Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II. Nr. 5. 2. August.

Apparate.

J. Pieraerts, *Ein neuer Rührer.* Fig. 10 ist im allgemeinen eine kleinere Ausführung des Rührers, welcher in der Brauerei beim Arbeiten im Maischbottich angewendet wird; er bewirkt bei genügender Umdrehungsgeschwindigkeit rasche Emulsionierung von W. und Öl, kürzt die Zeit zur Darst. von Nitrobenzol, Benzolsulfosäure, $Cu(OH)_2$ und Glykokoll, Dextrose, und sichert Gleichartigkeit bei den Umwandlungsverss. von Malz und rohen Körnern in Zucker; er kann leicht abgeändert u. ergänzt, an einem GNEHMschen Stativ (Z. f. angew. Ch. **14.** 1209; C. **1902.** I. 89) angebracht werden und ist zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **29.** 671. Löwen. Univ.) BLOCH.

J. Wilson, *Ein neues Eudiometer.* Die Vorrichtung, Fig. 11, soll zur *Demonstration der Volumenverbindung der Gase* u. zum Beweis von BOYLES u. CHARLES' Gesetz dienen. *A* ist mit *F* durch Druckschlauch verbunden und vom Hahn *D* abwärts graduiert, *B* enthält Drähte zum Entzünden der Gase eingeschmolzen und ist von *E* abwärts graduiert und von einem Dampfmantel umgeben. — Nachdem

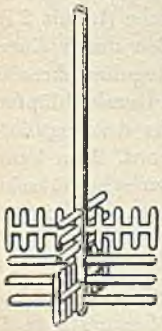


Fig. 10.

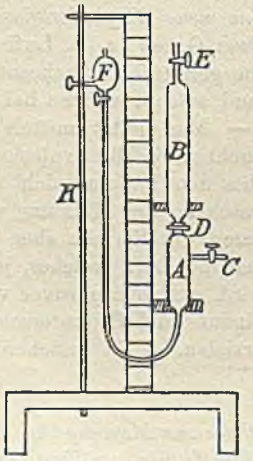


Fig. 11.

Fig. 12.

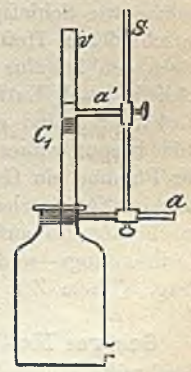


Fig. 13.

der App., auch *C*, mit Hg gefüllt ist, werden *D* u. *E* geschlossen, *F* tief gestellt und durch *C* das erforderliche Volumen Gas eingesaugt u. unter Atmosphärendruck gestellt. *C* wird dann geschlossen, *D* geöffnet, mittels *F* wenig Hg von *B* in *A* gesaugt und durch fortgesetztes Heben u. Senken von *F* das eine Gas vollständig nach *B* transferiert, unter Atmosphärendruck gebracht, *D* geschlossen und das in

C verbliebene Gas ausgetrieben. In gleicher Weise wird das nötige Quantum des zweiten Gases nach *B* gebracht, aus *C* das Gas ausgetrieben u. *D* wieder geöffnet. — Die Entzündung eines Gemisches von H u. O kann unter so niedrigem Druck geschehen, dafs das Prod. weit unter 100° als Dampf auftritt. — Das Instrument eignet sich wegen der Messung der Gase vor der Mischung besonders zur Demonstration der Volumenrkk. solcher Gase, welche sofort bei Berührung reagieren, z. B. HCl u. NH_3, Cl u. H_2S etc. — Für die Demonstration von BOYLES u. CHARLES' Gesetz wird das Gas nach *B* gebracht und kann dort einem Druck von 300 bis 1200 mm ausgesetzt werden. Der App. kann ebenso wie mit Gasen mit Fll. beschickt und gereinigt werden und zeigt in Bezug auf Zerlegbarkeit und Zerbrechlichkeit Vorzüge vor ähnlichen Instrumenten. — Engl. Pat. 10937. (Chem. News **91**. 264—65. 26/5.) BLOCH.

Carl Eckart, *Apparat zur Entwicklung von Chlor, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w.* Der App., dessen Anordnung teilweise von Prof. H. KÄMMERER stammt, besteht (Fig. 12) aus der Entwicklungsflasche *E*, gefüllt, z. B. für die Cl-Bereitung, mit Chlorkalk, dem Tropftrichter *T*, gefüllt mit roher As-freier HCl; an das Ableitungsrohr bei *V* schliefst sich eine Waschflasche, daran eine gröfsere, in Eiswasser stehende Flasche zur Lösung des Cl in W., u. daran wieder eine Waschflasche, ca. 10—15 cm hoch mit W. oder Hg gefüllt, welche durch den geringen Druck reichliche Lösung des Cl bewirkt. Der App. arbeitet so vorzüglich, dafs bei Ableitung des überschüssigen Gases ins Freie kein Cl-Geruch zu bemerken ist. Von Wichtigkeit ist die Verbindung *G*, welche Druckgleichheit in *T* u. *E* herbeiführt, durch welche die Entw. des Gases auch bei Einschaltung von noch mehr Reinigungs- oder Lösungsflaschen vor sich gehen mufs. — Zu beziehen von L. HORMUTH, Heidelberg. (Z. f. anal. Ch. **44**. 398—99. Nürnberg. Lab. der Spitalapotheke zum heil. Geist.) BLOCH.

Maximilian Rosenfeld, *Über eine neue Explosionsflasche.* In dem App., Fig. 13, lassen sich Mischungen von zwei Gasen, z. B. Luft und Leuchtgas, von beliebiger Zus. herstellen, solche, welche geräuschlos flackernd verbrennen, solche, welche wie Schiefspulver abbrennen, und solche, welche bei der Entzündung mit verschiedener Heftigkeit explodieren. — Man leitet mittels Kautschukschlauchs durch den Tubulus während 20 Sek. Leuchtgas in die Explosionsflasche (Inhalt 2 l), schliefst nach Entfernung des Schlauches den Tubulus nicht allzufest durch einen Korkstopfen und entzündet das Gas rasch an der Mündung des Regulierrohres *v*. Hier brennt reines Leuchtgas, im Inneren der Flasche aber beim Herabschlüpfen der Flamme ein Gemisch von Leuchtgas und Luft, welches, je tiefer das Regulierrohr in die Flasche hineingeschraubt wird, um so explosiver verbrennt. Man kann durch langsam aufeinanderfolgendes Hinauf- und Hinunterschrauben sehr hübsche Verbrennungs- und Explosionseffekte erzielen. — Zu beziehen von ALOIS KREIDL, Prag. (Chem.-Ztg. **29**. 587. 31/5.) BLOCH.

Georges Meslin, *Apparat und Methode zur Messung von Magnetisierungszahlen.* Beschreibung des App., mit dem Vf. seine früher veröffentlichten Messungen (S. 5) ausgeführt hat. Er besteht in der Kombination eines Elektromagneten und einer Torsionswage und stellt eine Verbesserung gegenüber der von CURIE u. CHÉNEVEAU benutzten Anordnung dar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1683—85. [26/6.*].) SACKUR.

J. A. Harker, *Neuer elektrischer Ofen; Schmelzpunkt des Platins.* Platin und seine Legierungen sind als Widerstandsmaterial oberhalb 1200° nicht geeignet, da sie ihre Struktur verändern, dagegen eignen sich Röhrenöfen mit NERNSTschen

Elektrolytkörpern. Das leitende Rohr ist mit reiner Zirkonerde umgeben und wird von aufsen durch eine Ni-Spirale vorgeheizt. Mit 80 Volt und 2 Amp. kann man leicht Temperaturen bis 2000° erreichen. Der F. des Pt wurde folgendermafsen bestimmt. Ein Thermoelement, bestehend aus Pt und Platin-Rhodium oder Platin-Iridium, wurde in dem Ofen erhitzt, bis infolge Schmelzung des Metalls der Thermostrom eine Zeitlang konstant blieb und schliefslich aufhörte. Als Mittel von 66 Beststs. kann für den F. des Pt der Wert 1710 ± 5° angesehen werden. Der F. des Ni (99,6 % Ni) liegt bei 1428°. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 235—50. 28/6. [13/4.*] Nat. Physical Inst. Teddington.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Icilio Guareschi, *Bemerkungen zu der Schrift: „De arte illuminandi" und zu dem Bologneser Manuskript (Segreti per colori).* So manche für die Geschichte der Chemie wertvolle Schrift liegt in archäologischen Sammelwerken und Berichten vergraben, ohne für die chemische Forschung nutzbar gemacht zu werden. Im Verfolg historischer Unterss. über die von den Alten benutzten Farben hat Vf. auch die für die Geschichte der Miniatur so wichtige anonyme Abhandlung: „De arte illuminandi" studiert und dabei die Beobachtung gemacht, dafs diese Schrift, wie so manche andere, ediert worden ist, ohne dafs ihre Herausgeber über genügendes chemisches Wissen verfügten oder auch nur chemische Sachverständige bei der Bearbeitung herangezogen hätten. Nach dem Inhalt der Abhandlung zu schliefsen, kann dieselbe erst, entgegen der bisherigen Annahme, nach 1500 geschrieben sein; Vf. gibt diese Datierung allerdings noch mit einem gewissen Vorbehalt. — Eine 1887 als neu und bisher unediert herausgegebene Schrift: „Il libro dei colori, segreti del secolo XV" erkannte Vf. als völlig identisch mit dem sogenannten Bologneser Manuskript: „Segreti per colori, del secolo XV", das sich bereits in dem klassischen Werke: „Original Treatises dating from the XIIth—XVIIIth centuries on the arts of painting, in Oil miniatures, mosaic etc." von Mrs. MERRIFIELD, London 1849, veröffentlicht findet. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **40**. 30 SS. 7/5.* [April.] Turin. Univ.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

B. Kurilow, *Über die Theorie der Ammoniakate im Zusammenhange mit dem allgemeinen Klassifikationsproblem der Chemie.* Unter Ammoniakaten versteht Vf. im allgemeinen Additionsprodd. des Ammoniaks an Elemente, Oxyde und Salze. Es gehören hierzu Verbb. von sehr verschiedenem Charakter und Beständigkeitsgrade, sowohl Gebilde mit konstanter, wie auch variabler Zus., deren Zustandekommen erst mit Hilfe besonderer, dem Massenwirkungsgesetz und der Phasenregel entlehnter, Methoden festgestellt werden konnte. Im Rahmen des üblichen historischen Klassifikationssystems chemischer Verbb. findet sich für diese Gebilde kein Platz. Damit man sie den gewöhnlichen Verbb. anreihen könnte, müfste der Begriff einer chemischen Verb., entsprechend dem Evolutionsprinzip, sowohl auf Gebilde mit konstanter, wie auch variabler Zus. ausgedehnt werden. Geleitet durch diese Gesichtspunkte, entwirft Vf. folgendes Schema der Klassifikation chemischer Individuen. Als Anfangsglied der stetigen Reihe chemischer Gebilde betrachtet er die Elemente. Ihnen sollen die eigentlichen chemischen Verbb. folgen, die konstante Zus. und einfache stöchiometrische Verhältnisse aufweisen, und deren Systematik durch die Atomtheorie u. das periodische System gegeben ist. Diesen eigentlichen Verbb. reihen sich unmittelbar sog. Additionsverbb. an, welche durch Vereinigung ganzer Moleküle verschiedener Verbb. zu Stande kommen. Ebenso wie die ersteren weisen sie konstante Zus. auf und können auf verschiedene Art und Weise erhalten

werden, unterscheiden sich aber von denselben wesentlich dadurch, dafs der chemische Charakter, die chemische Reaktionsfähigkeit, ihrer Komponenten in dem Komplex vollständig erhalten bleibt. Diesen drei Hauptkategorien chemischer Individuen mit konstanter Zus. folgen nun Gebilde mit variabler Zus., von denen sog. kristallinische Adsorptionsverbb. (feste Lsgg.) sich eng an die Additionsverbb. anschliefsen. Sie bilden einen natürlichen Übergang von den Additionsverbb. zu kolloidalen Substanzen (Hydrogels), stellen also das Verbindungsglied zwischen Materie in statischem und in dynamischem Zustande dar.

Die Ammoniakate nehmen demnach eine Mittelstellung zwischen chemischen Verbb. nach bestimmten und unbestimmten Gewichtsverhältnissen ein, und dementsprechend lassen sie sich auch in zwei grofse Gruppen einteilen: Ammoniakate erster Art, welche konstante Zus. und einfache stöchiometrische Verhältnisse aufweisen u. als wahre Additionsverbb. aufgefafst werden können, u. Ammoniakate zweiter Art, deren Zus. in hohem Grade von ihrer Darstellungsart abhängig ist, und die am nächsten den Adsorptionsverbb. kommen.

Es fehlte nicht an Verss., eine strenge Klassifikation der Ammoniakate 1. Art durchzuführen. Vf. bespricht derartige Bemühungen von WERNER, KURNAKOW, ABEGG u. BODLÄNDER, kommt aber zu der Überzeugung, dafs nur das periodische System der Elemente als Basis einer derartigen allgemeinen Systematik dienen kann. Vergleicht man nämlich die stöchiometrische Zus. der Ammoniakate analoger Salze verschiedener Elemente, so zeigt sich, dafs nur Ammoniakate verwandter Elemente denselben Typus aufweisen. So z. B. bilden die Chloride des Cu, Hg, Zn, Cd und Ca Verbb. mit 2 Mol. Ammoniak, dagegen Chloride des Al u. Tl mit 3, und des Sn u. Ti mit 4 Ammoniakmolekülen. Aus einer Zusammenstellung von ca. 130 bekannten Ammoniakaten 1. Art folgert Vf., dafs die Zus. dieser Verbb. durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden kann: $M^nX_n, nkNH_3$, in welcher M das charakteristische Metall, n seine Wertigkeit und k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Dabei kommen k und nk, je nach der Stellung des charakterischen Elements, M in dem periodischen System folgende Zahlenwerte zu:

in der Gruppe . . .	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
k	1	1	1	1	—	1	2	$1^1/_2$
nk	1	2	3	4	—	6	4	2.

Obige Formel kann schon aus dem Grunde keinen Anspruch auf strenge Gültigkeit haben, da viele Elemente, statt eines, mehrere Typen von Ammoniakaten aufweisen. Die Zus. aber der meisten beständigeren, also besonders charakteristischen, Ammoniakate wird durch sie befriedigend ausgedrückt.

Was die Ammoniakate 2. Art anbetrifft, so zeigt Vf. an der Hand eigener Erfahrungen, die er beim Studium der Ammoniakate von $AgNO_3$ (C. **1903**. II. 97) u. einiger Zinksalze (C. **1901**. II. 1222) gesammelt hatte, dafs die Zus. dieser Verbb. wesentlich von der Art und Weise ihrer Darst. abhängt. In dieser Beziehung ähnelt sie vollkommen den Adsorptionsverbb., ihr anderweitiges Verhalten weist aber darauf hin, dafs ihnen eine Mittelstellung zwischen Additions- u. Adsorptionsverbb. zukommt. Dementsprechend nehmen die Ammoniakate folgende Stellung in dem Klassifikationssystem der chemischen Individuen: eigentliche chem. Verbb. ⟶ komplexe Verbb. ⟶ Ammoniakate 1. Art (Additionsverbb.) ⟶ Ammoniakate 2. Art ⟶ Adsorptionsverbb. (Ekaterinoslaw **1905**. 1—116. — Sep. vom Vf.)

V. ZAWIDZKI.

Fr. Auerbach, *Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichgewicht und Temperatur.* Die letzte Arbeit von PLOTNIKOW (S. 191) gibt dem Vf. Veranlassung, seine Kritik fortzusetzen. Der Satz, dafs die Wärmetönung einer Rk. sich proportional dem

Quadrate der absoluten Temperatur ändert, läfst sich weder experimentell, noch theoretisch begründen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 433—34. 7/7. [23/6.] Charlottenburg.) SACKUR.

Joh. Plotnikow, *Über die Beziehung zwischen der logarithmischen Temperaturkonstante und der Wärmetönung.* Auf Veranlassung von LUTHER und BODENSTEIN zieht Vf. den Inhalt seiner früheren Arbeiten zum Teil (S. 191) zurück. Aufrecht erhalten werden nur die folgenden Gesetzmäfsigkeiten. 1. Für die Geschwindigkeitskonstante gilt mit sehr umfassendem Gültigkeitsbereich die Gleichung: $\frac{ln\ k_1 - ln\ k_2}{T_1 - T_2}$ = konst. 2. Für die Gleichgewichtskonstante gilt in manchen Fällen die Gleichung: $\frac{ln\ K_1 - ln\ K_2}{T_1 - T_2} = \frac{q}{R\,T^2}$ = konst. (Z. f. Elektrochemie **11**. 434. 7/7. [25/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

Heinrich Goldschmidt, *Esterverseifung in heterogenen Systemen.* KREMANN hat (Monatshefte f. Chemie **26**. 315; C. **1905**. I. 580) die Verseifung des *benzoesauren Äthyls* und des *essigsauren Amyls* mit NaOH im heterogenen System untersucht und geschlossen, dafs die Verseifungsgeschwindigkeit nur von der Auflösungsgeschwindigkeit des Esters abhängt. Dies ist jedoch nicht richtig, denn dann müfste die Verseifungsgeschwindigkeit selbst in der wss. Phase sehr grofs sein. Dies ist sehr unwahrscheinlich, besonders mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Esters. An Verss. von **Messerschmidt** (Dissertation Heidelberg 1900) läfst sich zeigen, dafs für benzoesaures Äthyl die von KREMANN gefundene Geschwindigkeitskonstante das Prod. der wahren Verseifungsgeschwindigkeit dieses Esters in W. und seiner Löslichkeit ist. Die Verss. mit essigsaurem Amyl sind nicht mafsgebend, weil dieses, wie im Laboratorium des Vfs. von **E. Sunde** ausgeführte Messungen zeigten, ein Gemisch zweier Ester ist. (Z. f. Elektrochemie **11**. 430—33. 7/7. [18/6.] Christiania.) SACKUR.

P. S. Barlow, *Osmotische Experimente an Mischungen von Alkohol und Wasser.* PICKERING hat das folgende Experiment beschrieben: Ist eine Lsg. von Propylalkohol in W. in einer halbdurchlässigen Zelle von W. umgeben, so diffundiert das W. in die Lsg. hinein; ist sie von Propylalkohol umgeben, so diffundiert dieser hinein. Daraus hatte PICKERING geschlossen, dafs die gesamte Lsg. auf jede ihrer Komponenten eine Anziehungskraft ausübt und nicht einer von diesen ein osmotischer Druck zukommt. Damit glaubte er die Hydrattheorie bewiesen zu haben. Vf. zeigt, dafs die Beobachtung PICKERINGs nicht ganz korrekt ist. Nach dem Eintauchen der Zelle in Propylalkohol steigt zwar zunächst die Lsg. im Steigrohr, sinkt jedoch dann wieder; schliefslich geht W. aus der Zelle heraus. Als Membran diente wie üblich Ferrocyankupfer, das sich durch Diffusion gebildet hatte. Das anfängliche Ansteigen beim Eintauchen in den A. rührt von dem Eindringen des W. her, welches in den Poren der Zelle vorhanden ist. Umgekehrt tritt ein Ausflufs aus der Zelle ein, wenn diese zuerst in Propylalkohol gestanden hatte u. dann in W. getaucht wird. Dann dringt nämlich die Lsg. zunächst nach aufsen in den A. der Poren. Die Hydrattheorie PICKERINGs ist daher keineswegs als bewiesen zu betrachten; doch ist damit noch nicht jede Art von Hydrattheorie widerlegt. Jede osmotische Theorie mufs die Rolle der Membranen berücksichtigen. Die Richtung, in welcher die Osmose stattfindet, hängt von der Natur der Membran ab. Sind reiner A. und W. durch eine Guttaperchahaut getrennt, so fliefst A. zum W. Das Umgekehrte ist bei Anwendung einer Ferrocyankupfermembran der Fall. (Philos. Mag. [6] **10**. 1—12. Juli. St. Johns-College. Cambridge.) SACKUR.

N. Puschin u. R. Trechcinski, *Zur Methodik der Elektrolyse.* Die Vff. veröffentlichen zusammenfassend die von ihnen in den Laboratorien des Petersburger elektrotechnischen Instituts gemachten Erfahrungen über die zweckmäfsigste Form der anzuwendenden Gefäfse und Geräte, sowie über die allgemeine Anordnung und Ausführung elektrischer Operationen.

