPPschen Pressverf. hergestellte Seifen ein Nachdunkeln weit eher zeigen als in der Form erstarrte Seifen, erklärt Vf. ebenfalls aus einem Mangel an Alkali, indem nämlich infolge des Pressprozesses eine Verschiebung in der Zus. der Seife stattfindet, derart, daß Alkali von der Oberfläche verdrängt und mehr in das Innere der Seife verschoben wird, so daß die Oberfläche der Seife alkalärmer ist wie der innere Teil der Seife. Beim Nachdunkeln der Seife handelt es sich also um eine natürliche Zers. der Seifenmasse, aber nicht, wie von anderer Seite angenommen wird, um Verunreinigungen durch Metalle — B. von Eisen-, Kupferseifen etc. — oder durch Schmiermittel (Glycerin, Mineralöl, Olivenöl etc.). (Seifensiederzeitung 32. 398. 24/5. und 415. 31/5.) ROTH-Breslau.

K. Fox, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereivorgänge*. I. *Über den Dichroismus der gefärbten Fasern*. Im Gegensatz zu den Angaben von BEHRENS (Chem.-Ztg. 1903. 1252; C. 1904. I. 479) hat der Vf. beobachtet: 1. Die Doppelbrechung der Wolle ist im allgemeinen schwächer als die der Baumwolle und Holzfaser. — 2. Indigo erzeugt auf Pflanzenfasern starken Dichroismus. — 3. Wolle und Seide können durch Färben dichroitisch gemacht werden; starken Dichroismus zeigen Wolle und Seide z. B. beim Färben mit Goldchlorid.

Sehr eingehend wurde das Verhalten von Pflanzenfaser (Ramie) zu basischen, sauren Farbstoffen und direkten Baumwollfarbstoffen untersucht. Hierbei ergab sich folgendes: 1. Die Anfärbungen der Ramiefaser mit basischen Farbstoffen zeigten starken Dichroismus, wenn der Farbstoff auf die ungebeizte Faser gebracht werden konnte; war die Faser aber vorher mit Tannin u. Brechweinstein gebeizt, so zeigte sie nach dem Färben mit basischen Farbstoffen keinen Dichroismus. — 2. Die Ausfärbungen mit sauren Farbstoffen wurden teils in neutralem Bade, teils nach

vorherigem Beizen der Faser (mit Alaun und Soda) ausgeführt. Die in neutraler Lsg. gefärbte Faser zeigte durchweg deutlichen Dichroismus, schwächer (in einem Falle gleich Null) war der Dichroismus bei der mit Alaun vorgebeizten Faser. — 3. Direkte Baumwollfarbstoffe zeigten, in neutralem oder schwach alkal. Bade ausgefärbt, starken Dichroismus.

Bezüglich der vom Vf. gegebenen Erklärung für den Unterschied im optischen Verhalten der in verschiedener Weise gefärbten Fasern sei auf das Original verwiesen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 257—59. 1/6. [10/4.] Jena. Univ.-Lab.)
PRAGER.

Henri Schmid, *Die Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei.* (Vgl. C. 1904. II. 865.) Vf. bespricht die neuerdings auf diesem Gebiete gemachten Fortschritte. (Chem.-Ztg. 29. 609—13. 7/6.)
PRAGER.

A. J. Stepanow, *Grundlagen der Lampentheorie.* Die Ergebnisse der mit dem Nobelpreis von der K. Russischen Technischen Gesellschaft in St. Petersburg ausgezeichneten Unterss. vom Vf. teilt S. AISENMAN in deutscher Übertragung mit, da sie die verdiente Beachtung bisher nicht gefunden. Vf. ist zu folgenden Schlüssen gelangt:

1. Die Geschwindigkeit des Ölaufstieges im Dochte ist der inneren Reibung umgekehrt proportional. Daher muß bei der Prüfung des Leuchtöles auch die innere Reibung unbedingt untersucht werden. — 2. Die innere Reibung der Erdöle derselben Provenienz wächst stark mit steigender D. und verringert sich mit der Temperaturerhöhung. — 3. Bei gleicher D. ist die innere Reibung des Bakupetrols kleiner als die des amerikanischen, und die des Öles von Grosni noch kleiner als die des Bakuer. — 4. Die Reinigung des Leuchtöles ist von keinem großen Einfluß auf die innere Reibung, sondern beschränkt nur die Verkohlung und Verstopfung des Dochtes. — 5. Da sich die D. der Leuchtöle nur in sehr engen Grenzen verändert, so hat sie keinen großen Einfluß auf die Aufstiegeschwindigkeit. Im allgemeinen vermindert sich unter sonst gleichen Umständen die Aufstiegeschwindigkeit ein wenig mit dem Wachsen der D., folglich vermindert sich auch das Volumen des zufließenden Öles; da aber dagegen das Gewicht der Volumeneinheit wächst, so übt die Veränderung der D. auf das Gewichtquantum des zufließenden Öles fast keinen Einfluß aus. — 6. Mit dem Wachsen der Kapillaritätskonstante wächst die Aufstiegeschwindigkeit des Öles proportional der Differenz zwischen der Kapillaritätskonstante und demjenigen Maximalwert, bei welchem das Öl noch auf die gegebene Höhe steigen kann. — 7. Die mit Öl angefüllte Fläche auf verschiedenen Höhen des Dochtes vermindert sich mit der Höhe, und zwar in den lockeren Dochten stärker als in den dichten. — 8. Die Aufstiegeschwindigkeit hängt sowohl von der Aufstieghöhe ab, mit deren Zunahme sie sich verringert, als auch von dem Kapillardurchmesser, indem für jede Höhe H ein eigener, vorteilhaftester Durchmesser existiert, wobei die Geschwindigkeit der Bewegung des Öles bei dieser Höhe die größte ist: es ist diejenige Kapillare, worin das Öl auf die Höhe $2H$ steigen kann. — 9. Für jede Aufstieghöhe existiert eine eigene, günstige Dochtbeschaffenheit; lockere Dochte erweisen bei großen Höhen sich schlechter als dichte. — 10. Stets verbrennt das ganze Öl, das ein Docht unter gegebenen Bedingungen liefern kann. — 11. Bei der geringsten Verminderung des Ölzufusses tritt sofort auch ein Sinken der Lichtstärke ein. Die Hauptursache des Sinkens der Flamme bildet die unrichtige (ungenügende) Anwärmung des Brenners. — 12. Das Sinken der Flamme wird früher eintreten als das Ölniveau im Vergleich zum anfänglichen auf die Brennerhöhe (die Brennerhöhe nach oben und unten gerechnet) fallen wird. Daher darf man keine kurzen Brenner bei hohen Behältern wählen; wenn aber die Brennerhöhe über dem Behälter zur Verstärkung der