Die Elektroden müssen derart beschaffen sein, dafs sie bequem sowohl die gewünschte Spannung wie auch die Stromdichte einzustellen gestatten. Diesen Forderungen können nur durchlöcherte Plattenelektroden von gleicher Gröfse genügen, deren gegenseitige Entfernung sich leicht und genau verändern läfst. Dementsprechend müssen auch die Elektrolytgefäfse die Gestalt von hohen parallelepipedischen Trogen aus dünnem Glase haben, und die Elektrodenhalter (Stative) eine Längsverschiebung der Elektroden gestatten. Als Elektrodenhalter benutzen Vff. gewöhnliche Bunsenstative, welche mit Doppelmuffen aus isolierendem Material (Fibrin, Ebonit oder Holz) versehen sind. In diesen Muffen werden die zum Halten der Elektroden dienenden dicken Kupferdrähte, welche an ihren Enden mit je zwei Klemmschrauben versehen sind, befestigt.

Bezüglich der Methodik elektroanalytischer Beststt. betonen Vff. zunächst die Wichtigkeit, bei der Zusammenstellung elektrolytischer Anordnungen nicht nur die gewünschte Spannung, sondern auch den nötigen elektrolytischen Widerstand im voraus genau einzustellen. Hierfür empfehlen sie das bekannte KOHLRAUSCHsche Mefsverf. mittels Wechselstrom u. Telephon und geben zwei Schemata von Schaltbretteinrichtungen an, die diese Operation im Laufe von 2—3 Minuten auszuführen gestatten. Bekanntlich werden in neueren Anweisungen für elektrolytische Best. aufser der Spannung gewöhnlich noch die Stromstärken oder Stromdichten angegeben. Da aber das OHMsche Gesetz für Leiter zweiter Art durch die Gleichung $i = \frac{e-\eta}{\omega}$ ausgedrückt wird, in welcher neben den Gröfsen e und ω noch die unbekannte elektromotorische Gegenkraft—η auftritt, so mufs diese erst bestimmt werden, damit man die Stromstärke—i berechnen kann. Deswegen empfehlen Vff., bei Beschreibungen elektrolytischer Bestimmungsverf. aufser der Stromspannung u. Stromdichte stets auch die elektromotorische Gegenkraft oder aufser Stromspannung die s—g elektrolytische Konstante (K) anzugeben. Dieser letzteren kommt folgende Bedeutung zu: bezeichnet man mit e, i, j, η, q, ω — die Spannung, Stromstärke, Stromdichte, EM-Gegenkraft, Oberfläche der Kathode und Widerstand des Elektrolyts, so gilt: $i = \frac{e-\eta}{\omega}$ und $i = jg$, folglich: $\frac{j}{e-\eta} = \frac{1}{q\omega} = K$. Kennt man e und K, so ist damit auch der Widerstand $\omega = \frac{1}{qK}$ eindeutig bestimmt.

Beim Studium der elektrolytischen Verff., welche in den bekannten Handbüchern von CLASSEN, SMITH und NEUMANN beschrieben sind, hat man den Eindruck, als ob Ggw. oder B. von Ndd. in der Elektrolytflüssigkeit eine Störung der Elektrolyse herbeiführe. Zahlreiche Erfahrungen der Vff., über die nächstens veröffentlicht wird, führten sie zu dem Schlusse, dafs das V. von Ndd. in der Elektrolytlsg. im allgemeinen keinen störenden Einflufs auf den Gang der Elektrolyse angibt. Bei sachgemäfser Berücksichtigung dieses Umstandes kann man einerseits viel unnütze Arbeit beim Filtrieren, Dekantieren, Einengen etc. der Lsgg. sparen, andererseits bequemere Trennungsmethoden vieler Metalle ausarbeiten.

Die bedeutenden Erfolge, welche seinerzeit COWPER-COLES durch bewegliche Elektroden in der Kupferraffination erzielt hatte, veranlafsten die allgemeine Einführung rotierender Elektroden auch in der elektrolytischen Praxis. Bekanntlich werden von den Amerikanern, wie GOOCH, MEDWEY, SHEPHERD, DENNIS u. GEER die Kathoden, dagegen von den meisten Deutschen, wie KÖSTER, EXNER, AMBERG,

FISCHER u. BODDAERT, die Anoden in starke Rotationsbewegung versetzt, wodurch Anwendung grofser Stromstärken (bis zu 40 Amp.) und hierdurch bedeutende Verkürzung der Elektrolysendauer (bis zu 25 Minuten) erzielt wird. Verss. der Vff. zeigten nun, dafs dieselben Vorzüge, aufserdem aber noch eine bedeutende Vereinfachung der ganzen Anordnung, durch kräftiges Durchmischen der Elektrolytflüssigkeit erreicht werden können. Dieses Durchmischen der Lsgg. wird durch einfache mechanische Rührer bewirkt, welche durch Turbinen, Heifsluftmotoren oder Elektromotoren betrieben werden. Auf diese Weise konnte man bei elektrolytischen Verbb. von Cu- u. Ni-Stromstärken bis zu 20 Amp. anwenden, wodurch die Dauer dieser Herstst. auf eine halbe Stunde abgekürzt wurde. Zum Schlufs ihrer Abhandlung geben Vff. auf 4 Tafeln Schemata von einfachen Schaltbrettanordnungen für elektrolytische Laboratorien. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 392—417. Petersburg. Elektrotechn. Inst.) V. ZAWIDZKI.

Ferdinand Braun, *Mechanismus der elektrischen Zerstäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metallegierungen.* Leitet man durch einen dünnen, auf oder zwischen zwei Glasplatten gelegten Draht die Entladung einer Leidener Flaschenbatterie, so zerstäubt der Draht, weil er einen Moment bis zur Verdampfung erhitzt wird; der abgekühlte Dampf kondensiert sich häufig unter B. von feinsten Metallgittern. Je höher der F. des Metalls ist, um so höher mufs die Entladungsintensität gewählt werden. Vf. photographiert die Vergasung eines Ta-Drahtes (F. 2200°) und eines Zn-Drahtes; beide zeigen dasselbe Bild. Das Spektrum der entweichenden Zn-Dämpfe wird ebenfalls photographiert; es ergibt sich ein kontinuierliches Spektrum mit den wichtigsten Zn-Linien. Kohlenstoff gibt unter den gleichen Bedingungen nur ein kontinuierliches Spektrum; u. Mk. lassen sich deutlich geschmolzene C-Kügelchen (mit dem Aussehen von Metallkügelchen) erkennen. Dafs die Beschläge aus Oxyden bestehen, ist unwahrscheinlich; z. B. ist der Zn-Beschlag mattschwarz, nicht weifs. Metallegierungen, wie Messing oder Pt-Ag, lassen sich durch die Zerstäubung trennen. Man mufs die Temperatur so wählen, dafs das Messing schmilzt; dann verdampft bereits Zn und treibt geschmolzene Messingteilchen heraus; während des Fluges destilliert Zn heraus, und das Cu schlägt sich nieder. (Ann. der Physik [4] **17**. 359—63. 4/7. [16/4.] Phys. Inst. Strafsburg i. E.) W. A. ROTH-Berlin.

P. Zeemann, *Strahlung des Lichtes im magnetischen Felde.* FARADAY hat vergeblich nach einer Beeinflussung einer Lichtquelle im magnetischen Felde gesucht. Dem Vf. gelang es, dieselbe im Jahre 1896 mit Hilfe eines ROWLANDschen Konkavgitters nachzuweisen. Eine einfache Spektrallinie wird hierbei in ein Triplet oder ein System von noch mehr Linien gespalten. Die Theorie dieser Erscheinung ist bereits ein Jahr vor der Entdeckung durch LORENTZ entwickelt worden. Der Lichtstrahl entsteht durch die Eigenschwingung des Elektrons. Die quantitative Unters. ergab, dafs das Elektron negativ geladen ist, und das Verhältnis von Ladung zu M. 1000 mal gröfser ist als bei einem Wasserstoffion. Die in den leuchtenden Flammen schwingenden Elektronen entsprechen daher den Teilchen, aus denen die Kathodenstrahlen bestehen. Das Verhältnis von Ladung zu M. hat jedoch nicht für alle Elektronen denselben Wert. Eine umfassende Theorie der magneto-optischen Erscheinungen ist von VOIGT entwickelt worden. Dieselbe umfafst auch die Veränderung der Absorptionsstreifen durch das magnetische Feld. (Naturw. Rundsch. **20**. 337—41. 6/7. 1905. [2/5. 1903.*] NOBEL-Vortrag.) SACKUR.

S. E. Sheppard und **C. E. K. Mees**, *Die Theorie photographischer Prozesse. II. Chemische Dynamik des Entwickelns.* (Fortsetzung von S. 6.) Die Unters.

bestand in der mkr. Prüfung des abgeschiedenen Ag; seine Korngröfse wurde gemessen. Es liefs sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob der Nd. amorph oder kristallinisch entsteht. Der Einflufs der Expositions- und Entwicklungszeit steht im Einklang mit der früher begründeten Hypothese, dafs die Geschwindigkeit des Entwickelns durch die der Diffusion bedingt wird. Im Verlauf des Entwickelns ist die Dicke der zuerst sichtbaren Schicht eine physiologische Konstante (Schwellenwert). Ihr Verhältnis zu der ganzen Schichtdicke ist für jeden Entwickler konstant und dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Entwicklers proportional. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit für 10° ist für Eisenoxalat 1,90, für o-Hydrochinon 2,80, also gröfser, als nach der Diffusionstheorie zu erwarten ist. Seine Gröfse wird jedoch durch die Veränderung der Gelatineschicht und die Gleichgewichtsverschiebung im Entwickler erklärt. Der Entwicklungsvorgang zerfällt in zwei Phasen; in der ersten ist die chemische Reaktionsgeschwindigkeit langsam gegenüber der Diffusion, in der zweiten ist das Umgekehrte der Fall. Die zweite Periode wird gewöhnlich untersucht. (Proc. Royal Soc. London **76.** Serie A. 217 bis 234. 28/6. [30/3*.].) SACKUR.

J. Borgman, *Über Radioaktivität einiger russischer Kurschlämme.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36.** physik. Teil 143—81; C. **1904.** II. 684) bestimmte Vf. von neuem die Radioaktivität von 7 Schlammerden nach einer empfindlicheren Methode. Das angewandte Mefsverf. bestand im Vergleich mittels eines empfindlichen Elektrometers von DOLEZALEK, des Sättigungsstromes, welcher sich in gewöhnlicher u. der durch Einw. trockener Schlammerde ionisierter Luft einstellte. Nur der Schlamm aus Kemmern zeigte keine mefsbare Radioaktivität, dagegen die übrigen 6 Schlammerden aus: Soupsa (Kaukasus), Liman Knialvitz (Odessa), Saki (Krim), Pernau (Livland), Arensburg (Insel Esel) u. Berdansk waren mehr oder weniger radioaktiv, am stärksten der Soupsaschlamm, dessen Radioaktivität den hundertsten Teil derjenigen des metallischen Urans betrug. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37.** physik. Teil 63—64. [4/4.] Petersburg. Univ.) v. ZAWIDZKI.

A. Sokolow, *Über Radioaktivität einiger russischer Mineralwässer, Schlammerden und Bodenarten.* Vf. hatte nach der Methode von ELSTER u. GEITEL die Radioaktivität des Gases (Kohlendioxyd), welches aus der Narzanquelle in Kislouvdsk (Kaukasus) entweicht, untersucht und gefunden, dafs dieselbe 350 mal stärker als diejenige der gewöhnlichen Luft war. Die Desaktivierung der in diesem Gase enthaltenen Emanation erfolgte genau nach dem bekannten Exponentialgesetz ($J = J_0 e^{-\lambda t}$), wobei $\lambda = \frac{1}{357000} \cdot \sec^{-1}$ war. Die Hälfte seiner ursprünglichen Radioaktivität hatte dieses Gas also in 2,86 Tagen — andere Proben in 3,12 Tagen — verloren, welche Zahlen mit denjenigen übereinstimmen, die von anderen Forschern für Desaktivierung von Gasen aus verschiedenen natürlichen Mineralquellen gefunden wurden. Die Desaktivierungskurve der durch Narzangas induzierten Radioaktivität erwies sich vollkommen identisch mit den Kurven, die P. CURIE u. DANNE u. DADOURIAN für die Abnahme der induzierten Radioaktivität des Radiums gefunden hatten. Hieraus schliefst Vf. auf die Identität der in Narzangas enthaltenen Emanation mit der Radiumemanation.

Die Unterss. (nach der Methode von HIMSTEDT u. TRAUTENBERG) der Mineralwässer aus Narzan und Essentonki (im Kaukasus), der Elisabethquelle in Piatigorsk u. des Moskauer Leitungswassers ergaben, dafs sie stark radioaktiv waren, obwohl sie keine radioaktiven Stoffe enthielten. Ebenso waren von sieben medizinischen Schlammerden alle mehr oder weniger radioaktiv — am stärksten der Schlamm aus Tambukan (Kaukasus) und Moinaki (Krim).

Weitere, zusammen mit **L. Lisitzin** ausgeführte Unterss. nach der Methode von ELSTER u. GEITEL von 15 Proben verschiedener Schlamm- und Bodenarten zeigten, dafs sie alle mehr oder weniger radioaktiv waren. Dabei erwies sich am stärksten aktiv ein grauer Ton aus Tschita (in Sibirien) und eine Schwarzerde aus Toula, deren Radioaktivitäten 2,7, bezw. 4 mal schwächer als diejenige des berühmten Fangoschlammes aus Battaglia waren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. physik. Teil 101—50. [29/3.] Moskau. Univ.) v. ZAWIDZKI.

Heinrich Mache und **Stefan Meyer**, *Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe.* Die Vff. untersuchen die Gase, WW. u. Sedimente der Quellen von Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau-Dux, Franzensbad, sowie einige Quellwässer aus den Gruben von St. Joachimsthal. Betreffs der Versuchsanordnung und der Resultate mit Gasteiner W. sei auf Monatshefte f. Chemie **26**. 349; C. **1905**. I. 1627 hingewiesen. Um einen App. mit Hg-Dichtung benutzen zu können, wird in einem Vorvers. festgestellt, dafs Hg keine Ra-Emanation absorbiert. Die Vff. geben den Spannungsverlust in 15 Minuten und die Stromstärke in elektrostatischen Einheiten pro l W. oder Gas, auf die Zeit der Entnahme extrapoliert, an. Über die Karlsbader Thermen liegen die meisten Arbeiten vor (DORN, HERRMANN und PESENDORFER, KNETT). Die Vff. untersuchen die Gase von 5 Quellen (Maximum Mühlbrunnen $i \times 10^3 = 94{,}2$ ESE.) und 23 Sorten W. (Maximum Eisenquelle $38{,}4 \times 10^{-3}$ ESE., dann Mühlbrunnen mit 31,5). Die k. Quellen sind die emanationsreichsten, der Sprudel (71,3°) steht mit der Gröfsenordnung vom Wiener Leitungswasser an letzter Stelle. Der Ra-Gehalt von 10 hl Sprudelwasser ist so grofs wie der von 1 g Pecherzrückständen. Die 10 hl enthalten 5,5 kg festen Rückstand; es ist also erklärlich, dafs an Sprudelsalz keine radioaktive Strahlung nachzuweisen ist. Die aktivsten $BaSO_4$-Kristalle vom Mühlbrunnen sind fast so aktiv wie Uranylnitrat. — Dafs die Radioaktivität der einzelnen Quellen sehr verschieden ist, ist oft konstatiert und gilt für alle Orte. Die Marienbader Gase (4) und WW. (21) sind wesentlich inaktiver (Maximum $7—11 \times 10^{-3}$ ESE.), ebenso die WW. von Teplitz-Schönau; nur das Gas der Urquelle ist stärker ($21{,}9 \times 10^{-3}$ ESE.). Die jetzt stark gesunkene Duxer Riesenquelle ist relativ Ra-reich. Die $BaSO_4$-Kristalle des Quellschachtes sind um so radioaktiver, je tiefer man steigt. λ wurde an einem Exemplar zu $4{,}67 \times 10^5$ Sek., die Halbierungskonstante zu 3,75 Tagen gefunden. Die Franzensbader Gase und Quellwässer sind schwach. Das frisch gestochene Moor ist, weil es mit emanationshaltigem W. durchtränkt ist, schwach radioaktiv, nach dem Eintrocknen ist es — entgegen anderen Angaben — absolut inaktiv.

Das eine Grubenwasser von St. Joachimsthal ist das radioaktivste, das überhaupt bisher gefunden ist: $i \times 10^3 = 185$ ESE. (das stärkste Gasteiner W. 155). Das Grubenwasser ist um so aktiver, je tiefer es ausbricht; der Quellocker ist fast inaktiv. Die durch die Emanation der WW. induzierte Aktivität zeigt absolut das Verhalten der Ra-Induktion.

Für das Verhältnis, das zwischen dem Emanationsgehalt im W. zu dem im gleichen Volumen aus dem W. aufsteigenden Quellgas besteht (α), finden die Vff. bei derselben Temp. recht verschiedene Werte, je nachdem, wie viel anderes Gas (CO_2) das W. enthält. Dann ist kein Gleichgewicht zwischen Gas u. W. erreicht.

Für die Halbierungskonstante finden die Vff. 3,57—3,97 Tage (P. CURIE 3,99, RUTHERFORD 3,71 für Ra). Dafs manche Werte unter der Norm liegen, wird Versuchsfehlern zugeschrieben. Die Vff. schliefsen, dafs von radioaktiven Elementen nur Ra in den böhmischen Thermalwässern nachweisbar ist, kein Th. Dafür spricht auch der Gang des Abklingens der induzierten Aktivität. (Monatshefte f. Chemie **26**. 595—625. 8/6. [16/2.*] II. Physik. Inst.; Inst. f. theor. Phys. Univ. Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Spring, *Über die Grenze der Sichtbarkeit der Fluoreszenz und über die obere Grenze des absoluten Gewichtes der Atome.* A. W. Hofmann hat Beobachtungen über die Färbekraft des Fuchsins gemacht, auf die zurückgreifend J. Annaheim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1151; C. **76**. 690) das Gewicht des H-Atoms = höchstens 0,000000000059 g berechnet hat. Vf. hat die Grenze festzustellen gesucht, bei der eine Lsg. von Fluoresceïn oder Eosin in optisch reinem W. keine Fluoreszenz mehr zeigt, und hat wie bei Fuchsin gefunden, dafs die Fluoreszenz bei Tageslicht für das blofse Auge mit einer Verdünnung auf 0,00000001 g pro ccm verschwunden ist, dafs sich die Grenze aber sehr viel tiefer rücken läfst, wenn man den elektrischen Lichtstrahl zu Hilfe nimmt. Mit 110 Volt und 12 Ampère, bei einem Reflektor von 12 cm Durchmesser und einer Funkenstrecke von 12—10 cm in sehr spitzem Kegel, leuchtet die Fluoreszenz wieder sehr deutlich auf. Auf diese Weise konnten noch 0,0000000000000000001 g Fluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5K_2$, in 1 cmm Lsg. nachgewiesen werden, woraus sich berechnet, dafs das Gewicht des H-Atoms höchstens $2{,}5 \cdot 10^{-21}$ g sein kann. Damit ist eine verhältnismäfsig grofse Annäherung an den Wert des absol. Atomgewichtes gewonnen, den Clausius, Maxwell u. William Thomson in erster Linie aus der kinetischen Theorie = $3{,}45 \cdot 10^{-25}$ gefunden und den auch De Heen bei der Unters. von Kapillarerscheinungen mit derselben Gröfsenordnung berechnet hat.

Gelegentlich macht Vf. seine Priorität dafür geltend, dafs die Ggw. von Chromhydrat in einer verd. Lsg. von Chromchlorür u. die Ggw. von Gold in Rubinglas durch Wrkgg. auf das Licht nachgewiesen worden ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 297—305; Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 201—11. [25/4.] Liège. Inst. de Chimie Générale.) Leimbach.

R. W. Wood, *Anomale Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene.* Ob die magnetische Rotationsdispersion absorbierender Medien in der Umgebung der Absorptionsbande anomal ist oder nicht, ist unentschieden (Schmauss und Bates). Vf. arbeitet mit Praseodymchlorid und findet eine schwache, aber deutliche, von subjektiven Beobachtungsfehlern unabhänge anomale Rotationsdispersion in der Nähe des Absorptionsstreifens. Die Dispersionskurve hat an den beiden Kanten der Banden entgegengesetzt gerichtete Äste. (Physikalische Ztschr. **6**. 416—17. 1/7. [20/4.].) W. A. Roth-Berlin.

H. Basler u. W. Peters, *n-Strahlen.* Sinnesempfindungen, die an der Grenze des Wahrnehmbaren liegen, erfahren aus psycho- oder physiologischen Gründen periodische Schwankungen. Dieses Phänomen mufs, ehe man den Schlufs auf die objektive Existenz der n-Strahlen macht, in Betracht gezogen werden. (Physikalische Ztschr. **6**. 411—12. 1/7. [31/5.].) W. A. Roth-Berlin.

Rudolf Wegscheider, *Lösungs- und Verdünnungswärmen.* Für die thermodynamische Behandlung gewisser heterogener Gleichgewichte ist die Berechnung der sogenannten differenziellen oder infinitesimalen Lösungs- u. Verdünnungswärmen (Wärmetönungen, die bei Zusatz eines Mol. des gel. Körpers, bezw. des Lösungsmittels zu einer unendlichen Menge einer Lsg. von gegebener Konzentration auftreten) aus den beobachteten Wärmetönungen wichtig. Da die Formeln von v. Stackelberg u. von van Laar meist nicht direkt anwendbar sind, entwickelt Vf. rein mathematisch für die in Betracht kommenden Wärmetönungen (gewöhnliche und infinitesimale Lösungswärme, Lösungswärme in Lsgg., gewöhnliche und infinitesimale Verdünnungswärme) u. ihre Beziehungen untereinander eine gröfsere Reihe von Formeln, welche gestatten, aus den als Funktion der Wassermenge dargestellten totalen Lösungswärmen die übrigen zu berechnen. Diese Funktionen

können auch aus Lösungswärmen in Lsg. unter Mitbenutzung von Verdünnungswärmen abgeleitet werden. Die Art der Berechnung und die erzielbare Genauigkeit (insbesondere für die infinitesimalen Lösungswärmen) werden an der Hand spezieller Interpolationsformeln und an einigen aus der Literatur entnommenen Zahlenbeispielen (Na_2CO_3, $KClO_3$, $NaNO_3$) erläutert. Nach Vf. wird die Ermittlung der infinitesimalen Lösungswärme gesättigter Lsgg. immer mit einer nicht ganz unerheblichen Unsicherheit behaftet sein. Eine wesentlich gröfsere Sicherheit könnte aber erreicht werden, wenn es gelänge, auch Beobachtungen an übersättigten Lsgg. zu machen. (Monatshefte f. Chemie **26**. 647—62. 8/6. [30/3.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

J. Habermann, 1. *Experiment zur Demonstration der Unzerstörbarkeit und Verwandelbarkeit der Stoffe.* Einen 200—250 ccm-Glaskolben, über dessen verengte Mündung man ein einseitig mit einem Glaspfropfen abgeschlossenes, dickwandiges Schlauchstück luftdicht ziehen kann, beschickt man mit 0,5 g frisch ausgeglühtem, feinem CuO, füllt ihn mit H_2, verschliefst und erwärmt das CuO leicht, bis es sich unter lebhaftem Glühen zu Cu-Metall reduziert. Die Wage ist vor und nach dem Vers. im Gleichgewicht. Ganz ebenso läfst sich auch einem gröfseren Auditorium ohne weiteres die Verbrennung des eben gewonnenen metallischen Cu im Sauerstoff zu CuO zeigen und die Gewichtskonstanz auch hierbei demonstrieren.

2. *Demonstration des Gesetzes der multiplen Proportionen.* $NaHCO_3$ reagiert mit $BaCl_2$ nach der Gleichung:

$$2NaHCO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Fügt man zu dem Gemisch der Lsgg. HCl, so bildet sich dieselbe Menge CO_2 nach der Gleichung: $BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$. Nach diesen Rkk. läfst sich das Gesetz der multiplen Proportionen gut im Experiment demonstrieren, wenn man die jeweils freiwerdende CO_2 unter Verwendung von NaCl-Lsg. als Sperrfl. in einem dem SCHULTZE-TIEMANNschen App. zur Best. der HNO_3 in W. nachgebildeten, vom Vf. in seiner Anwendung ausführlich beschriebenen App. auffängt.

3. *Spaltung der Flamme.* Vf. hat den Vers. TECLUS (J. f. pr. Chem. **44**. 246; C. **91**. II. 609), der zeigen soll, dafs in dem unteren Teil der Bunsenflamme Luft in Gas, in dem oberen aber Gas in Luft verbrennt, in Anlehnung an eine Arbeit von HABER und RICHARDT (Z. f. anorg. Ch. **38**. 5; C. **1904**. I. 342) unter Benutzung des l. c. angegebenen App. zu einem einfachen und wirkungsvollen Vorlesungsvers. ausgearbeitet.

4. *Über zwei Legierungen.* Vf. hat zwei Stücke Metalllegierungen untersucht, die 2, bezw. 1 mm dick waren und zum Decken eines gröfseren Daches gedient hatten. Bei einem Analysenbefund von 60,23, bezw. 57,32% Cu, 38,49, bezw. 41,70% Zn und 1,20, bezw. 0,95% Fe wurde geschlossen, dafs es sich um Aich- oder Sterrometall handle, und angenommen, dafs der besonders bei dem dünnen Blech verhältnismäfsig geringe Fe-Gehalt mit der Einw. der Atmosphärilien zu erklären sei. Der allmählichen Entfernung des Eisens aus der Legierung als Rost auf mechanische Weise durch Wind u. Wetter oder als Eisenoxydulcarbonat durch die lösende Wrkg. des Regen- und Schneewassers wird auch das frühe Brüchigwerden der Bleche zugeschrieben. (Verhandlungen des naturf. Ver. in Brünn XLIII. 13/6.; Sep. v. Vf.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

A. H. Peake, *Bestimmung der spezifischen Wärme von überhitztem Dampf.* Vf. liefs gesättigten Dampf sich ohne Arbeitsleistung ausdehnen und bestimmte die Temperaturerniedrigung des nunmehr überhitzten Dampfes. Ähnliche neuerdings von GRINDLEY ausgeführte Verss. sind nicht einwandsfrei, weil dieser Autor die Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen hat. Der Anfangsdruck wurde von 20 bis 191 mm Hg, die Anfangstemperatur von 230—350° Fahrenheit variiert. In diesem Gebiete verhält sich W.-Dampf keineswegs wie ein ideales Gas. Die spez. Wärme Kp. bei konstantem Druck steigt von 0,43—1,00, unter Zugrundelegung der REGNAULTschen Zahlen. Frühere Verss. haben viel niedrigere Werte ergeben. Daher wurde zur Kontrolle eine zweite Methode angewandt, die in der direkten Erwärmung von Dampf durch den elektrischen Strom bestand. Je nach der Strömungsgeschwindigkeit und den Versuchsbedingungen wurden jedoch so verschiedene Werte erhalten, dafs diese Methode unbrauchbar erscheint. (Proc. Royal Soc. London **76.** Serie A. 185—205. 28/6. [30/3.*] Maschinen-Lab. Cambridge.) SACKUR.

J. Borgman, *Über Ionisierung der Luft in geschlossenen Metallzylindern und über Radioaktivität einiger Metalle.* Mit A. Afanasjew ausgeführte Unterss. ergaben folgendes: 1. Ionisierung der in Metallzylindern eingeschlossenen Luft hängt von der Natur der betreffenden Metalle ab. — 2. In Zylindern aus Koks, Cu, Al, Messing und Fe war die Ionisation der Luft gröfser während ihrer Durchleitung als nach deren Unterbrechung. — 3. Ionisation der in Metallzylindern eingeschlossenen Luft stieg fortwährend im Laufe einiger Tage, und die hierauf erreichte Grenzionisation war ihrerseits unerklärten zeitlichen Schwankungen unterworfen, wobei das Minimum ihres Betrages auf 3 Uhr nachmittags fiel. — 4. Ionisation der Luft bis zu einem gewissen, für jedes Metall charakteristischen Grenzbetrage, kann auf Wrkgg. von Emanationen zurückgeführt werden, die jene Metalle aussenden. Die gröfste Emanationswirkung dieser Art zeigte Blei, ihm folgen der Reihe nach Zn, Sn, Fe, Messing, Al und Cu. Koks scheint keine Emanation auszusenden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37.** physik. Teil 77—98. Petersburg. Univ.) v. ZAWIDZKI.

H. Giran, *Verbrennung des Schwefels in der kalorimetrischen Bombe.* Wie früher mitgeteilt, wächst die Bildungswärme von SO_2 mit dem Druck (C. r. d. l'Acad. des sciences **139.** 1219; C. **1905.** I. 328), wahrscheinlich infolge der B. von S_2O_7. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Lösungs- und Bildungswärme von S_2O_7 bestimmt. Es war S_2O_7 (fest) + aq. = S_2O_7 (gelöst) + 56,71 Kal. und $2SO_3$ (fest) + O = S_2O_7 (fest) — 9,71 Kal. Das Überschwefelsäureanhydrid ist also endotherm, daher kann seine B. das Wachsen der Verbrennungswärme nicht erklären. In der Bombe findet sich nach der Verbrennung des S eine zähe Fl., welche mit W. salpetrige Dämpfe gibt. Die Analyse derselben ergab S = 35,62%, N = 0,53%, H = 1,56%. Der feste Körper, der ebenfalls beim Behandeln mit W. entsteht, hat die Zus. S = 25,48%, N = 10,61% und H = 0,93%; er ist also ein saures Nitrosylsulfat. Die überschüssige Wärmeentw. wird durch die B. von Pyroschwefelsäure erklärt, welche sich in W. unter starker Wärmeentw. auflöst. Nach THOMSEN ist nämlich $S_2O_7H_2$ (fl.) + aq. = $2H_2SO_4$ (gel.) + 54,3 Kal. Das W. rührt her von den geringen Mengen Feuchtigkeit oder Wasserstoff, die dem käuflichen O beigemengt sind. Eine Überschlagsrechnung bestätigt diese Annahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140.** 1704—7. [26/6.*].) SACKUR.

Harold B. Dixon u. E. C. Edgar, *Atomgewicht des Chlors.* Trotz der Verss.

von STAS u. a. wurde der Vers. gemacht, das Atomgewicht des Cl direkt durch Vereinigung mit H zu bestimmen, und zwar durch Wägung des H, welcher in einem bekannten Gewicht von Cl verbrennt. Elektrolytisch aus geschmolzenem AgCl dargestelltes Cl wurde kondensiert und in einem verschlossenen Glasrohr gewogen; dann liefs man es langsam in einer evakuierten Kugel verdampfen. Wasserstoff wurde von Pd absorbiert u. ebenfalls gewogen. Dann wurde das Pd erwärmt, der H mit dem Cl durch einen Funken zur Explosion gebracht und der H nach Abkühlen des Pd mit diesem zurückgewogen. Nach Beendigung der Rk. wurden die im Reaktionsraum befindlichen geringen Mengen von Cl, H und O (infolge Rk. des HCl mit dem zu seiner Absorption dienenden W.) bestimmt. Bei jedem Vers. wurden je 11—13 l von jedem Gas benutzt. Das Atomgewicht des Cl ergab sich aus neun Verss. zu **35,195** $\pm$ 0,0019 (H = 1) oder **35,463** (O = 16). STAS hatte 35,457 (O = 16) angegeben, während neuere Beststs. von RICHARDS zu der Zahl 35,467 geführt haben. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 250—52. 28/6. [18/5.*].) SACKUR.

A. Ssaposhnikow, *Eigenschaften der Gemische der Salpeter- und Schwefelsäure. Vierte Mitteilung.* In Fortsetzung seiner Unterss. (C. **1905**. I. 1582) über die genannten Gemische bestimmte Vf. die Dampfdrucke u. die Zus. der Dämpfe, welche bei 25° von Gemengen der Salpetersäure von D^{15}. 1,40 mit reiner Schwefelsäure ausgesandt werden. Die Dampfdruckkurve dieser Gemenge weist ein scharfes Maximum auf, das bei einem Gehalt von 60% Schwefelsäure liegt. Der Stickstoffgehalt der Salpetersäuredämpfe wird durch Zusätze von Schwefelsäure stark erhöht u. erreicht bei einem Gehalt von 5% Schwefelsäure den Betrag für Dämpfe reiner Salpetersäure (22,23%-n.). In Gemengen mit grofsem Gehalt von Schwefelsäure über 80%) wächst der N-Gehalt der Dämpfe über das Normale, was auf teilweise Dehydratation der Salpetersäure u. B. von N_2O_5 zurückgeführt wird. Aus obigem folgert Vf., dafs das in konz. Salpstersäure enthaltene W. durch Schwefelsäure vollständig entzogen wird, welcher Umstand die Anwendbarkeit derartiger Gemenge zur Darst. von Nitrozellulose erklärt. Zusätze von W. zu den genannten Gemischen bewirken eine starke Erniedrigung ihres Totaldampfdruckes. Weiter hatte Vf. für obige Gemische noch ihre Dichten und ihr spezifisches elektrisches Leitvermögen bei 25° bestimmt. Die Dichtenkurve zeigte ein schwaches Maximum bei einem Gehalt von 90% H_2SO_4 (D^{25}. 1,8615) und die Leitfähigkeitskurve sowohl ein Maximum (90% H_2SO_4) wie auch ein Minimum (75% H_2SO_4).

Ferner wurden noch die Dampfdrucke und die Zus. der Dämpfe der Gemische reiner Salpetersäure mit W. bei 25° bestimmt. Die Partialdruckkurve der Salpetersäure läuft in ihrer ganzen Länge unterhalb der Verbindungslinie der Dampfdruckwerte der reinen Salpetersäure und des reinen W. und ähnelt vollkommen den Partialdruckkurven für Gemenge mit einem Minimum des Totaldampfdruckes. Aus dieser Kurve ersieht man, dafs bereits sehr kleine Wassermengen den Partialdruck der Salpetersäure stark erniedrigen, wodurch erklärlich wird, weshalb auch die stärkste Salpetersäure zur Darst. von Nitrozellulose nicht geeignet ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 374—81. Petersburg. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

F. Zimmermann, *Experimentelle Studien über die Vorgänge im Hochofen. I. Über die Spaltung des Kohlenoxyds.* Unter Hinweis auf die frühere Mitteilung (vgl. SCHENCK und Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1231; C. **1903**. I. 1169) seien kurz die Ergebnisse der Unters. zusammengestellt. 1. Nicht die Metalloxyde, sondern die Metalle selbst bewirken die Kohlenoxydspaltung. 2. Hauptsächlich wirksam sind *Nickel*, *Kobalt* und *Eisen*. 3. Während die Spaltung bei Ggw. von Nickel und Kobalt rein nach der Gleichung: $2CO = C + CO_2$ erfolgt, beteiligt sich das

Eisen an der Rk. selbst mit, es wird oxydiert, und das dabei entstehende Kohlenmonoxyd wieder gespalten; die Rk. geht so lange fort, bis fast das gesamte Gas aufgebraucht ist. Das ursprünglich vorhandene Kohlenmonoxyd ist dann fast vollständig in Kohlenstoff übergeführt, sein Sauerstoff an Eisen gebunden. (Stahl u. Eisen **25**. 758—62. 1/7. Marburg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Otto Ruff und **Kurt Albert**, *Über das Siliciumchloroform.* (Zum Teil gemeinschaftlich mit **Emil Geisel**.) (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 53; C. **1905**. I. 496.) Die Vff. beschreiben die Darst., sowie die durch viele exakte Verss. ermittelten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Siliciumchloroforms; bei sämtlichen Rkk. widmeten sie besondere Aufmerksamkeit dem Verhalten des H. — Alle Methoden zur Darst. von $SiHCl_3$ liefern bei höherer Temperatur ausschliefslich $SiCl_4$; die Substitution eines Cl-Atoms in diesem durch H ist weder bei Anwendung der Hydrüre des Na und Ca, noch von HJ, von Cu und H_2S oder Zn und HCl geglückt. Die beste Darstellungsweise ist die von COMBES (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 531; C. **96**. I. 803), welcher käufliches, 25%ig. Kupfersilicid benutzt; die Vff. geben eine bequeme Ausführung des Verf. an. — Das $SiHCl_3$ hat F. —134°, Kp_{758}. 33°, D^{15}. 1,3438, Molekularvolumen V_m bei 15° = 101,03 (D^{15}. von $SiCl_4$ berechnet zu 1,4933), Molekularvolumen von *Siliciumtetrachlorid* V_m bei 15° = 113,98; aus beiden Resultaten ergibt sich das *Atomvolumen von Silicium* zu 58,33, resp. 61,18. $SiHCl_3$ läfst sich mit CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, Bzl., $SiCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ u. $AsCl_3$ in jedem Verhältnis mischen; *Paraffin* löst sich darin zl. und scheidet sich beim Abkühlen teilweise wieder ab (das gleiche Verhalten zeigt es gegen Siliciumtetrachlorid).

Im Glasrohr zersetzt sich $SiHCl_3$ bei 800°, im Platinrohr bei noch höherer Temperatur, entsprechend der umkehrbaren Gleichung:

$$4SiHCl_3 \rightleftharpoons Si + 3SiCl_4 + 2H_2;$$

mit Na_2Hg, Hg, Ag, Cu, Sn, S und $AlCl_3$ reagiert es nicht; es erleidet nur geringe Umsetzung zu $SiCl_4$ und H. Mit rotem P bilden sich wenig höher sd. Si-Verbb. u. etwas Phosphorwasserstoff. Allen untersuchten Oxyden gegenüber zeigt es starkes Reduktionsvermögen, an dem auch das (aus $SiHCl_3$ und W. gebildete) Silicoameisensäureanhydrid teilnimmt. Mit Chromtrioxyd bei 160° bilden sich Chromoxyd, Kieselsäure und Chromylchlorid (I.), mit Schwefeltrioxyd bei 160° Sulfurylchlorid, Kieselsäure, schweflige Säure, Chlorsulfosäure, Siliciumoxydchlorid (etwa nach Gleichung II.), mit schwefliger Säure blieb die Hauptm. unverändert, ein Teil setzte sich nach Gleichung III. um in S, Siliciumtetrachlorid u. HCl; setzt man wenig $SiHCl_3$ zu wss. H_2SO_3, so scheidet sich alsbald S aus. — Trockne arsenige Säure wird durch $SiHCl_3$ beim Anfeuchten mittels NaOH oder auch in neutraler Lsg. reduziert zu schwarzem, metallischem Arsen (IV.), desgleichen antimonige Säure zu Sb. Die Reduktion dieser Körper, sowie auch die von FEHLINGscher Lsg., von Ammoniummolybdat, $HgCl_2$, Quecksilbercyanid, Ferricyankalium u. alkal. Wismutoxydlsg. (nicht aber von Arseniaten, Chromaten u. Plumbiten) erfolgt durch Silicoameisensäure (Anwendung als *Reaktion auf Silicoameisensäure*). Mit Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid erfolgt katalytische Zers. der $SiHCl_3$ unter B. von W.

$$\text{I. } 3SiHCl_3 + 5CrO_3 = Cr_2O_3 + 3SiO_2 + 3CrO_2Cl_2 + 3HCl.$$
$$\text{II. } 2SiHCl_3 + 4SO_3 = SO_2Cl_2 + HCl + SiO_2 + 2SO_2 + SiOCl_2 + HSO_3Cl.$$
$$\text{III. } 2SiHCl_3 + SO_2 = S + SiO_2 + SiCl_4 + 2HCl.$$
$$\text{IV. } (Sb)As_2O_3 + 18NaOH + 3HOH + 6SiHCl_3 = 18NaCl + 6Si(OH)_4 + As_2(Sb).$$

Siliciumchloroform und Ammoniak (Siliciumstickstoffhydrür), gemeinschaftlich mit **E. Geisel**. NH_3 und $SiHCl_3$ wirken in unverd. Zustand sehr heftig, sogar unter Feuererscheinung aufeinander; mit $SiHCl_3$-Dämpfen beladener

H reagiert mit NH_3 bei —15 bis 20° unter B. eines reduzierenden Rohprod. der Zus. N : SiH + $3NH_4Cl$ + $0,2NH_3$, das sich leicht zersetzt in SiNH + NH_3 = $Si(NH)_2$ + H_2. Aus dem Rohprod. liefs sich durch Sublimation bei 300° (Druck 40 mm) ein unzersetztes *Siliciumstickstoffhydrür* mitsublimieren, SiNH, ein weifses, ätzend schmeckendes Pulver, das durch H_2O und NaOH unter H-Entw. zers. wird und die reduzierenden Eigenschaften des Silicoameisensäureanhydrids zeigt u. sich mit trockner HCl rückwärts zers. in $SiHCl_3$ u. NH_4Cl. Dies Siliciumstickstoffhydrür ist damit als Derivat des vierwertigen Si charakterisiert; ein Übergang des vierwertigen Si im $SiHCl_3$ und dessen Derivaten in dreiwertiges unter Abspaltung von H und B. von z. B. Siliciumchlorid liefs sich nirgends beobachten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2222—43. 17/6. [2/6.] Berlin, I. Chem. Inst., und Danzig, Techn. Hochschule.) BLOCH.