Leuchtkraft verringert werden soll, so muß man dessen Länge nach dem Inneren des Behälters zu vergrößern, um ein rasches Sinken zu verhindern. — 13. Für schwere Öle muß man in Anbetracht ihres höheren Entflammungspunktes eine stärkere Anwärmung zulassen. — 14. Hilfsdochte in der Art, wie sie manchmal konstruiert werden, sind unnütz. — 15. Die Brandscheibe begünstigt den Ölzufuß, indem sie die Anwärmung des Brenners verstärkt. — 16. Die günstigste Größe des Luftzutrittes, wobei der geringste Ölverbrauch pro Lichteinheit eintritt, verändert sich etwas mit der Brennerkonstruktion, beträgt aber ca. das 1,5-fache der theoretischen Menge. — 17. Gewöhnlich ist in der Lampe der Luftzutritt größer, besonders bei Solaröllampen. Dadurch erklärt sich auch der hohe Ölverbrauch pro Lichteinheit in diesen Lampen. — 18. Die Auffassung, wonach schwere Öle einen größeren Luftzutritt benötigen, da sie angeblich mehr Kohlenstoff enthalten, ist völlig unrichtig. Umgekehrt: Da der Zufuß des schweren Öles unter sonst gleichen Bedingungen kleiner ist als bei leichten Ölen, so muß der Luftzutritt eher vermindert als verstärkt werden. — 19. Bei zweckentsprechender Konstruktion des Brenners kann man beim Solaröl einen ebenso kleinen Ölverbrauch pro Lichteinheit wie mit Leuchtöl erreichen. Der vom Vf. beobachtete geringste Verbrauch pro Altekeneinheit war für Petroleum 2,1 g, bei Solaröl (rotes Pyrrhonaphta) 2,43 g. — 20. Wenn man die Liniengröße des Brenners vergrößert, so dürfen die auf den Luftzutritt bezüglichen Brennerdimensionen nicht ebenso stark erhöht werden. — 21. Je schwerer ein Öl (richtiger: je größer seine innere Reibung), um so enger muß bei gleicher Liniengröße des Brenners das Glas und der Raum für den Luftzutritt zwischen dem Dochtrohr und Mantel um so kleiner sein; überhaupt müssen Maßnahmen zur Verringerung des Luftzutrittes, aber ohne Verminderung dessen Geschwindigkeit, getroffen werden. — 22. Die tiefer gesetzte Einschnürung beim Glase vermindert den Luftzutritt, erhöht aber etwas die Geschwindigkeit. — 23. Die Gasanalyse bildet das Hauptmittel, um die Ursache der schlechten Wrkg. eines Brenners ausfindig zu machen. — 24. Beim Vergleich von Leuchtölen in Bezug auf Leuchtkraft muß jedes Öl bei verschiedenen Zufußverhältnissen untersucht werden, um das günstigste Verhältnis zwischen dem Luftzutritt und der Menge des verbrennenden Öles zu finden (unter Berücksichtigung des Minimalölkonsums pro Lichteinheit). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 126—28. Juni.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12a. Nr. 160103 vom 13/11. 1903. [26/5. 1905].

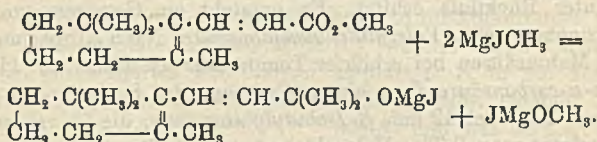
P. Duden, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Bornylendiamin*. Unterwirft man das Oxim des Amino-, Isonitroso- oder Isonitrokampfers der Einwirkung zur Reduktion von Oximen geeigneten Reduktionsmittel, wie Natrium und A., Natriumamalgam, elektrolytisch entwickelter Wasserstoff, so werden die genannten Verbb. in das *Bornylendiamin* (Kampfandiamin) übergeführt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Reduktion von *Aminokampferoxim*, *Kampferdioxim* und von *Nitroisonitrosokampfer*. Das Bornylendiamin bildet eine wachsartige M., Kp_{760} 246°; all. in W.; das Diacetbornylendiamin schm. bei 246° und tritt auch in einer stereoisomeren Form vom F. 253° auf. Das Bornylendiamin u. gewisse seiner Derivate besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften, die von denen anderer Kampferabkömmlinge abweichen, insbesondere kommt ihnen bei völliger Ungiftigkeit eine stark antipyretische Wrkg. zu.

Kl. 12. Nr. 160783 vom 16/5. 1902. [25/5. 1905].

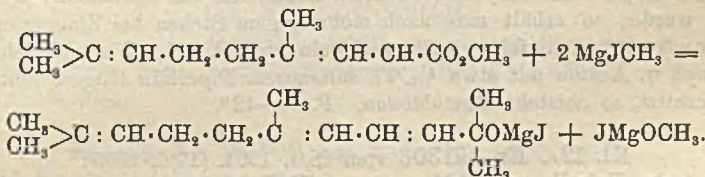
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon*. Es wurde gefunden, daß *o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon* in den wss. Lsgg. der Alkalisalze der *Benzylanilinsulfosäuren*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, in großen Mengen l. ist, bezw. daß sich Gemenge des *o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketons* mit den Salzen dieser Sulfosäuren in W. leicht lösen. An Stelle der *Benzylanilinsulfosäuren* kann man auch deren Homologe, z. B. die *Benzyltoluidinsulfosäuren*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3H$, sowie die Substitutionsprodd., z. B. *Chlorbenzylanilinsulfosäuren*, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, in Anwendung bringen. Dasselbe Verhalten wie das *o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon* zeigen auch dessen Homologe, insbesondere die *o-Nitrotolyl-β-milchsäuremethylketone*, welche aus den beiden bekannten *o-Nitrotolylaldehyden* entstehen.

Kl. 12. Nr. 160834 vom 23/11. 1902. [2/6. 1905].