Camillo Brückner, *Über die Reduktion von Sulfaten.* Vf. brachte in ein trockenes Reagensrohr 0,2—0,3 g eines getrockneten Gemisches von einem Molekül eines Sulfats mit einem Atom Magnesiumpulver, vertrieb die Luft durch einen Strom eines indifferenten Gases (N) und erhitzte vorsichtig bis zur Rk., die unter Lichtentw. erfolgt; ein gröfseres Verhältnis von Mg zum Sulfat ändert die Rk. nur in Bezug auf ihre Heftigkeit. — Aus Alkalisulfaten entstehen bei dieser Rk. Polysulfide, Thiosulfat und nur S, auch dann, wenn die Reduktion bei Luftzutritt stattgefunden hatte; bei Erdalkalisulfaten, Magnesium-, Zink-, Aluminium- und Nickelsulfat sind SO_2, S, MgO und Thioschwefelsäure, bei Kupfersulfat niedere Oxydationsstufen des Cu, metallisches Cu, Sulfid, Thiosulfat, S u. SO_2, bei Mangan- u. Eisensulfat höhere Oxydationsstufen des Mn und Fe, SO_2, Sulfid, Thiosulfat u. S nachzuweisen. Streichen Dämpfe von *Schwefelsäureanhydrid* über glühendes Magnesiumpulver, so bilden sich SO_2, Magnesiumoxyd u. -sulfid. Eine Einw. des Mg auf Alkali- u. Erdalkalisulfate, auf $CuSO_4$, $NiSO_4$ und $FeSO_4$ findet auch schon beim Zusammenreiben unter Knistern und Funkenbildung statt.

Die Reduktion der Sulfate führt also nicht so glatt zum Sulfid, wie die Literatur — Vf. führt diese an — glauben macht. Ein prinzipieller Unterschied besteht in dem Verhalten der Alkalisulfate, mit denen kein SO_2 gebildet wird, zu dem der übrigen Metallsulfate, die bei Einw. von Mg ausnahmslos SO_2 entwickeln. Entsprechend verhalten sich die Sulfite beim Erhitzen; aus Alkalisulfiten entsteht Sulfid und Sulfat, aus anderen, z. B. Zinksulfit, entstehen SO_2, ZnO, ZnS, $ZnSO_4$. Anwesendes Mg reduziert gebildetes SO_2 unter B. von MgO, MgS u. Schwefel, und letzterer verwandelt vorübergehend entstandenes Sulfit in Thiosulfat, wie z. B. bei den Thiosulfaten. Die B. des Thiosulfats erfolgt nicht durch Oxydation von Sulfid, sondern durch Wechselwrkg. von MgO, S u. SO_2. Beweis dafür ist, dafs, wenn man über ein erhitztes Gemisch von MgO und S SO_2 leitet, im Endprod. Thioschwefelsäure nachweisbar ist. Die Thiosulfate zerfallen beim Erhitzen in Polysulfide und Sulfate, und so läfst sich das Auftreten von Polysulfiden bei Reduktion der Alkalisulfate erklären. — Von Einflufs bei der Rk. sind auch spezielle Eigenschaften der Metallsulfate; so gehen $FeSO_4$ u. $MnSO_4$ auf Kosten des O der Schwefelsäure aus der Oxydul- in die Oxydform über, weiter die Temperatur: Nickelsulfat gibt beim Zusammenreiben mit Mg glatt Nickelsulfid und MgO, beim Erhitzen jedoch Nickelsulfid, SO_2, S etc. — Der Vers. mit SO_3 u. das Verhalten der Sulfite bei höherer Temperatur legt die Vermutung nahe, dafs bei den Sulfatreduktionen intermediär Sulfite gebildet werden, auf deren Zersetzlichkeit die SO_2-Entw. zurückzuführen ist. (Monatshefte f. Chemie **26**. 675—82. 8/6. [6/4.*] Czernowitz. Univ.-Lab. von RICH. PRIBRAM.) BLOCH.

Ignaz Herold, *Kaustifikation des Kaliumsulfats.* Zweck der Arbeit ist die

Unters. des Gleichgewichtes zwischen K_2SO_4 und $Ca(OH)_2$. In verd. Sulfatlsgg. ist die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. gegeben durch das Verhältnis der Löslichkeitsprodd. von $CaSO_4$ und $Ca(OH)_2$. In konz. Sulfatlsgg. dagegen tritt als Bodenkörper *Syngenit*, $K_2Ca(SO_4)_2H_2O$, auf. Der Vergleich der nach VAN'T HOFF berechneten Löslichkeiten der verschiedenen $CaSO_4$-Modifikationen mit den entsprechenden Werten von $Ca(OH)_2$, die man durch Extrapolation der Zahlen von D'ANSELME (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 936; C. **1903**. II. 1050) erhielt, zeigt, dafs bei der Temperatur von 200° die Löslichkeit des Sulfats geringer wird als die des Hydroxyds. Dementsprechend mufste es nützlich sein, bei möglichst hoher Temperatur zu kaustifizieren. Eigene Verss. ergaben jedoch, dafs die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ bei hoher Temperatur geringer ist als erwartet wurde, wie folgende Tabelle zeigt:

	g CaO im Liter	
	gefunden	berechnet
120°	0,303	0,538
150°	0,169	0,458
190°	0,084	0,398

Die Verss. wurden in einer verschlossenen Stahlbombe ausgeführt. Da aber diese Abweichungen möglicherweise auf eine Verringerung des Dissociationsgrades zurückzuführen sind, wurde der Vers. der Kaustifikation gemacht, und zwar bei Temperaturen zwischen 0 und 190°. — Die Gleichgewichtskurven (Konz. SO_4 = Abszisse, OH = Ordinate) bei 0, 20 und 70° zeigen Knickpunkte, die dem Auftreten des Doppelsalzes entsprechen. Die nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Konstanten ändern sich jedoch mit der Konzentration, wahrscheinlich, weil die Dissociationsgrade nur mangelhaft bekannt sind. Besonders grofse Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung zeigen sich oberhalb 100°; die Ausbeute ist zu Gunsten des Hydroxyds in der Lsg. verschoben. Vermutlich verhält sich $Ca(OH)_2$ bei hoher Temperatur als einwertige Base. Die Gleichgewichtskonstante hat bei etwa 70° ein Minimum. Die Wärmetönung der Rk. $Ca(OH)_2 + SO_4'' = CaSO_4 + 2\,OH'$ geht dann durch Null u. wird bei höherer Temperatur negativ, die günstigsten Bedingungen für eine technische Verwertung der Kaustifikaton der K_2SO_4 sind bei 0° erfüllt. Die Konzentration der Lsgg. würde zweckmäfsig durch Ausfrieren erfolgen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 417—30. 7/7. Anorg. Lab. Techn. Hochschule. München.)

SACKUR.

Rudolf Wegscheider und **Heinrich Walter**, *Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen.* Bei der Berechnung von Verss. über das Gleichgewicht bei der Kaustizierung der Soda und die Existenzbedingungen der Natriumcalciumcarbonate vermifsten die Vff. in der Literatur Angaben über die D.D. gemischter Soda- und Ätznatronlsgg. Die Genauigkeit der D.D. konz. Soda- und Ätznatronlsgg. bei höherer Temperatur war auch nicht bekannt.

H. Walter hat pyknometrisch D.-Beststs. gemacht. Das Fläschchen, dessen Stöpsel mit einer Kapillare versehen war, fafste bei 15° 32,967 ccm u. wurde nach der Füllung im Thermostaten (auf $\pm$0,3° konstant) 10 Min. erwärmt. Die Verdunstung bewirkte keinen erheblichen Fehler bei der Wägung. Die D.D. sind Mittelwerte von zwei Beststs. und bei 60° wahrscheinlich bis auf einige Einheiten der vierten Dezimale sicher; bei 80° ist die dritte Dezimale noch sicher. Die D.D. wurden auf den leeren Raum und auf W. von 4° reduziert, der Gehalt der Lsgg. titrimetrisch mit $^1/_2$-n. HCl und Methylorange (Fehler 0,2%), in gemischten Lsgg. nach der Methode von WINKLER bestimmt und berechnet nach Prozentgehalt, Grammäquivalent und Gramm Na_2CO_3, resp. NaOH für 100 g W.

Sodalsgg.: D^{60}_4. 1,2971 (28,74%), 1,2546 (25,20%), 1,2191 (22,25%), 1,1746

(18,23%), 1,1277 (14,06%). D^{80}_{4}. 1,2807 (28,59%), 1,1607 (18,26%). Die Formeln von BREMER können auch nicht zur annähernden Berechnung konz. Lsgg. verwandt werden.

Natronlauge und gemischte Lsgg. (die erste Zahl in der Klammer gibt % Na_2CO_3, die zweite % NaOH): D^{60}_{4}. 1,2312 (0,61; 22,57), 1,2026 (0,48; 20,04), 1,1692 (0,35; 17,04), 1,1374 (0,38; 14,16), 1,1020 (0,36; 10,92). D^{90}_{4}. 1,2207 (0,55; 22,81), 1,1232 (0,42; 14,01). — D^{60}_{4}. 1,2621 (15,38; 10,63), 1,2302 (13,79; 9,52), 1,1952 (12,10; 8,29), 1,1594 (9,965; 6,86), 1,1521 (9,47; 6,70), 1,1158 (7,69; 5,22). D^{80}_{4}. 1,2510 (15,26; 11,14), 1,1417 (9,48; 6,93).

Aufserdem wurden Dichtebeststs. an gemischten Lsgg. durch Wägung der aus einer kalibrierten Pipette auslaufenden Mengen gemacht: $D^{11,5}_{4}$. 1,196 (3,845; 14,10), 1,182 (3,171; 13,63), 1,164 (2,204; 12,51), 1,136 (1,642; 10,17), 1,186 (0,2686; 16,64). Von diesen Lsgg. wurde die Ausdehnung mit der Pipette von MEYERHOFFER-SAUNDERS bestimmt und daraus der Reihe nach berechnet für D^{80}_{4}. 1,157, 1,142, 1,126, 1,097.

Aus diesem Zahlenmaterial berechnet **R. Wegscheider** eine Reihe von Interpolationsformeln (N = Grammäquivalente im Liter, P = Prozentgehalt, t = Temperatur, d^t_w = D. des reinen W. bei t^0). Für Sodalsgg. gelten:

$$\text{I.}\quad D^{60}_{4}. = 0{,}9835 + 0{,}050\,82\ N_{60} - 0{,}000\,8915\ N_{60}^2$$
$$\text{II.}\quad D^{60}_{4}. = 0{,}9835 + 0{,}009\,657\ P + 0{,}000\,043\,50\ P^2$$
$$\text{III.}\quad D^{80}_{4}. = 0{,}9719 + 0{,}050\,70\ N_{80} + 0{,}000\,8617\ N_{80}^2$$
$$\text{IV.}\quad D^{80}_{4}. = 0{,}9719 + 0{,}009\,523\ P + 0{,}000\,044\,70\ P^2.$$

I. und II. geben die D.D. 14—29%ig. Lsgg. ungefähr auf ±0,0005, III. und IV. die D.D. 18—29%ig. Lsgg. auf ±0,001 richtig.

Aus diesen Formeln und den Zahlen anderer Autoren werden weiter berechnet für beliebige Temperaturen:

$$\text{V.}\quad D^t_4. = d^t_w + (0{,}051\,32 - 0{,}000\,001\,75\ t)\ N_t - (0{,}000\,985 - 0{,}000\,000\,63\ t)\ N_t^2$$
$$\text{VI.}\quad D^t_4. = d^t_w + (0{,}010\,087 - 0{,}000\,006\,84\ t)\ P + (0{,}000\,040\,035 + 0{,}000\,000\,0577\ t)\ P^2$$
$$\text{VII.}\quad D^t_4. = d^t_w + (0{,}055\,34 - 0{,}000\,1273\ t + 0{,}000\,000\,867\ t^2) N_t - (0{,}001\,2244 - 0{,}000\,008\,59\ t + 0{,}000\,000\,0507\ t^2)\ N_t^2$$
$$\text{VIII.}\quad D^t_4. = d^t_w + (0{,}011\,1726 - 0{,}000\,039\,18\ t + 0{,}000\,000\,232\ t^2)\ P + (0{,}000\,016\,956 + 0{,}000\,000\,7292\ t - 0{,}000\,000\,004\,78\ t^2)\ P^2.$$

Diese Formeln werden an einer grofsen Zahl von der Literatur entnommenen D.D. geprüft, wobei sich gleichzeitig ergibt, dafs die in LUNGEs Taschenbuch für Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation (Berlin, SPRINGER, 1900. 3. Auflage, S. 218—221) aufgenommenen D.D. bei höheren Temperaturen fast durchweg höher sind, als die Angaben zweier anderer unabhängiger Beobachter.

Formel V. und VI. geben bei niedrigen Temperaturen zu niedrige Werte, besonders bei konz. Lsgg. Bei VII. überschreiten die Abweichungen nicht 0,002; bei VIII. sind die Abweichungen nur bei niedrigen Temperaturen gröfser (0,003 bis 0,004); VII. und VIII. gelten sicher bis zur Normalität 8.

Für Natronlauge wurden aus den Beststs. von WALTER (nach Anbringung einer Korrektur wegen des Carbonatgehalts) die Formeln berechnet:

$$\text{IX.}\quad D^{60}_{4}. = 0{,}9833 + 0{,}040\,99\ N_{60} - 0{,}000\,8730\ N_{60}^2$$
$$\text{X.}\quad D^{60}_{4}. = 0{,}9833 + 0{,}010\,464\ P + 0{,}000\,010\,50\ P^2$$
$$\text{XI.}\quad D^{80}_{4}. = 0{,}9719 + 0{,}040\,72\ N_{80} - 0{,}000\,810\ N_{80}^2$$
$$\text{XII.}\quad D^{80}_{4}. = 0{,}9719 + 0{,}010\,248\ P - 0{,}000\,017\,28\ P^2.$$

Aus diesen Formeln und den Beststs. anderer Beobachter werden für beliebige Temperaturen folgende abgeleitet (bis zur Normalität 8 gültig):

$$\text{XIII.}\quad D^{t}_{4^\circ} = d^{t}_{w} + 0{,}044\,05 - 0{,}000\,0791\,t + 0{,}000\,000\,469\,t^2)\,N_t - (0{,}001\,081 - 0{,}000\,003\,70\,t + 0{,}000\,000\,0039\,t^2)\,N_t^2$$

$$\text{XIV.}\quad D^{t}_{4^\circ} = d^{t}_{w} + (0{,}011\,6027 - 0{,}000\,025\,111\,t + 0{,}000\,000\,102\,22\,t^2)\,P + (0{,}000\,006\,746 - 0{,}000\,000\,144\,74\,t + 0{,}000\,000\,003\,4553\,t^2)\,P^2.$$

Zur Prüfung dieser Formeln reicht das vorhandene Material nicht aus. IX. ist jedenfalls unzulässig für erheblich konz. Lsgg., da die Formel für $N = 23{,}5$ ein Dichtemaximum gibt.

Die D.D. gemischter Lsgg. von Soda u. NaOH lassen sich annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Durch Anbringung einer kleinen Korrektur werden schliefslich Formeln erhalten, welche alle Beobachtungen an reinen und gemischten NaOH- und Na_2CO_3-Lsgg. bis zur Normalität 8 zwischen 10 und 80° mit einem Fehler von einigen Einheiten der dritten Dezimale darstellen. (Monatshefte f. Chemie **26**. 685—725. 8/6. [30/3.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

E. Baud, *Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenoxychlorid.* Wasserfreies $AlCl_3$ löst sich in verflüssigtem $COCl_2$ auf; bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine farblose Fl. von der Zus. $Al_2Cl_6 \cdot 5\,COCl_2$, die bei —2° erstarrt und bei 30° in $2\,COCl_2$ und eine zweite fl. Verb., $Al_2Cl_6 \cdot 3\,COCl_2$, vom E. +9°, zerfällt. Letztere spaltet bei 55° wiederum $COCl_2$ ab und liefert dabei die Verb. $2\,Al_2Cl_6 \cdot COCl_2$, seidenglänzende Nadeln, die sich erst bei 150° zers. Diese 3 Verbb. sind in W. unter Zers. l. — Die beiden letzteren Verbb. bilden sich auch bei der Dest. von $AlCl_3$ in einem trockenen $COCl_2$-Strom; in den kälteren Teilen des App. scheidet sich die fl. Verb. $Al_2Cl_6 \cdot 3\,COCl_2$, in den wärmeren die kristallinische Verb. $2\,Al_2Cl_6 \cdot COCl_2$ ab. — CO verbindet sich direkt nicht mit $AlCl_3$. Leitet man dagegen ein Gemisch von CO und $AlCl_3$-Dämpfen durch eine rotglühende Röhre, so tritt teilweise Reduktion unter B. von Kohlenstoff, Tonerde und Chlor ein. Letzteres verbindet sich mit dem überschüssigen CO zu $COCl_2$, welches dann mit dem $AlCl_3$ unter geringer B. von $Al_2Cl_6 \cdot 3\,COCl_2$ und $2\,Al_2Cl_6 \cdot COCl_2$ reagiert. Die beiden letztgenannten Verbb. sind auch im *käuflichen Aluminiumchlorid* enthalten und können aus demselben nur durch fraktionierte Sublimation im N- oder H-Strom entfernt werden. Die Kohlenoxychloridverbb. kondensieren sich zuerst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1688—89. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Hydrolyse der stark konzentrierten Ferrisulfatlösungen.* (Forts. von S. 296.) Zur Spaltung der konz. Ferrisulfatlsg. in H_2SO_4 und basisches Sulfat, $6(Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3) \cdot Fe_2O_3 + aq$, bedarf es des Zusatzes von Aceton nicht. Läfst man die Ferrisulfatlsg. in einer verschlossenen Flasche ruhig stehen, so beginnt sie nach 10 Tagen das erwähnte basische Sulfat abzuscheiden; nach 2 Monaten sind 43 % des Fe in basisches Sulfat übergegangen, während der Rest sich als saures Sulfat in Lsg. befindet. Durch Impfen der konz. Ferrisulfatlsg. mit fertig gebildetem, basischem Sulfat wird die Abscheidung des letzteren wesentlich beschleunigt, vor allem, wenn die M. von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Auch die Konzentration der Ferrisulfatlsg. beeinflufst die Abscheidung des basischen Sulfats, insofern, als sich der Nd. in konzentrierteren Lsgg. rascher und reichlicher bildet, als in weniger gesättigten Lsgg. Verdünntere Lsgg. liefern den Nd. dagegen von einem bestimmten Konzentrationsgrade ab überhaupt nicht mehr. Die günstigste Temperatur ist 20°; durch Abkühlen wird das Erscheinen des Nd. verzögert. — Diese Vorgänge lassen sich durch eine einfache Hydrolyse allein nicht erklären, vielmehr ist anzunehmen, dafs sich gleichzeitig eine molekulare Umlagerung vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1685—87. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. Giesel, *„Thoraktivität" des Monazits.* Das Th scheint nicht der Erzeuger

der nach ihm benannten Emanation zu sein, auch das Handelsthor scheint seine Aktivität einer Spur einer weit aktiveren Substanz zu verdanken. Eine künstliche $BaSO_4$-Fällung aus vom Th befreiten Monazit-Cer-Laugen war doppelt so aktiv, wie Thoroxalat, und die Abklingungskonstante der Induktion war mit der des Th identisch. Nach dem Überführen in das Chlorid wurden die Erden mit NH_4OH vom Ba getrennt. Ein wenig zurückbleibendes Sulfat war am aktivsten, doch blieben die Trennungen beim weiteren Fraktionieren alle etwa gleich stark (ca. zehnmal so stark wie Thoriumhydroxyd). Die Abklingungskonstante der Präparate ist gleich der des Th. Die Radioaktivität der Emanation verschwindet in einer Stunde fast ganz. Die „Thoraktivität" des Monazitsandes ist also nicht dem Th zuzuschreiben und kann sogar in Th-freien Präparaten über den normalen Th-Wert steigen.

Bei der Best. der Aktivität im ELSTER-GEITELschen App. mufs man bei den Präparaten nicht nur auf den Zustand der Reife achten, sondern auch auf ihren chemischen Zustand, von dem die Emanationsfähigkeit stark abhängt. Thoroxyd, aus dem Oxalat durch Glühen gewonnen, zerstreut 15-mal so stark als das Oxalat, Thoroxyd, aus dem Oxalat durch KOH gefällt, sofort 50-mal so stark wie die Muttersubstanz.