A. Verley, Neuilly sur Seine, *Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyklocitrylidenreihe*. Gewisse cykliche Citralderivate, nämlich die *Cyklocitrylidenessigsäureester* (vgl. Patentschrift 153575; C. 1904. II. 677) und *Jonon* geben mit *Magnesiumjodalkyl* Additionsprodd., die bei der Zerlegung mit W. tertiäre Alkohole der *Cyklocitrylidenreihe* liefern. So erhält man aus *Cyklocitrylidenessigsäuremethyl-ester* und *Magnesiumjodmethyl* gemäß folgender Gleichung ein Additionsprod.:



Das Prod. gibt mit W. den *Cyklocitrylidentertiärbutylalkohol*, $C_{14}H_{24}O$, $Kp_{18} \cdot 131^\circ$, $D^{16} \cdot 0,9003$; besitzt lebhaften und frischen Veilchengeruch. Denselben A. gewinnt man aus *Jonon* u. *Magnesiumjodmethyl*. Durch Einw. von *Magnesiumjodäthyl* auf *Cyklocitrylidenessigsäureester* erhält man den A. $C_{16}H_{28}O$, sirupöse Fl., $Kp_{18} \cdot 162^\circ$, $D^{16} \cdot 0,94229$, während durch Einw. von *Magnesiumjodäthyl* auf *Jonon* der A. $C_{15}H_{26}O$, $Kp_{15} \cdot 153^\circ$, entsteht. — Die Alkohole werden auch indirekt erhalten, indem man von den acyklischen Estern der *Citrylidenessigsäure* ausgeht. Durch die Einw. von *Magnesiumjodmethylat* auf diese Verb. bildet sich ein tertiärer aliphatischer A.:



Dieser A. hat einen ganz charakteristischen Geruch und siedet bei 154° unter 18 mm Druck; Drehungsvermögen $D^{16} \cdot 0,890$. Durch die Einw. verd. S., z. B. 5%ige Schwefelsäure bei Siedetemperatur, wird der A. in ein cykliches Isomeres umgewandelt, welches bei 131° unter 16 mm Druck siedet und einen dem oben beschriebenen *Cyklocitrylidentertiärbutylalkohol* sehr ähnlichen Geruch besitzt.

Kl. 12. Nr. 161171 vom 1/12. 1903. [9/6. 1904].

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl-, bezw. Methylenverbindungen*.

Bei dem durch Patent 156560 (C. 1905. I. 56) geschützten Verf. werden Körper von Säurecharakter, welche Methylen zwischen zwei negativen Radikalen enthalten, mit aliphatischen Aldehyden durch eine zur Neutralisation unzureichende geringe Menge von Ammoniak, einer primären oder sekundären Base unter Wasseraustritt kondensiert. Es hat sich nun gezeigt, daß Kondensationen von Aldehyden mit Körpern, in welchen Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radikale beweglich gemacht sind, auch herbeigeführt werden, wenn diese Basen in Form irgendwelcher Salze (kohlenaurer, salzsaurer, essigsaurer und anderer Salze) zugesetzt werden. Auf solche Weise können Aldehyde der aromatischen u. der aliphatischen Reihe sowohl mit Körpern von ausgesprochenem Säurecharakter (Cyanessigsäure, Acetondicarbonsäure etc.) als auch mit solchen von neutralem Charakter (Acetessigester, Cyanessigester etc.) kondensiert werden. Auch Körper, welche nur eine negative Gruppe neben Methyl oder Methylen enthalten (wie Nitromethan, Aceton etc.) sind nach diesem Verf. mit Aldehyden kondensierbar. Man erhält so aus gleichmolekularen Gemengen von *Benzaldehyd* u. *Cyanessigsäure*, wenn diese unter Zusatz von salzsaurem Methylamin (etwa $\frac{1}{100}$ Molekül) einige Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt werden, *Benzalcyanessigsäure*, vom F. 183°. Werden 7 Tle. *Salicylaldehyd* mit 6 Tln. *Malonsäure* u. etwa 1 Tl. Anilinchlorhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht fast quantitativ *Cumarincarbonsäure* vom F. des Rohprod., 184—185°. Gleichmolekulare Gemenge von *Valeraldehyd* u. *Malonsäure* werden mit salzsaurem Piperidin (etwa $\frac{1}{100}$ Molekül) mehrere Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein Gemenge von viel *Valerylidenmalonsäure* neben wenig *Valerylidenbismalonsäure*. Nach Abspaltung von Kohlenensäure aus den Malonsäuren bei erhöhter Temperatur destilliert um 110° bei 12 mm γ -*Methylpenten- α -carbon säure* (aus einem Gemenge der S. der α - u. β -Pentenreihe bestehend) u. um 205° bei 12 mm β -*Isobutylglutarsäure*, die im reinen Zustande bei 48° schm. Erwärmt man 9 Tle. Valeraldehyd mit 11 Tln. Malonsäure unter Zusatz von etwa 3 Tln. Ammoniumchlorid oder mit salzsaurem Anilin mehrere Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man bei der Dest. nach Abspaltung von Kohlenensäure in guter Ausbeute γ -*Methylpenten- α -carbon säure* neben wenig β -*Isobutylglutarsäure*. Erhöht man hierbei die Menge der Malonsäure, so erhält man entsprechend mehr β -*Isobutylglutarsäure*. Erwärmt man 152 Tle. *Citral* und 130 Tle. *Acetessigester* mit 3 Tln. salzsaurem Piperidin mehrere Stdn. auf dem Wasserbade auf 60°, so entsteht *Citrylidenacetessigester*, Kp_{13} , 180°. Versetzt man ein Gemenge von 136 Tln. *Anisaldehyd* u. 61 Tln. *Nitromethan* mit 3 Tln. Methylamincarbonat oder der entsprechenden Menge Methylaminchlorhydrat, welchem annähernd die äquivalente Menge Soda zugesetzt wurde, so erhält man nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur *Anisylidennitromethan* in feinen gelben Nadeln vom F. 86°. Werden gleiche Teile Benzaldehyd u. Aceton mit etwa $\frac{1}{50}$ Tl. salzsaurem Piperidin längere Zeit auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *Benzalaceton*, F. 41—42°.

Kl. 12o. Nr. 161306 vom 28/4. 1904. [17/6. 1905].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol*. Während durch Einw. von Ozon auf Kampfen kein Kampfer entsteht, erhält man bei der Behandlung von *Borneol* oder *Isoborneol* glatt *Kampfer*, wenn man z. B. die Lsg. von Isoborneol in PAc. mit W. versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur Ozon einleitet.