Nachtrag. (Zu Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 777; C. **1905**. I. 858.) Durch wiederholte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate kann man das La aus emaniumhaltigen Ce-Erden inaktiv (d. h. emaniumfrei) erhalten. Emanium X kann durch künstliche $BaSO_4$-Fällung aus neutraler, Th-freier Chloridlsg. der Edelerden vollständig ausgefällt werden, so dafs nach Fällung dieser EX weder in den Hydroxyden, noch im Filtrat mehr nachzuweisen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2334 bis 2336. 8/7. [28/6.].) W. A. ROTH-Berlin.

T. Godlewski, *Radioaktive Eigenschaften des Uraniums.* CROOKES hatte zuerst vom Uranium einen stark aktiven Körper, UX, abgetrennt, dessen Aktivität nach späteren Beobachtern in 22 Tagen auf den halben Wert sinkt. MEYER und SCHWEIDLER fanden, dafs das UX, welches man durch Ausschütteln einer Urannitratlsg. mit Ä. und Eindampfen der wss. Lsg. erhält, schon in zwei Tagen die Hälfte der Aktivität verliert. Vf. wiederholt diese Verss. und dampft die Lsg. nicht nur bis zur Trockne ein, sondern verjagt auch das Kristallwasser u. erhält den normalen Abfall von 22 Tagen. Läfst man dagegen das Nitrat aus der Mutterlauge auskristallisieren, so sinkt die β-Aktivität in zwei Tagen sehr rasch u. nimmt dann langsam zu. Da das Anwachsen demselben Gesetz folgt, wie bei dem aus der Ä.-Fraktion erhaltenen Nitrat, so müssen auch diese Kristalle frei von UX sein. Auch durch fraktionierte Kristallisation von reinem Urannitrat können ziemlich UX-freie Kristalle erhalten u. dieses in den Mutterlaugen angereichert werden. Die Zeit, nach welcher die β-Aktivität der Kristalle ein Minimum erreicht, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die α-Aktivität bleibt während dieser Zeit konstant, daher kann keine Veränderung des Absorptionsvermögens diese Abnahme der β-Aktivität hervorrufen. Wurde die heifse Mutterlauge unter das Elektroskop gesetzt, so stieg bei Beginn der Kristallisation die Aktivität schnell an u. erreichte ein Maximum, wenn diese beendet war. Durch wiederholte Kristallisation u. Aufnahme mit W. konnte die Aktivität bis zu einem Maximum gesteigert werden. Nach drei Tagen war sie auf etwa ein Drittel gesunken und blieb dann mehrere Wochen konstant. Da die β-Aktivität nur vom UX ausgeht u. daher viel leichter lösl. ist, so mufs bei Ggw. von Kristallen und W. der ganze UX-Gehalt sich im W. ansammeln, d. h. an der Oberfläche. Nach dem vollständigen Erstarren findet wieder eine langsame Rückdiffusion des UX statt. Dreht man eine gerade erstarrte Platte um, so wird ihre Aktivität bedeutend geringer, nimmt aber mit der Zeit in-

folge der Diffusion des UX zu. Das UX scheint in den Kristallen in fester Lsg. vorhanden zu sein. Infolge seiner äufserst geringen Konzentration kann aber sein osmotischer Druck nicht die Ursache der relativ raschen Diffusion sein, vielmehr scheint eine spezifische Anziehungskraft zwischen dem Uran u. seinem Spaltungsprod. zu bestehen; ähnlich verhalten sich auch Ra, Th und ihre Emanationen. (Philos. Mag. [6] **10**. 45—60. Juli. [3/4.] Mc Gill Univ. Phys. Lab. Montreal.) Sackur.

A. Voller, *Eigenschaften geringer Radiummengen.* Erwiderung gegen Eve (Physikalische Ztschr. **6**. 267; C. **1905**. I. 1551), der die Strahlungsintensität von $RaBr_2$ von der Menge, der Art der Verteilung etc. unabhängig findet, aber eine andere Versuchsanordnung benutzt hat als der Vf. (verschlossene Flaschen statt freier Luft). Vf. wiederholt seine Verss. mit einer wenig veränderten, empfindlicheren Anordnung u. findet wieder die Strahlungsintensität der Menge nicht proportional: wird die Ra-Menge auf ein Millionstel reduziert, so sinkt der dadurch hervorgerufene Potentialabfall unter gleichen Verhältnissen nur auf den dreihundertsten Teil. Dieselbe Ra-Menge bewirkt, auf die zehnfache Fläche verteilt, also in zehnfach dünnerer Schicht, nicht den gleichen, sondern einen vier- bis fünfmal so grofsen Spannungsabfall. Die Versuchsbedingungen des Vfs. und Eves sind nicht vergleichbar. Bei Eve häuft sich die Ra-Emanation auf der inneren Flaschenwand derartig an, dafs er zu hohe Werte erhält. Vielleicht wird der Zerfall des $RaBr_2$ verringert, wenn die Luft mit den Prodd. der Zers. gesättigt ist; man gelangt dann zu einer stationären Intensität der Radioaktivität innerhalb eines geschlossenen Raumes: der Zerfall des $RaBr_2$ kann nur in dem Mafse fortschreiten, als sich die Emanation zers. oder aus dem geschlossenen Raum entfernt. Rutherfords Annahme (Physikalische Ztschr. **6**. 711; C. **1905**. I. 1551), dafs sich das feste $RaBr_2$ von der Platte verflüchtigt oder sonstwie entfernt, ist wenig wahrscheinlich, da man eine aktive Platte überhaupt kaum entaktivieren kann. Allerdings kann aus den Verss. des Vfs. auf eine Abnahme der „Lebensdauer" des Ra nicht mit Sicherheit geschlossen werden. Vf. beharrt bei seiner Meinung, dafs sich die äufserste Oberflächenschicht eines Ra-Präparats rascher zersetzt als die tiefer liegenden. (Physikalische Ztschr. **6**. 409—11. 1/7. [20/5.] Physikal. Staatslab. Hamburg.) W. A. Roth-Berlin.

J. Hartmann, *Bestimmung der Wellenlängen im Spektrum des Gieselschen Emaniums.* (cf. Physikalische Ztschr **5**. 570; C. **1904**. II. 1096.) Vf. macht neue Aufnahmen mit demselben Präparat, aber besseren App. (Expositionsdauer bei dem App. mit Glasprismen bis zu 8 Tagen, bei dem App. mit Quarzprismen bis zu 2 Tagen). Das Spektrum besteht aus zwei Banden (Intensitätsmaximum des starken Bandes 356,0 $\mu\mu$, des schwachen Bandes 434,0 $\mu\mu$), zwei sehr matten, feinen Linien bei 413,7 $\mu\mu$ u. 474,3 $\mu\mu$, der schon früher gefundenen Hauptlinie, deren Maximum bei 488,5 $\mu\mu$ liegt, einer undeutlichen Doppellinie (527,2 und 530,6 $\mu\mu$?) u. zwei sehr schwachen Linien bei 570,4 und 583,8 $\mu\mu$. — Ein von der Substanz mechanisch festgehaltenes Gas könnte durch die Strahlung der Emanation zum Leuchten erregt werden oder eine spurenweise in fester Lsg. festgehaltene, feste Substanz, wie es Giesel durch Hinzufügung von wenig Didym zu Lanthanchlorid hervorgerufen hat. Ob das vom Vf. bestimmte Spektrum mit dem Didymspektrum identisch ist, müssen weitere Verss. zeigen. Es ist beachtenswert, dafs ein bei niedriger Temperatur ohne äufsere Energiezufuhr leuchtender, fester Körper ein Spektrum mit scharfen Linien und einem Intensitätsmaximum im Ultraviolett besitzt. (Physikalische Ztschr. **6**. 401—2. 1/7. [23/5.] Astrophys. Obs. Potsdam.) W. A. Roth-Berlin.

A. Schmidt, *Radioaktivität einiger Süfswasserquellen im Taunus. II.* (cf. Physikalische Ztschr. **6**. 34; C. **1905**. I. 492.) Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen

entspricht der höheren Versuchstemperatur die niedrigere Aktivität; in der Wärme bilden sich leichter Luft- und Dampfblasen, die Aktivität entführen. Da die Quellen je nach Zeit und Temperatur verschiedene Werte für die Aktivität geben, müfste man die Monats- und Jahresmittel festzustellen suchen. Aus der Abfallzeit der Aktivität eines Quellwassers („Eiserne Hand") (Abfall auf die Hälfte in 3,7 Tagen) folgt, dafs Ra die Quelle der Aktivität ist, während ein anderes W. (Marienbrunnen im Nerothal) einen weit langsameren Abfall zeigt, also ein anderes aktives Element zu enthalten scheint. Einige Eisensäuerlinge des westlichen Taunus, die stark Gas entwickeln, sind wenig aktiv. Eine Therme bei Wiesbaden („Kurtz") ist stark aktiv und scheint aufser Ra noch ein aktives Element zu enthalten; das Salz der Quelle ist schwach, der Sinter relativ stark aktiv. Eine Lsg. des Salzes nimmt an Aktivität zu; ihre Aktivität kann durch Luft nicht entfernt werden. Das Quellwasser enthält also ein Salz des Ra, nicht nur seine Emanation. (Physikalische Ztschr. **6**. 402—6. 10/7. [April.] Wiesbaden.) W. A. ROTH-Berlin.

N. Puschin, *Schmelzpunktskoordinaten, Volumenänderungen und Kristallisationswärme von $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in ihrer Abhängigkeit vom Drucke.* Der Einflufs des Druckes auf die Schmelztemperatur des genannten Kristallhydrats wurde nach der Methode von TAMMANN (Kristallisieren und Schmelzen 1903) bestimmt und die erhaltenen Messungen in der Interpolationsformel:

$$t = 58{,}7^0 + 0{,}00813\,p - 0{,}000000\,p^2$$

zusammengefafst. Aus dieser letzteren folgt, dafs das Maximum der Schmelzkurve bei 91° und einem Drucke von 8000 kg liegen mufs, d. h. überschreitet man den Druck von 8000 kg, so fängt die Schmelztemperatur bei weiterer Drucksteigerung an zu fallen, also der Übergang aus dem fl. in den festen Zustand wird statt von einer Volumenverminderung von einer Volumenvergröfserung (wie bei W. und Bi bei Atmosphärendruck) begleitet. Diese Folgerungen aus der Diskussion der Interpolationsformel wurden durch besondere Messungen der Volumenänderungen beim Übergange aus dem fl. in den festen Zustand bei den Drucken von 305, 1223 und 1852 kg bestätigt gefunden.

Aufserdem hatte Vf. nach einem kalorimetrischen Verf., das eingehend später beschrieben wird, die latente Schmelzwärme (q_p) des genannten Kristallhydrats bei Atmosphärendruck zu 26,3 kal. bestimmt. Bekanntlich gilt für den Übergang aus dem festen in den fl. Zustand die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Beziehung: $\frac{dT}{d_p} = \frac{T_{Av}}{q_p}$. Ein Vergleich der für $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ experimentell gefundenen Werte von $\frac{dT}{d_p}$ mit den aus experimentellen Daten berechneten Werten von $\frac{T_{Av}}{q_p}$ zeigte, entsprechend den Forderungen der Theorie, eine genügende Übereinstimmung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 382—92. Göttingen. Univ. — Petersburg. Elektrotechn. Inst.) V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

T. Klobb, *Über einen zweiwertigen Phytosterinalkohol.* Das *Arnisterin*, $C_{28}H_{46}O_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 763; C. **1904**. I. 1224) enthält 2 Alkoholgruppen. Durch 3-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° entsteht ein *Diacetylderivat*, $C_{28}H_{44}(OCOCH_3)_2$, welches aus A. meistens in ziemlich grofsen Oktaedern vom F. 181—183° (MAQUENNEscher Block), ein anderes Mal in langen Prismen vom F. 100—101°, bisweilen auch in amorphen, undurchsichtigen Kugeln sich ab-

scheidet; $[\alpha]_D$ der Oktaeder = +74,2° (in 4%ig. Benzollsg.). Durch Kochen des Arnisterins mit Benzoylchlorid während einiger Minuten, Lösen der Reaktionsmasse in A., Eindampfen der Lsg. zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes in Chlf., Versetzen der Lsg. mit A. und Eintragen der sich abscheidenden, Kristallchlf. enthaltenden Blättchen in k. A. erhält man das *Dibenzoylderivat*, $C_{28}H_{44}(OCOC_6H_5)_2$, Kristallpulver, F. 223°, fast unl. in k. A. Aus Phenylisocyanat und Arnisterin in Ggw. von Bzl. entsteht endlich das *Phenylurethan*, $C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2$, Kristalle aus sd. Ä., F. gegen 200° unter Zers. — Die Beststt. des Mol.-Gew. stimmen auf die Formel C_{28} (oder C_{29}), aber nicht auf die Formel C_{14}. Vf. schlägt vor, das Arnisterin „*Arnidiol*" zu nennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1700—1. [26/6.*].)

DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die Esterifizierung einiger mehrwertiger Alkohole durch die Phosphorsäure und phosphorige Säure.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris, s. C. **1902**. I. 100; **1903**. I. 625. 695. 1296; II. 1053; **1904**. I. 257. 431. 786; II. 508.) Nachzutragen ist folgendes: I. Phosphorsäureester des Glykols. *Glykophosphorsäure*, $2O:P(OH)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2OH + H_2O$, farbloser Sirup, D^{13}. 1,55, erstarrt bei ca. —30° zu einer glasigen, pulverisierbaren M., die bei gewöhnlicher Temperatur wieder fl. wird; die wss. Lsg. ist in der Kälte beständig, zers. sich langsam in der Siedehitze. Das neutrale Ba- und Ca-Salz, $C_2H_5O_5PBa + H_2O$, bezw. $C_2H_5O_5PCa + H_2O$, fallen aus ihren wss. Lsgg. durch A. oder durch einfaches Erhitzen — sie sind in der Hitze weniger l., als in der Kälte — in mikrokristallinischer Form aus, werden aber beim Trocknen amorph; gegen 180° verlieren sie ihr Kristallw. Bei 18° lösen 100 Tle. W. 8,8 Tle. des Ba-, bezw. 1,01 g des Ca-Salzes, bei 100° 4,01 Tle. des Ba-, bezw. 0,465 Tle. des Ca-Salzes. Das korrespondierende saure Ba- und Ca-Salz liefs sich in reiner Form nicht isolieren. Neutrales Brucinsalz, $C_2H_7O_5P\cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 12H_2O$, Prismen, F. 181°, ll. in h. W., weniger in k. W., sll. in A., unl. in Ä. und Aceton, wird bei 100° wasserfrei und ist dann l. in Aceton. Saures Brucinsalz, $C_2H_7O_5P\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 + 3H_2O$, Nadeln durch Fällen der wss. Lsg. mit Aceton, F. 176°, in W. und A. bedeutend leichter l. als das neutrale Salz; wird bei 100° wasserfrei. Basisches Chininsalz, $C_2H_7O_5P\cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$, aus 2 Mol. Chinin und 1 Mol. Ester, gel. in 90%ig. A., wird in wasserfreier Form erhalten, wenn die Salzbildung in Ggw. von absol. A. erfolgt; das Salz $+ 4H_2O$, F. 123° nach vorherigem Erweichen, ist swl. in W. (100 g W. von 15° l. 0,148 g), ll. in absol. A., unl. in Ä. u. Aceton, das wasserfreie Salz ist l. in Aceton. Neutrales Chininsalz, $C_2H_7O_5P\cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O$, Nadeln durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä., F. 169° nach vorherigem Erweichen, leichter l. in A., als das basische Salz, wl. in W. (100 g W. von 15° l. 0,408 g), unl. in Ä. und Aceton, wasserfrei l. in Aceton, verliert 1 Mol. W. bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite Mol. bei 100°.

II. Phosphorsäureester des Glycerins. *Glycerophosphorsäure*, $2O:P(OH)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH + H_2O$, farbloser Sirup, D^{14}. 1,59, wird bei —20° glasig und pulverisierbar, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder fl.; zers. sich beim Erhitzen teilweise in Phosphorsäure und Diester. Neutrales Brucinsalz, $C_3H_9O_6P\cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 9H_2O$, Nadeln aus W., F. 181° nach vorherigem Erweichen, ll. in h., weniger in k. W., sll. in A., unl. in Ä. und Aceton; wird bei 100° wasserfrei. Saures Brucinsalz, $C_3H_9O_6P\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 + 3H_2O$, Nadeln durch Fällen der wss. Lsg. mit Aceton, F. 176°, in W. und A. bedeutend leichter l., als das neutrale Salz; wird bei 100° wasserfrei.

III. Einw. der H_3PO_4 auf Erythrit. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phosphorsäure und Erythrit unter n. oder reduziertem Druck geht zuerst der Erythrit unter Wasserverlust in *Erythran*, $\overline{CH_2\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot O}$, über, welch'

letzteres dann langsam einen Mono- und Diester liefert. Im Vakuum der Hg-Luftpumpe läfst sich die Phosphorsäure leicht vollständig in den Erythrandiester überführen; zweckmäfsig ist es, die Temperatur von 110° nicht zu überschreiten. So leicht sich dieser Diester bildet, so leicht wird er auch durch W. zum Monoester verseift. Der *Erythranphosphorsäuremonoester*, $O:P(OH)_2\cdot O\cdot CH\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2 + H_2O$, wird durch Zers. des in W. swl. Pb-Salzes (1000 g W. l. 0,25 g) mittels H_2S als farbloser Sirup erhalten, der bei weiterer Konzentration im Vakuum über H_2SO_4 in den Diester übergeht. Dieser Monoester ist gegen W. weniger beständig als die korrespondierenden Ester des Glykols und Glycerins. Neutrales Ba-Salz, $C_4H_7O_6PBa + H_2O$, in frisch gefälltem Zustande mikrokristallinisch, in getrocknetem Zustande amorph; l. in W. bei 15° in jedem Verhältnis, bei 100° zu 13,4%; verliert bei 150—160° 1 Mol. W. Neutrales Ca-Salz, $C_4H_7O_6PCa + H_2O$, gleicht in der äufseren Form dem Ba-Salz, ist aber weniger l. als dieses; 100 g W. von 15° l. 0,26 g, 100 g Wasser von 100° 0,065 g. Neutrales Brucinsalz, $C_4H_9O_6P\cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 12H_2O$, Prismen aus W., F. 169°, ll. in A. und h. W., unl. in Ä. und Aceton, wird bei 100° wasserfrei u. ist dann l. in Aceton. Saures Brucinsalz, $C_4H_9O_6P\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4H_2O$, verwitternde Nadeln durch Fällen der wss. Lsg. mit Aceton, F. 166°, ll. in W. und A., unl. in Ä. u. Aceton; wird bei 100° wasserfrei. Basisches Chininsalz, $C_4H_9O_6P\cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$, weifse Nadeln, F. 138° nach vorherigem Erweichen, swl. in k. W.; 100 g W. l. bei 15° 0,112 g. Neutrales Chininsalz, $C_4H_7O_6P\cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$, kristallwasserhaltige, äufserst leicht verwitternde, weifse Nadeln, F. 191°; 100 g W. von 15° l. 0,458 g. Beide Chininsalze scheiden sich bei Verwendung von absol. A. in wasserfreier Form ab; sie sind in wasserhaltigem Zustande in Ä. und Aceton unl., in wasserfreiem Zustande in Aceton dagegen l. — *Erythranphosphorsäurediester*, $O:P(OH)<\begin{matrix}O\cdot CH\cdot CH_2\\ O\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}>O$, durch Erhitzen des Monoesters im Vakuum auf 50—60° in Ggw. eines wasserentziehenden Mittels, weifse Prismen, zers. sich bei 205°, ohne zu schm., l. in W. unter B. von Monoester, unl. in k. absol. A.

IV. Einw. der H_3PO_4 auf Mannit. Bei der Esterifizierung des Mannits durch H_3PO_4 entstehen ebenfalls keine Mannit-, sondern nur Mannidester. Der Diester ist in wss. Lsg. weit beständiger als der korrespondierende Erythrandiester; um seine Verseifung zum Monoester herbeizuführen, mufs die wss. Lsg. längere Zeit, und zwar um so länger, je älter sie ist, gekocht werden, wobei auch ein Teil des Monoesters zers. wird. Auf dem Wege über das Pb-Salz (1000 g W. l. 0,58 g) erhält man den *Mannidphosphorsäuremonoester*, $2O:P(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_9O_3 + H_2O$, in Form einer farblosen, allmählich gelb werdenden, gummiartigen M. Neutrales Ba-Salz, $C_6H_9O_7Ba + H_2O$, in frisch gefälltem Zustande mikrokristallinisch, in getrocknetem Zustande amorph, l. in W. von 15° in jedem Verhältnis, in W. von 100° zu 2,77%, wird bei 150° wasserfrei. Neutrales Ca-Salz, $C_6H_9O_7PCa + H_2O$, gleicht dem Ba-Salz; 100 g W. l. bei 15° 12,13 g, bei 100° 2,072 g. Neutrales Brucinsalz, $C_6H_{11}O_7P\cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 10H_2O$, durch Fällen der wss. Lsg. mit Aceton, Nadeln, F. 179°, ll. in W. und A., unl. in Ä. und Aceton; wird bei 100° wasserfrei. Basisches Chininsalz, $C_6H_{11}O_7P\cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O$, Nadeln, F. 136°, wl. in k. W. (100 g W. l. bei 15° 0,112 g), zl. in k. A., unl. in Ä. und Aceton; wird bei 100° wasserfrei. — Der *Mannidphosphorsäurediester*, $O:P(OH)<O_2>C_6H_8O_2$, liefs sich nicht isolieren.

V. Phosphorigsäureester des Glykols. Ca-Salz des Monoesters, $(C_2H_6O_4P)_2Ca$, amorphe, äufserst zerfliefsliche Masse.

VI. Einwirkung der H_3PO_3 auf Erythrit. *Erythranphosphorigsäurediester*, $O:PH<\begin{matrix}O\cdot CH\cdot CH_2\\ |\\ O\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}>O$, F. 127°.

VII. Einw. der H_3PO_3 auf Mannit. Ca-Salz des *Mannitphosphorigsäuremonoesters*, $C_6H_{14}O_{10}P_2Ca$, ist ein amorphes, sehr zerfliefsliches Pulver, dasjenige des *Mannidphosphorigsäuremonoesters*, $(C_6H_{10}O_6P)_2Ca$, in frisch gefälltem Zustande mikrokristallinisch, in getrocknetem Zustande amorph, ll. in W. — *Diphenylurethan des Mannids*, $C_6H_8O_4(CONHC_6H_5)_2$, aus Mannid und Phenylisocyanat in Pyridinlsg., Blättchen aus h. A., F. 243°, swl. in k. Alkohol. (Ann. Chim. Phys. [8] **5**. 345 bis 432. Juli.) DÜSTERBEHN.

Maurice François, *Jodmerkurate und Chlorjodmerkurate des Monomethylamins.* $CH_5NHJ\cdot HgJ_2$, durch Auflösen von 4,54 g HgJ_2 und 2,40 g Methylaminjodhydrat in 2 ccm W. und Auskristallisierenlassen; gelbe Nadeln, F. 173°, l. in absol. A. u. Ä., ll. in Eg., unl. in Chlf., wird durch Hitze und W. in seine Komponenten zerlegt. — $(CH_5NHJ)_2HgJ_2$, aus 9,08 g HgJ_2, 12,80 g Methylaminjodhydrat und 3 ccm W., blafsgelbe, an Ferrocyankalium erinnernde Tafeln, F. 221°, unl. in Chlf. und Ä., l. in absol. A., ll. in Eg., l. in W. unter Zers. — $(CH_5NHCl)_2HgJ_2$, aus 4,54 g HgJ_2, 3,90 g Methylaminchlorhydrat und 4 ccm W., farblose Kristalle, F. 139°, unl. in Chlf. u. Ä., l. in absol. A. und h. Eg.; aus der h. gesättigten Eg.-Lsg. scheidet sich beim Erkalten zuerst HgJ_2 ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1697—98. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Tschelinzew, *Die Theorie der Grignardschen Reaktion und eine neue Methode zur Darstellung von magnesiumorganischen Verbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 367—73. 28/6. 1905. [17/10. 1904.] Moskau. Univ.-Lab. — C. **1905**. I. 146.) LUTZ.

A. Mailhe, *Über die Hydrierung der Aldoxime.* Die Aldoxime werden in Ggw. von fein verteiltem Ni oder Cu durch überschüssigen H zu einem Gemisch von primärem und sekundärem Amin im Sinne der Gleichungen:

$$RR'C:NOH + 2H_2 = H_2O + RR'CH\cdot NH_2;\quad 2RR'CH\cdot NH_2 = NH_3 + (RR'CH)_2NH$$

reduziert. In gewissen Fällen entsteht gleichzeitig eine sehr geringe Menge des tertiären Amins $(RR'CH)_3N$. — *Acetaldoxim* liefert in Ggw. von Ni und H bei 150 bis 200° in der Hauptsache *Diäthylamin* neben *Äthylamin* u. einer geringen Menge *Triäthylamin* — Aus *Önanthaldoxim*, F. 50°, Kp. 195°, erhielt Vf. bei 210—220° 13 Tle. des primären, 6 Tle. des sekundären u. 1 Tl. des tertiären Amins. — *Aminoheptan*, $C_7H_{15}NH_2$, farblose, unangenehm riechende Fl., F. 153°; *Phenylheptylharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_7H_{15}$, prismatische Nadeln, F. 63°. — *Diheptylamin*, $(C_7H_{15})_2NH$, farblose Nadeln, F. 30°, Kp_{750}. 271°, wl. in W., bildet ein kristallinisches, sehr zerfliefsliches Carbonat und Chlorhydrat. — *Triheptylamin*, $(C_7H_{15})_3N$, Kp_{762}. gegen 330°. — *Benzaldoxim* spaltet sich beim Überleiten über Ni oder Cu in Ggw. von H bei 220—230° in Benzaldehyd, etwas Benzosäure, W. und Benzonitril. In Ggw. von Cu verwandelt sich das Benzonitril in ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzylamin, während in Ggw. von Ni aus dem Benzoenitril und Benzaldehyd ausschliefslich Toluol gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1691—93. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über die Bromierung des Paraldehyds.* Die Bromierung des Paraldehyds verläuft bei gewöhnlicher Temperatur wenig glatt unter mehr oder weniger vollständiger Crotonisierung. Wird dagegen die Bromierung zwischen —5 und 0° bei Lichtzutritt ausgeführt, so entsteht in n. Rk. *Bromacetaldehyd.* Läfst

man nach Zusatz eines zweiten Mol. Br die M. sich von selbst erwärmen u. giefst sie dann auf ein Gemisch von Eis und Soda, so erhält man in einer Ausbeute von 75 % *Tetrabrombutyraldehyd*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CHO$, neben Bromacetaldehyd u. geringen Mengen von Bromoform u. Bromal. Grofse Prismen aus Ä. oder Aceton, F. 63—64°, Kp_{13}. 145—147°, unl. in W., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In geringer Menge entsteht dieser Tetrabrombutyraldehyd auch durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Bromacetaldehyd und Anlagerung von Brom an den gebildeten rohen Dibromcrotonaldehyd. Der Tetrabrombutyraldehyd bildet weder ein Hydrat, noch ein Semicarbazon, noch eine Bisulfitverb.; er wird durch PBr_5 u. 33 %ig. wss. Alkalilaugen bei 100° nicht merklich angegriffen. Dagegen zerfällt er beim Kochen mit A. in einigen Minuten in Bromäthyl, Bromacetaldehyd, Bromacetal u. wahrscheinlich Bromessigester. Rauchende HNO_3 oxydiert den Aldehyd in der Kälte zu Bromessigsäure u. HBr, aber nicht zu Oxalsäure. Die Mg-Verb. des Aldehyds liefert bei der Zers. durch W. ein weifses Harz und etwas n. Butyraldehyd. Zinkstaub u. sd. W. bewirkt B. von Crotonaldehyd. Beim Erhitzen mit einem grofsen Überschufs von pulverisiertem NaOH im Vakuum destilliert ein Gemisch von Äthylen- u. Acetylenbromiden, unter diesen das *Propargylbromid*, $CH_2Br \cdot C \vdots CBr$, von LESPIEAU, während im Rückstand etwas Ameisensäure nachweisbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1693—94. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. **Munk**, *Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Propionaldol durch Reduktion entstehende Glykol.* Man erhält Propionaldol am besten aus Propionaldehyd und gesättigter Pottaschelsg. bei 6—8° (THALBERG, Monatshefte f. Chemie **19**. 154; C. **98**. II. 418); bei höherer Temperatur entsteht Methyläthylakroleïn. Das Aldol bildet eine dicke, farblose Fl., Kp_{14}. 84°, u. liefert mit Al-Amalgam das Glykol, $C_6H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2(OH)$ (THALBERG); dicke, farblose Fl., Kp. 214°, Kp_{14}. 100—102°; gibt mit verd. H_2SO_4 einen *KW-stoff* C_6H_{10} (farblose, leicht bewegliche, flüchtige Fl. von scharfem, terpentinartigem Geruch, Kp. 69°, addiert 2 Atome Br), *Äthylisopropylketon*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (farblose, leicht bewegliche Fl., Kp. 114°); *Oxim*, $C_6H_{13}ON$, farblose, leicht bewegliche Fl., Kp_{11}. 74°; *Acetylderivat* des Oxims, $C_6H_{12}ON(CH_3CO)$, wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm esterartig riechende Fl., Kp. 196°, Kp_{14}. 94—96°), geringe Mengen eines Aldehyds und das *Doppeloxyd*, $C_{12}H_{24}O_2$ (gelbliche, leicht bewegliche, schwach oxydartig riechende Fl., Kp. 214°, unl. in W.). Das Doppeloxyd entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2(OH) \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2(OH) \end{matrix} - 2H_2O =$$

$$CH_3-CH\left\langle\begin{matrix} CH_2 \text{———} O \text{———} CH \\ CH(C_2H_5)-O-CH(C_2H_5) \end{matrix}\right\rangle CH-CH_3 \quad \text{oder:}$$

$$CH_3-CH\left\langle\begin{matrix} CH_2-O-CH(C_2H_5) \\ CH(C_2H_5)-O-CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH-CH_3.$$

(Monatshefte f. Chemie **26**. 663—74. 8/6. [30/3.*] Wien. Univ.-Lab. v. A. LIEBEN.) BLOCH.

F. **Couturier** u. G. **Vignon**, *Über einige neue β-Ketoaldehyde.* Während die β-Ketoaldehyde mit linearer Kette in freiem Zustande äufserst unbeständig sind, lassen sich nach CLAISEN und MEYEROWITZ die Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CR' : CHOH$ meistens unzers. destillieren. Vff. haben Verss. in der Richtung angestellt, ob eine Substitution in dem KW-stoff-Radikal R der Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$, welche zu einer von der obigen verschiedenen Verzweigung der Kette führt, Einflufs auf die Beständigkeit der Ketoaldehyde besitzt. Dargestellt wurden die neuen Ketoaldehyde

nach dem Verf. von CLAISEN durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Ameisensäureester und Keton. — *Diäthylacetylaldehyd*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Diäthylmethylketon und Ameisensäureester, Kp. 173—174° ohne Zers., Kp_{13}. 60—62°; Cu-Salz, $(C_8H_{13}O_2)_2Cu$, grofse, tief blauschwarze Kristalle, F. 68°, l. in Ä. — *Semicarbazon*, weifse Nadeln aus Methylalkohol, F. 162°. — *Trimethylacetylaldehyd*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Pinakolin und Ameisensäureester, farblose, stechend riechende Fl., Kp. 148° ohne Zers., Kp_{13}. 53—54°, reduziert FEHLINGsche Lsg. und $AgNO_3$, färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot. $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$, dunkelblaue Tafeln, F. 125 bis 126°, l. in Ä. u. A. — *Semicarbazon*, weifse Nadeln, F. 166°. — *Isovalerylaldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Methylisobutylketon und Ameisensäureester, Kp_{13}. 51—53°, zers. sich bei der Dest. unter n. Druck, färbt sich bald gelb unter Abscheidung von Wassertröpfchen. $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$, blaue Nadeln, F. 142—143°, l. in Ä. — *Isobutylacetylaldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Methylisoamylketon und Ameisensäureester, rote Fl., die sich bereits unter dem Einflufs von $CaCl_2$ polymerisiert u. sich bei der Dest. im Vakuum gröfstenteils zers. $(C_8H_{13}O_2)_2Cu$, F. 120°.

Die Beständigkeit der β-Ketoaldehyde ist also nicht an die von CLAISEN und MEYEROWITZ angegebene Art der Verzweigung der Kohlenstoffkette gebunden. Auch die Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH : CHOH$ können beständig sein, wenn das Radikal R verzweigt ist, und zwar ist die Beständigkeit um so gröfser, je näher das Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung des Radikals R einsetzt, der CO-Gruppe ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1695—97. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **René Locquin**, *Über einige Derivate des Butyroins und Capronoins.* (Forts. von S. 213.) Vff. weisen die Ggw. einer Alkohol- und Ketongruppe im Butyroin u. Capronoin (der Name *Caproin* ist in Capronoin umgeändert worden) wie folgt nach. Das Butyroin bildet ein *Oxim* vom Kp_{10}. 143°, ein *Semicarbazon* vom F. 144—145° (147° korr.) (Hg-Bad) und einen *Brenztraubensäureester* vom Kp_{12}. 134—138°, dessen *Monosemicarbazon* bei 145° (147° korr.) schmilzt. Das Capronoin bildet ein *Semicarbazon* vom F. 92° (Hg-Bad). Gemäfsigte Oxydation des Butyroins und Capronoins führt zu den korrespondierenden SS., Dehydrierung nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS zum Dibutyryl und Dicaproyl. *Dibutyryl*, gelbe Fl., Kp_{760}. 168°; *Dioxim*, F. 182—183° (187° korr.). *Dicaproyl*, gelbe Fl., Kp_{15}. 110—115°; *Dioxim*, F. 181—182° (186° korr.). Durch Hydrierung des Butyroins und Capronoins mittels Na u. A. entsteht je ein Gemisch von zwei bisekundären s. Glykolen. *α-Oktandiol-4,5*, Fl., Kp_{10}. 115—120°; *β-Oktandiol-4,5*, F. 123—124° (125° korr.); verbinden sich beide mit nur einem Mol. Brenztraubensäure u. liefern beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Rohr auf 180° beide *Oktanon-4*. *α-Dodekandiol-6,7*, F. 54°, Kp_{10}. 155—160°; *β-Dodekandiol-6,7*, F. 135—136° (korr.); liefern beide durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 200° *Dodekanon-6*. Neben diesen Glykolen entstehen als Nebenprodd. die korrespondierenden sekundären Alkohole. *Oktanol-4*, farblose, bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_{10}. 71°; *Brenztraubensäureester*, Kp_{10}. 108—110°; *Semicarbazon* dieses Esters, F. 96°. Durch Chromsäuregemische wird das Oktanol-4 zu *Oktanon-4*, Kp_{760}. 165—168°; *Semicarbazon*, F. 100—101° (Hg-Bad), oxydiert. *Dodekanol-6*, F. 30°, Kp_9. 112°; *Brenztraubensäureester*, Kp_{10}. 150—152°; *Semicarbazon* dieses Esters, F. 93—94°. *Dodekanon-6*, F. 9°, Kp_9. 112°; *Semicarbazon* blieb fl., *Oxim*, Kp_{10}. 147°, ohne Zers.

Vff. schlagen vor, für die nächst höheren Homologen der Ketone $R \cdot CO \cdot R$ von der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ die Namen in der Weise zu bilden, dafs man dem Keton $R \cdot CO \cdot R$ das Präfix „Homo" gibt, z. B. Butyron $\longrightarrow$ Homobutyron. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1699—1700. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Über Formylessigester und α-Formylpropionsäureester.* Bei einem Vergleich zwischen p-Keto- und α-Formylsäureestern zeigte sich, dafs die für Natracetessigester so charakteristische glatte B. von Kohlenstoffhomologen bei Rk. mit Jodalkylen beim Natriumformylessig- u. -propionsäureester nicht vorkommt; doch werden in beiden Fällen auch C-Derivate gebildet. — Während Phenylisocyanat mit Natriumformylessigester reagiert unter B. einer C-Additionsverb. (MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 35; C. **1905**. I. 601), polymerisiert es sich bei Einw. auf Natriumformylpropionsäureester nur; dagegen bildet letzterer mit Resorcin ein Methylumbelliferon, was vorauszusehen war, da Methylumbelliferon stärker saure Eigenschaften hat als α-Formylpropionester.

$$C_6H_4(OH)_2 + CH(ONa):C(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5 =$$

$$NaO\cdot \overbrace{C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO}^{O} + C_2H_5OH + H_2O.$$

Diazobenzolchlorid addiert sich primär an Natriumformylessigester zu einem Azoformylderivat, welches dann, um in einen Zustand vollständigerer atomarer Neutralisierung überzugehen, umlagert; bei andauernder Wirkung von Diazobenzolchlorid spaltet sich die Formylgruppe ab zu Formazylcarbonsäureester.

$$C_6H_5\cdot \underset{Cl}{N}:N + CH(ONa):CH\cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_5N_2<^{Na}_{Cl}>CH<^{CHO}_{CO_2C_2H_5} =$$

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot CH<^{CHO}_{CO_2C_2H_5} + NaCl = C_6H_5NH\cdot N:C<^{CHO}_{CO_2C_2H_5} + NaCl.$$

Aus Natriumformylpropionsäureester entsteht analog Phenylhydrazonbrenztraubensäureester. — Vf. hält die HANTZSCHsche *Ammoniakprobe* zur Unterscheidung von Keto- und Enolderivaten für unbrauchbar, dagegen scheinen ihm gewisse substituierte Ammoniake anwendbar.

Experimenteller Teil. *α-Methylumbelliferon*, $C_{10}H_8O_3$, aus Na in A., α-Formylpropionsäureester und Resorcin, weifse, prismatische Nadeln (aus h. A.), F. 217 bis 219°, wl. in h. W., zll. in k. A., l. in Alkalien mit blauer Fluoreszenz; wird aus der alkal. Lsg. durch SS. unverändert gefällt. — Aus Natriumformylessigester und Methyljodid entsteht wenig α-Formylpropionsäureester und eine neutrale Fl. (Kp_{22}. 69,5—70,5°), die vielleicht von einer Verunreinigung herstammt. Aus α-Natriumformylpropionsäureester (der besser mittels Na als mittels alkoholfreiem Na-Äthylat gewonnen wird) u. Methyljodid bildet sich wahrscheinlich unreiner *α-Formylisobuttersäureester.* — *Formazylcarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, aus Natriumformylessigester und Diazobenzolchlorid; granatrote Prismen (aus h. A.); F. 117°; äthert man die Fl. sofort nach dem Zusammengiefsen aus, so läfst sich eine *Verb.* $C_{11}H_{12}O_3N_2$, ein rotes, dickliches Öl, als Zwischenprod. nachweisen, dessen *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_4$, hellgelbe Prismen (aus h. A.) vom F. 215—217° bildet, die wl. in k. A., unl. in h. W. sind. — *Phenylhydrazonbrenztraubensäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, gelbe Prismen (aus 80%ig. Weingeist), F. 117°. — *Oxim des Formylessigesters*, $C_5H_9O_3N$; weifse Prismen (aus PAe. + Bzl.), F. 57—59°, ll. in k. A. und Bzl., l. in k. CCl_4 u. H_2O. — *Oxim des α-Formylpropionsäureesters*, $C_6H_{11}O_3N$; fl.; l. in W., sll. in k. A. und Ä. — Aus α-Formylpropionsäureester und Phenylhydrazinchlorhydrat entsteht *N-Phenyl-2-methylpyrazolon*, $C_{10}H_{10}ON_2$, kleine Prismen, F. 147 bis 148°, l. in h. W., zll. in k. A., tritt als schwache S. und als schwache Base auf. Mit freiem Phenylhydrazin entsteht zuerst das Hydrazon(?), dann neben N-Phenyl-2-methylpyrazolon eine dazu isomere *Verb.* $C_{10}H_{10}ON_2$, Platten und Prismen (aus verd. A.), F. 124—126°, l. in h. W. u. in k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2096 bis 2105. 17/6. [16/5.] TUFTS Coll. Mass. U. S. A.) BLOCH.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis der Synthesen mit Natracetessigester.* CLAISEN u. HAASE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3778; C. **1901**. I. 375) sehen in dem durch Erwärmen von O-Acetylacetessigester mit Natracetessigester stattfindenden Übergang des ersteren in Natriumdiacetessigester den Beweis, dafs die Rk. von Acetylchlorid auf Natracetessigester zunächst unter B. des O-Acetylkörpers vor sich geht, der dann durch vorhandenen Natracetessigester in Natriumdiacetessigester verwandelt wird; die B. eines O-Derivats aber aus Chlorkohlensäureester u. Natracetessigester wird der gröfseren Beständigkeit dieses gegen das Na-Derivat zugeschrieben; auch soll nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. **277**. 183; C. **93**. II. 1052) O-Carboxäthylacetessigester mit Natracetessigester leicht *Diacetessigester* bilden; danach sollte auch aus Chlorkohlensäureester u. Natracetessigester Natriumdiacetessigester entstehen. Bei Verss. des Vfs. zeigte sich nun, dafs aus O-Acetylacetessigester und Natracetessigester kein C-Diacetessigester entsteht, dafs *O-Carboxäthylacetessigester* und Natrium- oder Kupferacetessigester nur bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken und nur ein neutrales bei 198° sd. Öl, Diacetessigester aber auch unter diesen Umständen nicht gebildet wird. Unvereinbar mit der CLAISENschen Erklärung ist auch ein vom Vf. in etwas abgeänderter Form wiederholter u. in den Resultaten bestätigter Vers. von ELION (Rec. trav. chim Pays-Bas **3**. 250; vgl. auch DIECKMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3396; C. **1904**. II. 1218), dafs äth. Natracetessigester mit überschüssigem Acetylchlorid, also unter Ausschlufs sekundärer Einw. von Natracetessigester, Natriumdiacetessigester und Acetessigester gibt. Natracetessigester ist gegen das O-Acetylderivat ungleich beständiger als gegen Acetylchlorid, u. die Annahme CLAISENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3784; C. **1901**. I. 375), dafs es sich um eine auf „Tatsachen gegründete Erklärung" handelt, ist nicht aufrecht zu erhalten. Die Entstehung des Diacetessigesters ist entweder auf die primäre B. von Diacetessigester und dessen Umsetzung mit Natracetessigester oder wahrscheinlicher auf das Zusammentreten zweier Moleküle Natracetessigester mit einem Mol. Acetylchlorid zu einem grofsen Molekül (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4028; C. **1902**. I. 176) und dessen Zerfall in Natriumdiacetessig-, Acetessigester u. NaCl zurückzuführen, wobei im zweiten Falle der Zustand der maximalen Entropie erreicht wird:

$$CH_3C(ONa):CH\cdot CO_2C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot Cl =$$
$$CH_3\cdot C(ONa)Cl\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2C_2H_5 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2C_2H_5 + NaCl.$$