Kl. 12o. Nr. 161340 vom 16/4. 1902. [17/6. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellu (o- und Bromphthalimid*. Das Verf. zur Darst. von *Chlor- und Bromphthalimid* besteht darin, daß man *Phtalimid* in wss. Suspension mit fertiger

unterchloriger, bezw. unterbromiger S. oder in Ggw. einer S. mit einem Hypochlorit, bezw. Hypobromit behandelt.

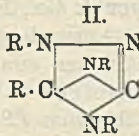
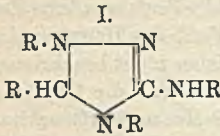
Kl. 12^a. Nr. 161341 vom 14/10. 1903. [16/6. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Nitroacetdiaminophenol*, ($OH:NO_2:NH\cdot CO\cdot CH_3:NH_2 = 1:4:2:6$). Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dass in der aus Pikraminsäure mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhältlichen Acetylverb. durch Einw. von Schwefelalkalien die o-Nitrogruppe reduziert wird. Das hierbei entstehende *Nitroacetdiaminophenol* hat die Formel $C_6H_3(OH)(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)(NH_2)$, da es beim Verseifen o,o-Diamino-p-nitrophenol (GRIESS, LIEBIGS Ann. 154. 202) liefert. Das Nitroacetdiaminophenol ist wl. in A., zll. in Ä., ll. in Eg.; die Alkalisalze sind in W. ll.; ihre Lsg. gibt mit Nitrit und S. die wl., in gelben Kristallen sich abscheidende Diazoverb. Das Nitroacetdiaminophenol dient zur Herst. chromierbarer Monoazofarbstoffe.

Kl. 12^p. Nr. 161235 vom 27/7. 1904. [7/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 159692 vom 6/3. 1904; C. 1905. I. 1120.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Endiminotriazolen*. Gemäfs Patent 159692 entstehen die Endiminotriazole leicht durch Kondensation von Triarylamino Guanidinen mit Carbonsäuren oder deren Chloriden. Es hat sich nun herausgestellt, dass nicht allein Carbonsäuren, sondern auch Aldehyde zu einer solchen Kondensation mit den substituierten Aminoguanidinen befähigt sind. Es bilden sich dabei Anilidodihydrotriazole (I.), welche durch Oxydation mittels Quecksilberoxyds, Eisenchlorids oder besser salpetriger S. in die bekannten Endiminotriazole (II.) übergehen. Aus *Triphenylaminoguanidin* entsteht beim Kochen



mit A. und wss. 40%ig. *Formaldehyd-lsg.* am Rückflusskühler *1,4-Diphenyl-3-anilidodihydrotriazol*, weisse Nadeln, F. 128°; ll. in Bzl., Ä. und in h. A., wl. in Gasolin. Mit *Benzaldehyd* gibt *Triphenylaminoguanidin* das *1,4,5-Triphenyl-3-anilidodihydrotriazol*, farblose Nadeln, F. 164°. Das aus *Phenylhydrazin* und *Carbodi-p-tolyimid* erhältliche *Phenyl-di-p-tolyaminoguanidin* gibt mit *Formaldehyd* das *Phenyl-p-tolytoluidodihydrotriazol* der Formel $C_6H_5N \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot N(C_6H_7) \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NHC_6H_7 \end{array}$, farblose Nadeln, F. 134°; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf.; bei der Oxydation erhält man daraus *Phenyltolyl-end-o-toluidotriazol*, citronengelbe, feine, verfilzte Nadeln, F. 170°; ll. in Chlf., l. in Aceton und Bzl., wl. in Alkohol.

Kl. 12^p. Nr. 161400 vom 3/12. 1903. [13/6. 1905].

Arnold Voswinkel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Doppelsalzes aus Eisenchlorid und salzsaurem Cotarnin*. Es wurde gefunden, dass das Eisenchlorid befähigt ist, mit dem salzsauren *Cotarnin* ein sehr gut kristallisiertes Doppelsalz zu bilden, das als eine Verb. von 1 Mol. Eisenchlorid und 2 Mol. salzsaurem *Cotarnin* anzusprechen ist, und dem nachstehende Formel zukommt: $Fe_2Cl_6 + (C_{12}H_{14}NO_2Cl)_2$. Das Doppelsalz bildet feine, orangefarbene Blättchen, die bei längerem Verweilen in der Reaktionsmischung zu derben, rubinroten Kristallen zusammensintern, F. 104—105°; in W. und in verd. A. ll., in absol. A. wl., in Ä. fast unl. Beim Erhitzen der wss. Lsg. entsteht ein rostbrauner Nd. Das Präparat soll wegen seiner blutstillenden Wrkg. therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12_p. Nr. 161401 vom 29/7. 1904. [19/6. 1905].

S. Gabriel und James Colman, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chinazolinderivaten*. Zur Darst. pharmazeutisch verwendbarer Chinazolinderivate wird *Chinazolin* in der für die Darst. quaternärer Salze üblichen Weise in *Alkylchinazoliniumsalze* übergeführt. *Chinazolinjodmethylat*, aus Chinazolin und Jodmethyl, vom F. 127°, gibt mit Kalilauge die Base $C_9H_{10}N_2O$ vom F. 163—165°; wl. in W. Gibt mit warmer, konz. Salzsäure das Chlorid, F. 171—172°. Das Bromid schm. bei 150—152°; es ist l. in W. Die Oxybase aus *Chinazolinjodäthylat* schm. bei 145 bis 146°, sie ist unl. in k., l. in h. W. und reizt stark zum Niesen; das Chlorid schm. bei 150—151°.

Kl. 12_p. Nr. 161493 vom 3/3. 1904. [19/6. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidinen*. Die zur Darst. von *4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidinen* erforderliche Reduktion der entsprechenden *4-Amino-5-isonitroso-2,6-dioxy-pyrimidine* wird in saurer Lsg. durch Metalle bewirkt. Es entstehen hierbei stets wasserklare, das Salz des gebildeten Diamins in theoretischer Ausbeute enthaltende Lsgg. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin* aus *3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2,6-dioxy-pyrimidin* durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure, ferner *4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidin* aus *4-Amino-5-isonitroso-2,6-dioxy-pyrimidin* mit Schwefelsäure und Eisen, sowie *1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin* aus *1,3-Dimethyl-4-amino-5-isonitroso-2,6-dioxy-pyrimidin*.

Kl. 12_q. Nr. 161026 vom 10/1. 1904. [2/6. 1905].

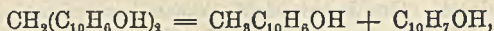
(Zus.-Pat. zu Nr. 156960 vom 27/11. 1904; vgl. C. 1905. I. 482.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,4,8-Trioxyanthrachinon*. Bei Anwendung des Verf. des Hauptpat. auf das *Chryszazin* (1,8-Dioxyanthrachinon) erhält man nun das bisher nicht beschriebene *1,4,8-Trioxyanthrachinon*, während beim Arbeiten ohne Borsäure die Oxydation weiter zu höher hydroxylierten Körpern (bis zum *1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinon*) fortschreitet. Die Oxydation verläuft hier anders als bei den anderen α -Dioxyanthrachinonen. So liefert das dem Chryszazin am nächsten stehende α -Dioxyanthrachinon, das *Anthrarufin*, bei der Oxydation ein von dem *1,4,8-Trioxyanthrachinon* verschiedenes Prod., dessen eine Hydroxylgruppe aller Wahrscheinlichkeit nach sich nicht in der α -Stellung befindet. Bei der Behandlung von *Chinizarin* mit rauch. Schwefelsäure bei Ggw. von Borsäure entsteht ebenfalls kein α -Trioxyanthrachinon, es bildet sich vielmehr direkt das *Alizarinbordeaux*. Das *1,4,8-Trioxyanthrachinon* kann leicht in vorzüglicher Reinheit u. Ausbeute erhalten werden. In der Oleumschmelze befindet sich die Substanz in Form eines Schwefelsäureäthers (Zwischenprod.), welcher in bekannter Weise verseift wird. Zu dem Ende wird der durch Zusatz von W. abgeschiedene Nd. abfiltriert, in verd. h. Natronlauge gel., die Lsg. kochend mit Schwefelsäure zers., der Nd. abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Pyridin wird das *1,4,5-Trioxyanthrachinon* ganz rein erhalten. Dasselbe löst sich schwer in A., etwas leichter in kochendem Eg. mit rotgelber Farbe. Noch leichter ist der Körper l. in h. Nitrobenzol oder Pyridin, woraus er in braunroten Nadeln oder Blättchen mit grünem Reflex kristallisiert. Die Lsg. in Natronlauge ist violett. In konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit rotvioletter Farbe l., welche auf Zusatz von Borsäure etwas blauer wird u. dann eine rote Fluoreszenz u. ein scharfes u. charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt, bestehend aus einem starken Band im Gelb und einem schwachen im Grün. — Der Körper ist identisch mit demjenigen Trioxyanthrachinon, welches

aus α -Nitrochinizarin (Pat. 90041; C. 97. I. 784) durch Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl (z. B. nach dem Verf. des Pat. 145238; C. 1903. II. 1099) entsteht, wodurch sich seine Konstitution ergibt. Infolge der Chinizarinstellung zweier Hydroxylgruppen bildet das 1,4,8-Trioxyanthrachinon ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. von *Farbstoffen der Chinizarinblau- u. Chinizaringrünreihe*.

Kl. 12q. Nr. 161450 vom 21/8. 1904. [22/6. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphtol*. Wird das durch Kondensation von Formaldehyd u. 2-Naphtol erhaltliche *Dinaphtolmethan* der alkal. Reduktion mit Zinkstaub unterworfen, so findet im Sinne der Gleichung:



analog einer von BOEHM (LIEBIGS Ann. 318. 153 ff.) als bemerkenswert für die Phloroglucinreihe bezeichneten Rk., die Umwandlung in *1-Methyl-2-naphtol*, das zur Darst. anderer Verbb. für koloristische, medizinische u. kosmetische Zwecke dient, statt. Um das neben 2-Naphtol gebildete Methylnaphtol von ersterem zu trennen, wird die alkal. Lsg. mit Formaldehyd versetzt und durch mehrstündiges Stehenlassen aus dem 2-Naphtol das Dinaphtolmethan regeneriert, dann das Gemenge von 1-Methyl-2-naphtol und Dinaphtolmethan durch Salzsäure gefällt und aus diesem Gemenge das Methylnaphtol durch Auskochen mit W. gewonnen; es ist in h. W. l. und kristallisiert in Nadeln, F. 112°. Es ist ferner sll. in A., Ä. und Bzl. Das in üblicher Weise erhaltliche *Benzoylmethylnaphtol* schmilzt bei 117°, kristallisiert aus A. in langen Nadeln; der durch Äthylieren erhaltliche *Äthyläther* schm. bei 52°. Praktisch vorteilhafter ist es, die Regeneration des Dinaphtolmethans aus dem 2-Naphtol und die Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub in derselben alkal. Lsg. mehrmals zu wiederholen. Durch viermalige Wiederholung der Reduktion kann man etwa 90% vom Gewicht des Dinaphtolmethans an Methylnaphtol erzielen.

Kl. 12q. Nr. 161664 vom 31/3. 1904. [22/6. 1905].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol*. Läßt man Chlor auf o-Nitroanisol in der Wärme u. bei Ggw. eines anorganischen Chlorüberträgers einwirken, so wirkt dasselbe zwar substituierend, aber gleichzeitig wird, wie zu erwarten war, durch die nascierende Salzsäure ein großer Teil des Ä. verseift. Wird die Chlorierung dagegen in Ggw. von organ. SS., z. B. *Ameisensäure*, vorgenommen, so wird in glatter Rk. *4-Chlor-2-nitroanisol* gebildet, und es findet gar keine Verseifung der Methoxygruppe statt. Die Ggw. eines anorgan. Chlorüberträgers, z. B. Eisen, ist nicht nötig, schadet aber auch nichts. Es genügen so geringe Mengen organ. S., um einen glatten Reaktionsverlauf zu erzielen — nur etwa 15% des o-Nitroanisols —, daß man noch eine andere Wrkg. als nur die eines Lösungsmittels annehmen muß, obwohl hierüber noch nichts Bestimmtes gesagt werden kann. — Die Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 710 u. Arch. der Pharm. 233. 31 für die Chlorierung des Anisols mit Phosphorpentachlorid beschriebene und einen glatten Reaktionsverlauf zeigende Methode liefert bei ihrer Anwendung auf o-Nitroanisol nur ölige, also unreine Prodd. — Das 4-Chlor-2-nitroanisol schm., aus A. umkristallisiert, bei 96,5° u. erweist sich dadurch als identisch mit dem Prod., welches in der Patentschrift 140133 (C. 1903. I. 797) beschrieben ist. — An Stelle der Ameisensäure kann man *Essigsäure* oder *Monochloressigsäure* verwenden.