Die Einw. eines Acylchlorids auf Metallacetessigester ist vom acidierenden Einflufs des Acylradikals und vom angewandten Metall abhängig; dem Neutralisationsgesetz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 23; C. **1905**. I. 601) zufolge bedarf Cu, im Vergleich zu Na, einer schwächeren S., damit dessen Gesamtenergie möglichst in Wärme und gebundene Energie verwandelt wird; daher bildet sich aus Chlorkohlensäureester und Kupferacetessigester Kupferacetylmalonester (NEF, LIEBIGS Ann. **266**. 10; **276**. 206; C. **92**. I. 20; **93**. II. 563), aus Acetylchlorid und Kupferacetessigester aber O-Acetylacetessigester; denn Acetylmalonester ist von geringerer Acidität als Diacetessigester. — Die Frage, ob sich ein O-Acyl-(Ester-) oder ein Ketoderivat bilden sollte, hängt von den Konstitutionen der theoretisch möglichen Verbb. ab; es entsteht diejenige, deren Struktur dem maximalen Entropiezustand des Moleküls entspricht; die Frage steht in inniger Beziehung zur Tautomerie. (*Tautomerie* ist eine leicht reversible, intermolekulare, atomare Neutralisationserscheinung, die durch Stellungsänderung von H zur Geltung kommt, *Merotropie* eine irreversible, durch Heranziehung fremder chemischer Kräfte, mit Strukturänderung im Molekül vor sich gehende Neutralisationserscheinung.) In der Malonester- (auch Alkylmalonester-)reihe findet keine Enolisierung statt, und die B. eines C-Derivats bei Einw. von Acetylchlorid auf die Na-Verbb. stellt die günstigere,

intramolekulare Neutralisierung der Atome dar; in der Acetessigesterreihe ist starke Tendenz zur B. von Enolformen vorhanden, und es war wahrscheinlich, dafs Diacetyläthylessigester (aus Acetylchlorid u. Natriumäthylacetessigester) ein O-Acetylderivat sein mufste. Natracetessigester wird von W. fast nicht hydrolysiert, dagegen ist Natriumäthylacetessigester eine unbeständige Verb., weil darin das Metall zu wenig neutralisiert ist; eine gröfsere Beständigkeit durch besseren Ausgleich der Energien zeigt die Kupferverb. Der NEFschen Theorie entsprechend entsteht aus Acetylchlorid u. dieser Cu-Verb. ein O-Acetyläthylacetessigester. (Diese Erklärung für die Entstehung eines O-Acylderivats gilt auch für den *Kampfocarbonsäureester*.)

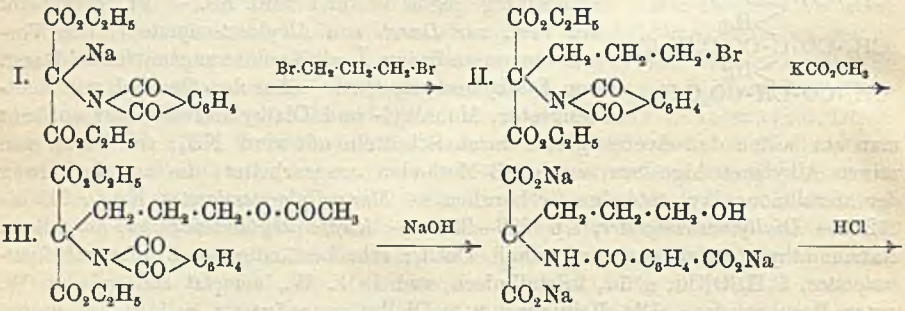
Experimenteller Teil. Zum Teil mit **O. Eckstein**. *O-Acetylacetessigester*, am besten nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1244; C. **1900**. I. 1204) dargestellt; Kp_{12}. 99—99,5° (korr.). — *Kupferäthylacetessigester*, $C_8H_{13}O_3(C_2H_5O)Cu$, aus Na, A., Äthylacetessigester und alkoh. $CuCl_2$; grasgrünes, wl. Pulver, F. 188—189° bei raschem Erhitzen, zersetzt sich bei 100° bei langsamem Erhitzen; wird von w. W. unter Braunwerden zersetzt; mit Acetylchlorid wird (wie auch aus der Na-Verb.) ein Öl, Kp_{17}. 121° (korr.), gewonnen. — Beim Erwärmen von Acetessigester mit HgO (mit oder ohne Zusatz von Ä.) entsteht die *Verb.* $C_{18}H_{27}O_9Hg_2$ (Formel nebenstehend), weifs, unl., kristallinisch, sehr widerstandsfähig gegen W. und verd. SS. — Vf. beschreibt ein Verf. zur *Darst. von Alkylacetessigestern*, den Vorteil von wasserfreiem Ä. als Verdünnungsmittel bei Darst. von *Dialkylacetessigestern*. — Aus dem Gemisch von Acetessigester, Monalkyl- und Dialkylacetessigester entfernt man am besten den Acetessigester durch Schütteln mit verd. NH_3; zur Darst. von reinen Alkylacetessigestern wurden 3 Methoden ausgearbeitet, die auf Isolierung der Metallmonoalkylacetessigester beruhen. — *Monoallylacetessigester*, Kp_{767}. 211 bis 212°. — *Diallylacetessigester*, Kp. 236—238°. — *Kupferäthylacetessigester*, aus alkoh. Natriumäthylacetessigester und alkoh. $CuCl_2$; sehr beständig. — *Kupfermethylacetessigester*, $C_9H_{13}O_4Cu$, grün, kristallinisch, swl. in k. W., zersetzt sich mit w. W. unter Braunwerden. Die Reinigung von Dialkylacetessigester gelingt am besten durch Ausschütteln, bezw. Auskochen mit KOH. — Zur *Alkylierung* von *Malonestern* und *Acetessigestern* behandelt man ein Gemisch des Esters und Alkyljodids mit feingepulvertem KOH oder NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2083—96. 17/6. [16/5.] TUFTS College. Mass. U. S. A.) BLOCH.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad >Hg \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO_2C_2H_5\ (?) \\ \qquad\quad >Hg \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$$

H. J. H. Fenton, *Lösliche Formen von Metallsalzen der Dioxyweinsäure*. Beim Vers., das wasserfreie Na-Salz der Dioxyweinsäure aus dieser S. und Na-Äthylat in absol. A. herzustellen, entsteht ein durchscheinender, gelatinöser Nd., der nach Auswaschen mit A. ll. in k. W., während das in wss. Lsg. erhaltene Na-Salz in W. fast unl. ist. Die wss. Lsg. des l. Salzes scheidet nach einiger Zeit die wl. Form des dioxyweinsauren Na ab. Titration der freien S. mit Na-Äthylat in absol. alkoh. Lsg. ergibt, dafs im l. Salz das Mengenverhältnis von S. zu Metall dasselbe ist wie bei der gewöhnlichen Form. Im Vakuum über konz. H_2SO_4 entsteht aus dem l. Salz unter teilweiser Zers. ein weifses, amorphes Pulver, wahrscheinlich die Mischung eines Salzes der Diketosäure COOH·CO·CO·COOH mit Tartronat u. Carbonat; es ist ll. in W., braust mit SS. auf u. gibt beim Stehen der Lsg. weniger wl. Salz. — Versetzt man Dioxyweinsäure oder eines ihrer löslichen Salze in wss. Lsg. mit $CaCl_2$-Lsg., so bildet die Mischung fast sofort eine durchsichtige, farblose Gelatine (ähnlich der Glyoxylsäure). Absol. alkoh. Lsgg. von Dioxyweinsäure u. $CaCl_2$ bleiben beim Mischen klar; ein Tropfen W. gibt gelatineartigen Nd., der l. wird bei Zusatz von mehr W., doch gerinnt dann die Lsg. nach kurzer Zeit. Diese Wrkg. geringer Wassermengen kann zum *Nachweis von Wasser in Alkohol* benutzt werden.

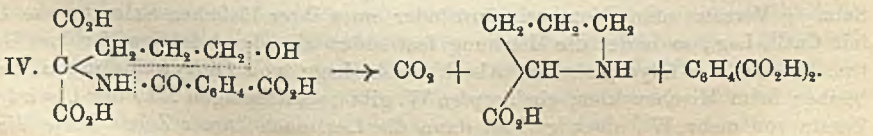
Gebundenes W. gibt diese Rk. nicht. (Proc. of the Cambridge Philosophical Soc. **13**. 73—75. 24/5. [27/2.] Christs College.) BLOCH.

S. P. L. Sörensen, *Studien über die Synthese von Aminosäuren.* V. *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure.* Die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildende S. schien dem Vf. aus mehreren Gründen ein besonderes Interesse zu beanspruchen: erstens weil die *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure* wie andere wichtige Spaltungsprodd. von Proteïnen (Leucin, Glutaminsäure etc.) eine Kette von fünf C-Atomen enthält, zweitens weil Vf. in dieser S. die Muttersubstanz der Pyrrolidin-*α*-carbonsäure zu finden hoffte, die nach den Unterss. EMIL FISCHERS sich regelmäfsig unter den Spaltungsprodd. der Proteïne findet. — Als Ausgangspunkt zur Darst. der oben genannten S. diente dem Vf., gleich wie bei seinen früheren Synthesen von Aminosäuren, der Phtalimidmalonester (I.) (vgl. C. **1903**. II. 33). Durch Behandlung von dessen Na-Verb. mit überschüssigem Trimethylenbromid bildet sich der *γ-Brompropylphtalimidmalonester* (IV.), der durch Behandlung mit K-Acetat in das korrespondierende Acetat (III.) umgewandelt wird. Durch Behandlung mit Natronlauge, sowie Abdampfen in Ggw. von HCl bildet sich das Chlorhydrat der *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure* (IV.):



$$HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H\ (IV.) + CO_2 + C_6H_4(CO_2H)_2.$$

Die Ausbeute an p-Brompropylphtalimidomalonester beträgt ca. 75% der Theorie, da die Rk. nicht quantitativ verläuft. Eine Trennung der Bromverb. von der geringen Menge gleichzeitig entstehender Nebenprodd. gelang nicht, dagegen war es möglich, nach der Behandlung der Bromverb. mit K-Acetat, Natronlauge und HCl (vgl. oben) in der am Ende der obigen Reaktionsfolge erhaltenen Oxyaminosäure eine bestimmte Menge Glykokoll festzustellen, dessen Auftreten sich am besten mit der Annahme vereinbart, dafs der *γ*-Brompropylphtalimidmalonester noch unangegriffenen oder regenerierten Phtalimidmalonester enthalten habe. — Auch die folgenden Phasen der Rk., Behandlung der Bromverb. mit K-Acetat und darauffolgender, successiver Zers. des Prod. mit NaOH u. HCl verlaufen nicht ganz quantitativ im Sinne der obigen Formulierung, indem sich ein Teil der *α*-Amino-*δ*-oxyvaleriansäure in *Pyrrolidin-α-carbonsäure* umwandelt. Die B. dieser S. erklärt sich am einfachsten im Sinn des folgenden Schemas, dem die Annahme zu Grunde liegt, dafs die Phtalimidgruppe unter der Einw. des NaOH aufgespalten wird, und bei der darauffolgenden Erwärmung in Ggw. von HCl eine Ringschliefsung erfolgt:



Vf. hat aufserdem, wie im speziellen Teil ausführlich angegeben, festgestellt,

dafs die freie α-Amino-δ-oxyvaleriansäure durch Erhitzen in Ggw. von HCl in Pyrrolidin-α-carbonsäure übergeht; trotzdem bevorzugt er für die B. der letztgenannten S. bei der Dest. der Oxyaminosäure die oben angeführte Erklärung.

Experimenteller Teil. 1. Es ist bereits erwähnt worden, dafs es nicht gelungen ist, die bei der Darst. des *γ-Brompropylphtalimidmalonesters*, $C_{18}H_{20}O_6NBr$ (II.), nebenbei entstehenden Prodd. zu beseitigen; daher war die Reindarst. der resultierenden Oxyaminosäure mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, die schliefslich durch Darst. ihres Cu-Salzes überwunden werden konnten. Zur Gewinnung des Esters wurden $^2/_5$ g-Mol. Na-Phtalimidmalonester mit Trimethylenbromid im Ölbad auf 165—170° erwärmt; der Ester wurde nur in Sirupform erhalten; das nicht weiter gereinigte Rohprod. (vgl. oben) wurde direkt weiter verarbeitet.

2. *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure*, $C_5H_{11}O_3N$ (IV.). Man erhitzt den rohen p-Brompropylphtalimidmalonester zunächst mit neutraler K-Acetatlsg. unter Zugabe von A. 20 Stdn. im sd. Wasserbade, unterwirft das gebildete Acetat nach dem Erkalten der Lsg. einer successiven Behandlung mit verd. NaOH und HCl bei Wasserbadtemperatur und erhält auf diese Weise ein Rk.-Gut, welches als Hauptprod. das Chlorhydrat der gesuchten Oxysäure, als deren Umwandlungsprod. das Chlorhydrat der *Pyrrolidin-α-carbonsäure* und als Zers.-Prod. der im Br-Ester enthaltenen Verunreinigungen *Glykokollchlorhydrat* und Phtalsäure enthält. Die Trennung dieser Prodd. kann im einzelnen hier nicht besprochen werden. Es sei nur kurz angedeutet, dafs nach Entfernung der beigemengten Alkalisalze und der Phtalsäure mittels Ä. zunächst die SS. in freiem Zustande durch Bleiweifs abgeschieden werden und aus dem Säuregemisch die α-Amino-δ-oxyvaleriansäure und das Glykokoll durch absol. A. abgeschieden werden, in dem sich die Pyrrolidin-α-carbonsäure zu einer gelben Lsg. auflöst. — Die Abscheidung der letztgenannten Säure in vollkommen reinem Zustande erfolgt durch Darst. ihres phosphorwolframsauren Salzes. Die Eigenschaften der *Pyrrolidin-α-carbonsäure* u. ihres Cu-Salzes stimmten vollkommen mit den Angaben von Willstätter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1164; C. **1900**. I. 1156) u. E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 458; C. **1901**. I. 679) überein; sie entsteht in einer Ausbeute von 17%, berechnet auf die Menge des angewandten γ-Brompropylphtalimidmalonesters. Aus dem mit abs. A. (vgl. oben) abgeschiedenen Gemisch von α-Amino-δ-oxyvaleriansäure und Glykokoll entfernt man zunächst durch 80% A. die Hauptmenge des Glykokolls als unl. und unterwirft die Lsg. nach dem Verdampfen des A. einer Behandlung mit Cu-Carbonat. Auf diese Weise erhält man zunächst nur einen Teil der Oxyaminosäure in Form ihres leicht zu reinigenden Cu-Salzes, $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$ — blauviolette Kristalle, l. in 100 Tln. W. bei gewöhnlicher Temperatur —, während die Mutterlauge desselben nach dem Eindampfen ein ll. *Cu-Doppelsalz der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure u. des Glykokolls*, $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot Cu \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$, liefert, das in ziemlich einfacher Weise auf das reine Cu-Salz der α-Oxysäure verarbeitet werden kann. Ausbeute an reinem Cu-Salz: 57%, an Doppelsalz: 16,5% von der Menge des angewandten γ-Brompropylphtalimidmalonesters.

Eigenschaften der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure: Zur Gewinnung der S. wurde das Cu-Salz in verd. schwefelsaurer Lsg. mit H_2S behandelt; die S. bildet farblose Nadeln oder Blättchen aus 80%igem A., F. 223—224° (korr.) unter Braunfärbung und Gasentw.; ll. in W., l. in wss. AA., wl. in abs. A., Aceton, fast unl. in Ä. und Lg.; liefert beim Erhitzen auf 195—200° Pyrrolidin-α-carbonsäure neben anderen Zersetzungsprodd. (vgl. weiter unten).

Über die Reindarst. des *Glykokolls* vgl. das Original. Bei dieser Gelegenheit hat Vf. die vielleicht noch nicht allgemein bekannte Beobachtung gemacht, dafs Glykokoll mittels Phosphorwolframsäure aufserordentlich leicht abgeschieden werden kann. Aufserdem hat Vf. gemeinschaftlich mit **M. A. C. Andersen** einige

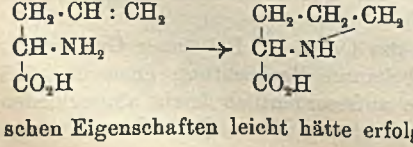
vergleichende Verss. über die Wasserlöslichkeit der Cu-Salze der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure und des Glykokolls gewagt, woraus hervorging, dafs diese Salze ihre Löslichkeit gegenseitig in beträchtlichem Mafse zu erhöhen vermögen.

3. Umwandlung der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure in Pyrrolidin-α-carbonsäure. Um geringe Mengen der letzteren S. in Ggw. relativ grofser Mengen der Oxyaminosäure erkennen und nachzuweisen, bediente zich Vf. des verschiedenen Verhaltens der beiden SS. gegenüber abs. A. (vgl. oben) und Phosphorwolframsäure. *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure* gibt selbst in 5%iger Lsg. mit dieser S. erst nach 24 Stdn. eine kristallin. Ausscheidung weifser Nadeln, während schon eine $^1/_2$%ige *Pyrrolidin-α-carbonsäurelösung* sofort eine aus charakteristischen, kurzen, kalkspatrhomboederähnlichen Prismen bestehende Fällung gibt. Auf solche Weise konnten z. B. 0,025 g Pyrrolidin-α-carbonsäure neben 3 g Oxyaminosäure bequem nachgewiesen werden, indem zunächst die Hauptmenge der Oxyaminsäure durch absol. A. als unl. entfernt, der Alkohol verdampft und die mit W. aufgenommene Pyrrolidin-α-carbonsäure mittels Phosphorwolframsäure gefällt wurde. — Der Grad der Umwandlung der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure in Pyrrolidin-α-carbonsäure wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen festgestellt. Beim Erhitzen der Oxysäure mit 5-fach n. HCl im Wasserbade werden gebildet: 6% Pyrrolidincarbonsäure; mit konz. HCl im Wasserbade 13% und mit konz. HCl im Ölbade bei 150° ca. 32%. Krist. Bariumhydrat vermag keine Umwandlung hervorzurufen.