Kl. 12q. Nr. 161725 vom 29/8. 1903. [27/6. 1905].

Arthur Liebrecht, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von p-Jodoanisol und p-Jodophenetol*. Die für die Darst. des o-Jodoanisols angegebene Methode

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1710), die auch hier nur schlechte Resultate liefert, läßt sich für die Darst. von m-Jodoanisol nicht verwenden; dagegen läßt sich p-Jodanisol u. entsprechend auch das homologe p-Jodphenetol glatt in p-Jodoanisol, bezw. p-Jodophenetol dadurch überführen, daß man die entsprechenden Jodverb. entweder direkt oder nach Überführung in die Chlorjod-, bezw. Jodosoverbb. zu den Jodoverbb. oxydiert. Als Oxydationsmittel werden am zweckmäßigsten Chlor, unterchlorige S. oder unterchlorigsaure Salze verwendet. — Von den entstehenden Zwischenprodd. bilden die Chlorjodverb. goldgelbe Kristalle, die sich spontan umlagern zu im Kern chloriertem Jodanisol, bezw. Jodphenetol. Sie l. sich leicht in Pyridin, dagegen wl. in Chlf. u. sind unl. in W. Die Jodosoverbb. bilden weiße Kristalle, die sich von selbst zersetzen unter B. von Jod-, bezw. Jodoverbb. Sie sind l. in Pyridin, Eg., wl. in A. Die Jodosoverbb. haben bereits antiseptische Wrkg. und sind therapeutischer Verwendung fähig. Die Endprodd. *p-Jodoanisol* und *p-Jodophenetol* kristallisieren in silberglänzenden, weißen Blättchen, die in A., Ä. etc. unl. sind. Sie lösen sich schwer in kaltem W., leichter in h. W. u. lassen sich bequem aus Essigsäure, Ameisensäure etc. umkristallisieren. Der Explosionspunkt beider Verb. liegt bei etwa 225°. Die Jodoverbb. wirken leicht als Oxydationsmittel. Auf dieser Eigenschaft, die sich auch bei Verwendung am tierischen Gewebe zeigt, beruht anscheinend die starke antiseptische Wrkg., welche den Körpern eine ausgedehnte therapeutische Verwertbarkeit sichert und unvergleichlich stärker ist als diejenige des p-Jodanisols; auch wird sie nicht, wie bei letzterem Körper, durch Reizwirkungen beeinträchtigt.

Kl. 12_q. Nr. 161954 vom 19/3. 1904. [30/6. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Erythrooxyanthrachinon geeigneten Zwischenproduktes*. Es hat sich ergeben, daß bei dem Verf. des Pat. 153129 zur Darst. von Chinizarin (vgl. C. 1904. I. 751) zunächst ein eigentümliches wasserlös. Zwischenprod. entsteht, welches seinem Verhalten nach als das Sulfat des 1-Oxy-4-diazoanthrachinons aufzufassen ist. Dieses Zwischenprod. geht dann beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° unter Stickstoffentwicklung glatt in Chinizarin über. Beim Erwärmen mit A. hingegen erhält man glatt sehr reines Erythrooxyanthrachinon, welches so sehr bequem u. in guter Ausbeute gewonnen werden kann. Es empfiehlt sich bei der Rk., die Temperatur nicht wesentlich über 150—160° steigen zu lassen, da sonst die B. von Chinizarin stattfindet. Die B. des Zwischenprod. selbst beginnt schon bei 110—120°. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse gelingt es leicht, fast die gesamte Menge des angewendeten Anthrachinons — unter Vermeidung von Chinizarinbildung — in das Zwischenprodukt überzuführen; dieser Punkt ist erreicht, wenn das Reaktionsgemisch nahezu wasserlöslich geworden ist. Will man das Zwischenprod. selbst isolieren, so versetzt man die Lsg. unter Kühlung und gutem Umrühren mit Natronlauge. Zuerst fällt etwas unreine Diazoverb. aus; filtriert man von diesem Nd. ab u. gibt weiter Natronlauge zu, so fällt, noch ehe die gesamte S. abgestumpft ist, die freie Diazoverb. als rotbrauner kristallinischer Nd. ab. Zur event. weiteren Reinigung kann derselbe nochmals in verd. Schwefelsäure gel. und die filtrierte Lsg. mit Natriumacetat versetzt werden, wobei das 1-Oxy-4-diazoanthrachinon schön auskristallisiert. Man erhält so rotbraune Kristalle, die in konz. Schwefelsäure mit wenig intensiver Farbe l. sind. Auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe intensiver gelb, beim Erhitzen auf 180° erhält man Chinizarin.

Kl. 12_r. Nr. 161236 vom 16/7. 1903. [22/6. 1905].

Ludwig Scholvien, Grünau i. M., *Verfahren zur Gewinnung von Pech und*

Destillationsprodukten aus wasserhaltigem Wassergasteer. Bei der Carburierung von Wassergas mittels Mineralöl werden die in letzterem enthaltenen, bzw. die gebildeten leichteren KW-stoffe verdampft und dem Gas beigemischt, während die schwereren KW-stoffe mit den sonst noch im Mineralöl enthaltenen oder aus denselben gebildeten Stoffen den Teer liefern. Dieser Wassergasteer enthält stets W. (etwa 5—10%), von dem er nur sehr schwer zu befreien ist, da sein spez. Gew. fast dasselbe ist wie das des W. Für die rationelle Verarbeitung des Teers ist der Wassergehalt sehr störend; beim Destillieren in einer Retorte findet ein heftiges u. gefährliches Stofsen statt, auch fließt das an den kühleren Wänden der Retorte kondensierte W. zurück und verursacht, sobald es mit dem siedenden Öle in Berührung kommt, unangenehme Erscheinungen. Man verarbeitet daher den Wassergasteer bisher nur auf Pech, indem man ihn in offenen Gefäßen erhitzt und die flüchtigen Prodd. verloren gibt. Um diesen Wassergasteer dennoch mittels Dest. auf Pech unter Gewinnung von Destillationsprodd. verarbeiten zu können, wird ihm nun durch Zusatz von W. aufnehmenden Stoffen, zweckmäßig Ätzkalk oder gebranntem Gips das W. vorher entzogen.

Kl. 12r. Nr. 161524 vom 22/1. 1904. [1/7. 1905].

Rütgerswerke, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Entwässerung von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spezifischen Gewicht als Wasser. Das den genannten Stoffen beigemengte, die Dest. erschwerende W. ist mit dem Teer teils mechanisch vereinigt, und zwar teils aufschwimmend, teils emulgiert, teils als Hydratwasser chemisch gebunden. Der weitaus größte Teil des beigemischten W. befindet sich jedenfalls auf dem Teer aufschwimmend, bzw. in den oberen Schichten der Beschickung mit dem Teer gemischt. Die Trennung des Teers vom W. geschieht nun in der Weise, daß unter Zuhilfenahme einer entsprechenden Destillationsanlage durch von oben nach unten fortschreitende Beheizung, also zuerst des Dampfraumes und dann des darunter liegenden Flüssigkeitsraumes der Retorte, nacheinander das aufschwimmende, dann das emulgierte und schließlich das chemisch gebundene W. von dem Teer, bzw. den Ölen abgeschieden wird. Auf diese Weise gelingt die Trennung des W. vom Teer in praktisch völlig zufriedenstellender Weise.

Kl. 17g. Nr. 161362 vom 25/5. 1902. [16/6. 1905].

Atmospheric oxygen and power company, Olen Ridge (V. S. A.), Sammel- und Transportbehälter für flüssige Luft. Bei diesem aus zwei ineinander gehängten, durch einen möglichst luftleer gemachten Hohlraum voneinander isolierten Behältern in bekannter Weise gebildeten Sammel- und Transportbehälter für fl. Luft ist der Außenbehälter in eine luftdichte, sackartige Hülle eingesetzt, die als Innenfutter in den Innenbehälter eingeschlagen ist, wodurch es möglich ist, den die Behälter trennenden Hohlraum sowohl nach außen, als wie nach innen durch eine einzige undurchbrochene Isolierwand abzuschließen.

Kl. 21r. Nr. 161081 vom 29/11. 1903. [30/5. 1905].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Aus einem Leiter zweiter Klasse und Metall bestehender Glühkörper für elektrische Lampen. Als Leiter erster Klasse (Metall) wird bei diesem neuen Glühkörper, welcher in bekannter Weise aus einem Leiter zweiter und einem solchen erster Klasse zusammengesetzt und durch Mischen der Leiter und Formen hergestellt ist, *Tantal* in metallischem Zustande verwendet. Dasselbe besitzt einen sehr hohen F., große Widerstandsfähigkeit gegen elektrische Zerstäubung u. andere vorteilhafte mechanische Eigenschaften; außerdem gewährt es noch den Vorteil, daß die mit seiner Hilfe hergestellten Glühkörper im Vakuum brennen können, während die Glühkörper

aus reinen Leitern zweiter Klasse an der freien Luft brennen müssen, wodurch bedeutende Energieverluste eintreten. Die Herst. der Glühkörper kann in verschiedener Weise geschehen, vorteilhaft so, daß der Leiter zweiter Klasse (z. B. *Zirkonoxyd*) mit einem stromleitenden Oxyd des Tantals innig gemengt und in die dem Glühkörper zu erteilende Form gebracht wird, worauf durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes der Körper so stark in einem Vakuum oder einer indifferenten Atmosphäre erhitzt wird, daß das Oxyd des Tantals zu Metall reduziert wird. Letzteres gelingt besonders dann, wenn der frei werdende Sauerstoff dauernd abgesaugt wird. Das Zirkonoxyd dagegen bleibt der Hauptsache nach unverändert und wird von dem reduzierten Metall aufs innigste durchdrungen und eingehüllt und sintert mit demselben zu einem Körper von vorzüglichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften zusammen.

Kl. 21r. Nr. 161311 vom 11/10. 1904. [16/6. 1905].

Schott & Genossen, Glaswerk, Jena, *Quecksilberlampe, die durch Kippen angezündet werden kann, und deren Anode fest und unverdampfbar ist.* Quecksilberlampen, die sich durch Kippen anzünden lassen, und von deren beiden Elektroden die Anode fest und unverdampfbar ist, sind der Gefahr ausgesetzt, durch ungeschickte Handhabung, besonders beim Anzünden, unbrauchbar zu werden. Wenn man nämlich die Lampe in einer Lage brennen läßt, in der der Zuleitungsdraht der Kathode von Quecksilber entblößt ist, so wird dieser Draht zerstäubt oder geschmolzen. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man auch an dem Zuleitungsdraht der Kathode einen Leiter anbringt, der, ohne zerstäubt oder geschmolzen zu werden, einige Zeit als Kathode dienen kann, wenn das Quecksilber versehentlich nach der Anode gebracht worden ist.

Kl. 22a. Nr. 160674 vom 10/5. 1904. [30/5. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle.* Werden bei dem Verf. des Pat. 141354 (vgl. C. 1903. I. 1198) an Stelle der dort verwendeten Diazoverbb. die Tetrazoverbb. der *Benzidin-*, bezw. *Tolidin-m-disulfosäure* mit 2 Mol. *Methylketol* gekuppelt, so gelangt man zu gelben Wollfarbstoffen, die sich durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. Das gleiche Ergebnis wird, wie wir gefunden haben, auch erhalten, wenn man eines der beiden Moleküle des Methylketols durch *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 160788 vom 17/7. 1904. [22/5. 1905].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffs.* Durch Kombination der Diazoverb. des *3,4-Dichloranilins* mit β -*Naphtoldisulfosäure R* (β -*Naphtol-3,6-disulfosäure*) wird ein roter Monoazofarbstoff erhalten, der für die Lackindustrie von größter Wichtigkeit ist, indem die daraus in üblicher Weise gewonnenen Farblacke durch Schwerlöslichkeit in W., schöne Nuance und außergewöhnliche Lichtbeständigkeit ausgezeichnet sind. Bemerkenswert ist, daß die Kombinationen, welche aus den beiden anderen technisch zugänglichen Isomeren, nämlich dem 2,4- und dem 2,5-Dichloranilin, beim Kuppeln mit R-Salz entstehen, Lacke liefern, welche schon wegen ihrer Lichtunechtheit praktisch bedeutungslos sind.

Kl. 22a. Nr. 161922 vom 20/9. 1904. [27/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160788 vom 17/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes*. Wird im vorstehenden Verf. die Diazoverb. des 3,4-Dichloranilins durch diejenige Dest. 3,4,6-Trichloranilins ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, der sich überraschenderweise in Lacke überführen läßt, welche von den aus dem isomeren Prod. (1,2,4,6) entstehenden in Nuance außerordentlich verschieden sind; sie besitzen nämlich lebhaft bläulichrote, den Xylidinponceaulacken außerordentlich nahe kommende Töne. Von diesen letzteren unterscheiden sie sich aber durch eine außerordentlich gute Lichtechtheit, und sie sind infolge ihrer Wasserunlöslichkeit von weit höherem technischem Wert als diese.

Kl. 22a. Nr. 161151 vom 30/5. 1903. [9/6. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Aminoanthrachinonsulfosäuren*. Durch Kuppeln der diazotierten Aminoanthrachinonsulfosäuren (1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure, 1-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure, 1,5-Diaminoanthrachinon-2,5-disulfosäure) mit Naphtholsulfosäure (2-Naphthol-3,6-disulfosäure, 1-Naphthol-3,6-disulfosäure) erhält man wertvolle Azofarbstoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie beim Fällen mit den üblichen lackbildenden Agenzien sehr lichtechte und schöne Lacke liefern, deren Nuancen im allgemeinen von Gelbrot bis Blaurot variieren.

Kl. 22a. Nr. 161277 vom 27/7. 1904. [7/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156352 vom 10/9. 1903; vgl. C. 1904. II. 1675.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber, bezw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoarbstoffe*. Wertvolle, zur Darst. von Farblacken ebenfalls geeignete Farbstoffe werden nun auch erhalten, wenn man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin, bezw. Nitro-m-toluyldiamin die *Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure* anwendet, was überraschend ist, da nach den bisherigen Erfahrungen durch die Vermehrung der Sulfogruppen im Molekül die betreffenden Kombinationen sehr wohl viel zu 1. und daher zur Lackdarst. weniger geeignet hätten werden können. Überraschend ist auch, daß die aus den Nitro-m-phenylendiaminsulfosäurekombinationen dargestellten Lacke in Bezug auf Lichtechnik diejenigen aus Nitro-m-phenylendiamin, bezw. Nitro-m-toluyldiamin noch wesentlich übertreffen.

Bibliographie.

- Behrens, W. J.**, Lehrbuch der Botanik. 7. Auflage, neu bearbeitet von F. KRÜGER. Leipzig 1905. gr. 8. mit 415 Abbildungen. geb. Mark 4.
- Beknazar-Uzbachian, J.**, Emploi des Permanganates de Calcium et de Potassium comme oxydants. Genève 1904. 8. 89 pg. av. 1 tableau. Mark 3,50.
- Bräuer, J.**, Lehrbuch der anorganischen Chemie, nebst Einleitung in die organische Chemie. Leipzig 1905. gr. 8. XIII u. 270 SS. mit 1 Tafel und 142 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Bronn, J.**, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases. Berlin 1905. 8. XI und 252 SS. mit 17 Figuren. Leinenband. Mark 6.

- Caoutchouc.** — Dictionnaire spécial pour l'industrie du Caoutchouc en 5 langues (Allemand, Français, Anglais, Italien, Espagnol). Paris 1904. in-8. obl. 140 pg. cart. Mark 5,40.
- Davis, G. E.**, Handbook of Chemical Engineering. 2 volumes. London 1904. roy. 8. 1046 pg. with figures. cloth. Mark 43.
- Guttman, L. F.**, Tables donnant la teneur pour cent en Carbone et Hydrogène dans l'Analyse élémentaire des Substances organiques. Paris 1904. 8. cart. Mark 3.
- Haatan, A.**, Contribution à l'étude de l'Alchimie. Théorie et pratique du grand oeuvre. Paris 1904. 8. av. figures. Mark 4,50.
- Halif, E.**, La Catalase dans les tissus de différentes espèces animales. Genève 1904. 8. 58 pg. Mark 3.
- Halliburton, W. D.**, Biochemistry of Muscle and Nerve. London 1904. 8. 176 pg. cloth. Mark 8.
- Herzfeld, J.**, Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen etc. in unversponnenem Zustande als Garn und Stückware. 2., neu bearbeitete Auflage von F. SCHNEIDER. Teil II: Bleicherei, Wäscherei und Carbonisation. Berlin 1905. gr. 8. 400 SS. Mark 8,50.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1900—1905. 235 u. 400 SS. Mark 14,50.
- d'Hubert, E.**, Les Matières premières. L'eau; l'air liquide; la glace; les combustibles. Paris 1904. 8. 96 pg. av. 19 figures. cart. Mark 1,50.
- Jahrbuch der chemischen Industrie** (Österreichs chemische Industrie, Gummi, Gaswerke, Petroleum, Kerzen und Seifen), herausgegeben von R. Hanel. Jahrgang 1905. Wien 1905. 8. XXIV und 237 SS. Mark 3,30.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer u. W. Kerp. Für 1903. Heft VII. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 1441—1680 u. (Nekrolog auf G. BODLÄNDER) 8 SS. mit 1 Bildnis. Mark 9.
- Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1904.** Jahrgang 50 (Neue Folge. Jahrgang 35). Bearbeitet von F. FISCHER. Abteilung I: Unorganischer Teil. Leipzig 1905. gr. 8. mit 224 Figuren. Mark 14.
- Jamnes, L., et Ventenat, M.**, Aide-mémoire d'Analyse chimique et de Toxicologie. 2. édition. Paris 1905. 8. 277 pg. av. 72 figures. Mark 2,80.
- Klein, F., u. Riecke, E.**, Neue Beiträge zur Frage des mathematischen u. physikalischen Unterrichts an den höheren Schulen. Vorträge, gehalten bei Gelegenheit des Ferienkurses für Oberlehrer der Mathematik u. Physik. Göttingen 1904. 2 Teile. Leipzig 1905. gr. 8. VIII, 190 und 198 SS. mit 5 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 8,60.
- Lewkowsch, J.**, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette u. Wachse, 2 Bände. Braunschweig 1905. gr. 8. 473 und 767 SS. mit 1 Tafel und 92 Figuren. Mark 32.
- Meldrum, A. N.**, Avogadro and Dalton; the standing in Chemistry of their Hypotheses. With a preface by Fr. R. Japp. Edinburgh 1904. 8. 113 pg.
- Zetschke**, Die wichtigsten Faserstoffe der Europäischen Industrie. Anleitung zur Erkennung und Unterscheidung. Kötchenbroda 1905. 8. mit 14 Tafeln und Abbildungen. Mark 3.