Spaltung der *α-Benzoylamino-δ-oxyvaleriansäure* mit Hilfe von HCl oder H_2SO_4. Da die Benzoylprodd. vielfach zur Erkennung und Charakterisierung von Aminsäuren dienen, wurde das Verhalten der benzoylierten α-Amino-δ-oxyvaleriansäure gegenüber verd. SS. studiert, um zu erfahren, ob dabei eine einfache Rückwandlung in die Oxyaminosäure, oder eine gleichzeitige Umwandlung in Pyrrolidin-α-carbonsäure stattfindet. Die Verss. ergaben, dafs die *α-Benzoylamino-δ-oxyvaleriansäure* — bezügl. ihrer Gewinnung vgl. das Original — beim Erhitzen in Ggw. sehr schwacher Salzsäure oder Schwefelsäure vollkommen gespalten wird, ohne dafs sich mehr als Spuren an Pyrrolidin-α-carbonsäure bilden, dafs dagegen bei der Spaltung mit konz. HCl etwa ein Drittel der Oxyaminsäure in Pyrrolidin-α-carbonsäure umgewandelt wird.

Esterifizierung der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure. Vf. hat ferner das Verhalten seiner S. bei der Esterfizierung u. darauffolgenden Dest. im Vakuum nach dem von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. **1901**. I. 169) zur Scheidung u. Reinigung von Aminosäuren angegebenen Verf. untersucht u. hat dabei die folgenden Wahrnehmungen gemacht: 1. dafs sich eine geringe Menge der Oxyaminosäure bei der Esterifizierung nach der Fischerschen Methode in Pyrrolidin-α-carbonsäureester umwandelt, 2. dafs sich α-Amino-δ-oxyvaleriansäureäthylester nach dem Verf. von Fischer nur schwer und unvollkommen mit Äther extrahieren läfst, während der gleichzeitig gebildete Pyrrolidin-α-carbonsäureester fast vollständig in den Ä. übergeht, 3. dafs beim Erhitzen eines Gemenges der beiden Ester im Vakuum nur der Ester der Pyrrolidin-α-carbonsäure unzers. dest., während der Oxyaminoester sich vollkommen zers.

4. *Darst. von Allylglycin*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$, hat Vf. ausgeführt, um die Eigenschaften dieses Körpers kennen zu lernen, da es möglich schien, dafs er sich bei der Darst. der α-Amino-δ-oxyvaleriansäure nach dem oben geschilderten Verf. als Nebenprod. bilde, um dann im Sinne des nebenstehenden Schemas zur B. der Pyrrolidin-α-carbonsäure Anlafs zu geben. Die Auffindung des genannten Körpers, die infolge seiner charakteristischen Eigenschaften leicht hätte erfolgen müssen, ist jedoch nicht gelungen. Seine



Synthetisierung vollzieht sich durch Erhitzen von Na-Phtalimidmalonester mit überschüssigem Allyljodid auf 125—140° und Spaltung des primär gebildeten *Allylphtalimidomalonesters* durch $Ba(OH)_2$; die Befreiung des Rohprod. von geringen Mengen beigemengten Glykokolls geschieht durch Überführung in die Cu-Salze, von denen das Glykokollsalz in W. ll. ist. Das Allylglycin bildet rhomboedrische Blättchen von süfsem Geschmack; F. 250—252° (korr.) unter lebhafter Gasentw.; zl. in W., fast unl. in abs. A.; wird in wss. Lsg. durch Zusatz von Phosphorwolframsäure nicht gefällt, nach 24-stdg. Stehen und Agitieren scheiden sich jedoch in W. und A. ll. prismatische Kristalle eines Salzes ab. Die wss. Lsg. des Allylglycins entfärbt Bromwasser momentan; Vf. hofft, auf diese Weise zur α-Amino-γ,δ-dioxyvaleriansäure zu gelangen. (Compt. rend. des trav. du Lab. de Carlsberg-Kopenhagen **6**. 137—92; Sep. v. Vf.) HÖNIGSBERGER.

S. P. L. Sörensen, *Über Synthesen von α-Aminosäuren durch Phtalimidmalonester.* Der Vf. gibt in der vorliegenden Abhandlung eine Zusammenstellung der Synthesen von α-Aminosäuren, die er nach der im Jahre 1902 in den Comptes du Lab. de Carlsberg zuerst veröffentlichten Methode (vergl. C. **1903**. II. 33 und das vorstehende Ref.) ausgeführt hat. Sie beruht darauf, dafs *Phtalimidmalonester* durch entsprechende Behandlung mit Na-Alkoholat in seine Na-Verb. übergeführt wird, die ihrerseits durch Erhitzen mit einer geeigneten Halogenverb. einen substituierten Phtalimidmalonester liefert. Die letztgenannte Verb. gibt dann durch Kochen mit SS. oder Basen die gesuchte Aminosäure. Die Methode ist anwendbar zur Darst. von Monoaminomonocarbonsäuren, u. a. Phenylalanin (vergl. C. **1903**. II. 33) und Allylglycin (vergl. das vorstehende Ref.), Diaminomonocarbonsäuren, wie α,δ-Diaminovaleriansäure (l. c.), Monoaminodicarbonsäuren, wie α-Aminoadipinsäure, Diaminodicarbonsäuren, wie α,ε-Diaminopimelinsäure, u. Oxyaminosäuren, wie α-Amino-δ-oxyvaleriansäure (vgl. das vorstehende Ref.).

Für die Darst. des *Na-Phtalimidmalonester* gibt Vf. eine genaue Vorschrift. Der Verlauf der oben skizzierten Methode zur Darst. der Aminosäuren gestaltet sich im allgemeinen zu einer glatten, gute Ausbeuten liefernden Rk.; es ist wesentlich, dafs sie bei Abwesenheit von Alkohol ausgeführt wird, und dafs die zur Anwendung kommenden Ausgangsmaterialien entwässert werden, wenn die Ausbeuten befriedigend sein sollen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 448—60. 6/6. [3/4.] Carlsberg-Lab. Valby. Kopenhagen.) HÖNIGSBERGER.

A. Kldiaschwili, *Über den Dichloressigsäureester des Dextrins.* Durch Einw. von Dichloressigsäure auf Reisstärke ist es dem Vf. gelungen, den *Dichloressigsäureester des Dextrins*, $C_6H_{10}Cl_2O_5$, darzustellen. Man erhitzt zu dem Behufe das in der Kälte bereitete Gemisch von 20 g Stärke und 40 g Dichloressigsäure am Rückflufskühler bis zum Verschwinden der Jodstärkerk., giefst das Reaktionsprod. in k. W., wäscht und zerreibt es wiederholt mit W., trocknet über H_2SO_4 und extrahiert mit Aceton. Die letzte Operation wird wiederholt. Der Ester ist eine w. pulverige M. Das Mol.-Gew., nach der Siedemethode in Aceton bestimmt, weist auf die Formel $(C_6H_{10}Cl_2O_5)_6$. Der Dextringehalt des Esters kann auf zweifache Weise bestimmt werden. Erstens verseift man eine bestimmte Menge des Esters mit $^1/_{20}$-n. $Ca(OH)_2$, dampft ein und extrahiert das Calciumsalz mit absol. A. Das nachbleibende Dextrin kann bei 100° getrocknet und gewogen werden. Man hat natürlich bei Abwesenheit von CO_2 zu arbeiten. — Nach der zweiten Methode vermeidet man das Erhitzen des Dextrins, indem man den Ester mit der berechneten Menge von gelöschtem Kalk in der Kälte verseift, aus der filtrierten Lsg. das Calcium mit Oxalsäure ausfällt, das neue Filtrat in absol. A. giefst und das quanti-

tativ ausfallende Dextrin auf einem bei 100° getrockneten Filter sammelt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 421—23. 28/6. [4/3.] Odessa.) LUTZ.

R. S. Morrell und A. E. Bellars, *Einige Verbindungen von Guanidin mit Zuckern.* Verschiedene Zuckerarten (*Glucose, Fruktose, Galaktose, Maltose, Rhamnose*) geben in alkoh. Lsg. mit Guanidin Verbb. in vorzüglicher Ausbeute; sie sind weifse, mikrokristallinische Ndd., sehr hygroskopisch, unl. in organ. Lösungsmitteln, ausgenommen die Rhamnoseverb., die sich sehr schwierig aus A. umkristallisieren läfst. Um die Ndd. frei von anorganischen Beimengungen zu erhalten, stellt man das Guanidin durch Zers. seines Carbonats mit weniger als der berechneten Menge Baryt dar und befreit die Lsg. von überschüssigem Carbonat durch absol. A. Die Guanidinverbb. von Glucose, Fruktose und Maltose enthalten 3 Moleküle Zucker u. 2 Moleküle Guanidin, die von Galaktose u. Rhamnose anscheinend gleichviel Moleküle Zucker und Guanidin. In einigen Fällen enthalten die Verbb. im Vakuum nicht entfernbaren A. In wss. Lsg. reagieren sie stark alkal.; ihr optisches Drehungsvermögen ist geringer als das der entsprechenden Zucker und sinkt langsam auf einen konstanten Wert. Glucoseverb.: $[\alpha]_D = 29{,}0°$, nach 6 Tagen $[\alpha]_D = -6{,}2°$; dieser Vorzeichenwechsel deutet auf eine langsame Verwandlung der Glucose in Fruktose. Galaktoseverb.: $[\alpha]_D = 52{,}9°$, nach 8 Tagen $[\alpha]_D = 0{,}98°$. Fruktoseverb.: $[\alpha]_D = -58{,}3$, nach 8 Tagen $[\alpha]_D = -18{,}7°$. Maltose u. Rhamnose zeigen in ihren Guanidinverbb. eine ähnliche Multirotation. Verd. SS. zers. die Verbb. bei gewöhnlicher Temperatur; die Glucose- und Maltoseverbb. werden durch die verdünnteste HCl zersetzt, bei den Galaktose- u. Rhamnoseverbb. verläuft die Rk. je nach der Konzentration der HCl mehr oder weniger vollständig. Pikrinsäure fällt Guanidinpikrat aus wss. Lsgg. der Guanidinverbb. von Glucose, Fruktose u. Rhamnose. Bei 40° erweichen die Substanzen und werden gelb; bei 94—96° schmelzen sie unter Gasentwicklung. Durch Erhitzen auf 100° entweicht A., aber kein NH_3; die alkal. Rk. verschwindet, die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lsg. wird verringert. Gegen essigsaures Phenylhydrazin aber verhalten sich die Körper wie vorher, ausgenommen die Galaktoseverb., welche nach dem Schmelzen kein Osazon und auch mit Pikrinsäure kein Guanidinpikrat mehr gibt. In allen Fällen wächst beim Schmelzen der C- u. N-Gehalt; die Maltoseverb. verliert 4 Moleküle W. neben A., die Verbb. von Rhamnose und Galaktose 1 Mol. W. (Proc. of the Cambridge Philosophical Society **13**. 79—81. 24/5. [27/2.].) BLOCH.

V. Bovone, *Einige Untersuchungen über die Blausäure.* Im ersten Teil seiner Arbeit beschäftigt sich Vf. mit dem Verhalten des *Cyankaliums im Urin.* Dasselbe zers. sich in demselben sehr langsam, noch nach einem Monat liefsen sich 70,7 % darin nachweisen, und zwar wird die Zers. mit der Zeit immer langsamer, sie betrug z. B. in den ersten 8 Tagen über 20, in den folgenden 23 nur 5 %. Bei der Best. von kleinen Mengen Cyankalium als *Cyansilber* ist auf die Löslichkeit desselben Rücksicht zu nehmen, die Vf. zu etwa 0,005 ‰ in ganz schwach salpetersaurem W. ermittelte. Bei der Dest. wird Cyankalium, auch ohne Zusatz von SS., bei Ggw. von Urin beim Kochen desselben zers. unter Freiwerden von HCN; ein kleiner Rest bleibt mit dem Urin verbunden. Die sauren Phosphate des Urins spalten nur wenig HCN aus KCN in wss. Lsg. ab, *Harnstoff* dagegen fast die ganze Blausäure, indem derselbe sich während des Kochens in CO_2 und NH_3 zers. Bei der Dest. des HCN-haltigen Urins tritt bei gröfseren oder geringeren Mengen des Salzes stets ein fast konstanter Gewichtsverlust ein. Bei der Dest. mit Weinsäure war die gebildete Menge HCN immer gröfser als ohne Weinsäure. Der aber in allen Fällen beobachtete Verlust ist auf die Zers. von HCN beim Kochen zurückzuführen. — II. Über die hydrolytische Zersetzung von Cyankalium.

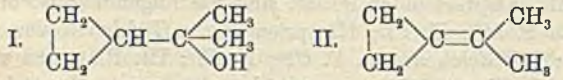
Bei der Dest. einer etwa 20%ig. KCN-Lsg. im Wasserdampfstrom zers. sich etwa in 14 Stunden davon 74,3%, und zwar 31% nach der Gleichung a) und 43,3% nach b):

$$\text{a) } KCN + H_2O = HCN + KOH; \quad \text{b) } KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3.$$

Auch in verd. Lsgg. läfst sich das ganze KCN kaum zers., die Zers. nach b) tritt sehr zurück und ist nur im Anfang zu beobachten. Jedenfalls aber wird in verdünnteren Lsgg. von KCN die Zers. in HCN weit rascher und vollständiger als in konz. vor sich gehen, vielleicht ist die B. von Ameisensäure in ganz verd. Lsgg. nicht auf eine Zers. nach b), sondern auf eine solche der entstandenen HCN zurückzuführen. (Estr. aus Giornale della R. Accad. di Medicina di Torino **10**. 1905. [9/12.* 1904.] 10 SS. Turin. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.)

ROTH-Breslau.

D. Alexejew, *Über das Dimethylmethylentrimethylen.* Diesen KW-stoff suchte ZELINSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3888; C. **1902**. I. 110) vergeblich durch Wasserabspaltung mittels Oxalsäure aus dem Dimethylcyklopropylcarbinol (I.) darzustellen; es entstand jedoch unter Isomerisation eine andere Verb. vom Kp. 93°, das Derivat eines Sechsringes. — Der Vf. ging auch behufs Darst. des *Dimethylmethylentrimethylens* (II.) vom Dimethylcyklopropylcarbinol aus, welches er nach GRIGNARD-MASSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 483; C. **1901**. I. 725) durch Einw. von $MgJCH_3$



auf den Äthylester der Trimethylencarbonsäure darstellte; Kp_{742}. 126,5—127°. Der A. sollte durch Einw. von HBr in das Bromid u. dieses in den gesuchten KW-stoff übergeführt werden. Entsprechende Verss. zeigten jedoch, dafs in der ersten Phase stets ein untrennbares Gemisch von Mono- u. Dibromid entsteht. Es mufste daher eine andere Methode verwendet werden. Dreistündiges Erhitzen des Carbinols mit Essigsäureanhydrid auf 100° in zugeschm. Rohre führte zum Ziel. Der KW-stoff hat einen Kp_{763}. 70,5—71°; D^{20}_0. 0,7532; n_D = 1,424. Er besitzt den Geruch der Naphtylenkohlenwasserstoffe und addiert im Dunklen 2 Atome Brom, am Sonnenlicht hingegen unter Aufspaltung der Ringbindung noch 2 Atome. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 417—21. 26/6. Tomsk. Lab. d. Technolog. Inst.)

LUTZ.

Stanislas Niemczycki, *Ein Beitrag zu den Synthesen mittels Zinkchlorid.* Alkoholradikale erleiden bei Chlorzinksynthesen eine molekulare Umwanderung in demselben Sinne, wie es bei Synthesen aromatischer KW-stoffe mittels $AlCl_3$ und $FeCl_3$ der Fall ist. Vf. führt solche Fälle aus der Literatur an und stellt fest, dafs das von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1066) aus Toluol, Isobutylalkohol u. $ZnCl_2$ erhaltene *Isobutyltoluol* nicht das erwartete Tertiärbutyltoluol, sondern identisch ist mit dem *m-Pseudobutyltoluol* aus Toluol, Isobutylalkohol u. $AlCl_3$, da mit Salpeterschwefelsäure 2-4-6-Trinitro-ψ-butyltoluol, F. 96—97°, erhalten wurde. Nach BIALOBRZESKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1773; C. **97**. II. 480) gibt nämlich p-Tertiärbutyltoluol beim Nitrieren höchstens ein Dinitroderivat (F. 95°), während m-Tertiärbutyltoluol unter denselben Umständen obiges 2,4,6-Trinitro-ψ-butyltoluol, $C_4H_9C_6H(NO_2)_3CH_3$, liefert. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 2—5. Januar 1905. [6/12.* 1904.].)

BLOCH.

E. Orlow, *Über die kristallinischen und flüssigen Modifikationen des Formanilids und der Formtoluide (p- und o-).* Dem gewöhnlichen Formanilid, welches in langen Prismen vom F. 46° kristallisiert, kommt der Leichtigkeit, mit der sich die Natrium-

verb. bildet, u. den kryoskopischen Daten zufolge, eine den Säureaniliden isomere Formel (I.) zu. Es gelang dem Vf., auch die stereoisomere Verb. (II.) und die tautomere Form (III.) darzustellen. — Als Ausgangsmaterialien dienen: der Ameisen-

I. $\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ HO\cdot C\cdot H \end{array}$ II. $\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ O\cdot C\cdot OH \end{array}$ III. $\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ | \\ H-C=O \end{array}$

säureester des Glycerins, das Monoformin, und Anilin. 100 g des ersteren werden mit 63 g Base auf 190—200° erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Reaktionsmasse goldgelbe Blättchen in grofser Menge aus. Nach dem Reinigen mit W., A. und Ä. werden sie weifs und dem Acetanilid sehr ähnlich; F. 245°. Die Verb. löst sich nicht in Natronlauge; ihr würde daher die Formel III. zukommen. Die alkoh.-äth. Waschfl. hinterläfst nach dem Eindampfen ein gelbes, in Natronlauge leichtfl. Öl, welchem auch die Zus. der Formanilide und wahrscheinlich die Formel II. zukommt. Das Formanilid vom F. 245° reagiert, ungleich den beiden isomeren Modifikationen, nicht mit Formalin in Ggw. von Alkali.

Zur Darst. der Formtoluide erhitzt man 100 g Monoformin mit 71 g o- oder p-Toluidin auf 210°. Die weitere Behandlung ist die gleiche, wie die bei den Aniliden beschriebene. Man erhält wiederum je eine kristallinische und flüssige Modifikation für jede Base, die gewöhnliche Form nicht gerechnet. Die FF. für die den Verbb. I., II. und III. entsprechenden Prodd. sind die folgenden: p-Formtoluide: I. lange Nadeln vom F. 52°; II. Fl.; III. prismatische Täfelchen vom F. 265—266°. — o-Formtoluide: I. Täfelchen vom F. 62°; II. Fl.; III. Blättchen von Quadratform, F. 195°. Das fl. p-Formtoluid unterscheidet sich vom o-Formtoluid durch einen intensiven Fenchelgeruch. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 439—42. 28/6. [21/1.] Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

A. Hantzsch und K. J. Thompson, *Über die Isomerie der sogen. Benzolazocyanessigester.* Die Prodd. der Einw. von Diazoniumsalzen auf Na-Cyanessigester (KRÜCKEBERG, J. f. pr. Chem. [2] **46**. 579; **49**. 32; HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1171) waren anfänglich nur in 2 Modifikationen bekannt, bei welchen es sich entweder um Strukturisomere (I. und II.), oder aber um Stereoisomere (III. und IV.) handeln mufste. Später glaubte dann WEISBACH (J. f. pr. Chem. [2] **67**.

I. $Ar\cdot N : N\cdot CH<\begin{array}{l}CN\\COOR\end{array}$ II. $Ar\cdot NH\cdot N : C<\begin{array}{l}CN\\COOR\end{array}$ III. $\begin{array}{l} CN\cdot C\cdot COOR \\ \| \\ Ar\cdot NH\cdot N \end{array}$

IV. $\begin{array}{l} CN\cdot C\cdot COOR \\ \| \\ N\cdot NH\cdot Ar \end{array}$ V. $\begin{array}{l} Ar\cdot N \\ \| \\ N\cdot CH<\begin{array}{l}CN\\COOC_2H_5\end{array} \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} N\cdot Ar \\ \| \\ N\cdot CH<\begin{array}{l}CN\\COOC_2H_5\end{array} \end{array}$

VII. $CN\cdot C<\begin{array}{l}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\N : N\cdot C_6H_5\end{array}$ VIII. $\begin{array}{l} Me\cdot N : C : C\cdot COOC_2H_5 \\ Ar\cdot N : \underset{|}{N} \end{array}$ IX. $\begin{array}{l} NC\cdot C : C(OC_2H_5)\cdot O\cdot Me \\ \underset{|}{N} : N\cdot Ar \end{array}$

395; C. **1903**. I. 1345), noch ein drittes und viertes Isomeres aufgefunden haben, welche er wegen ihrer roten Farbe u. ihrer (scheinbaren) Unfähigkeit, Acylderivate zu bilden, als stereoisomere Azokörper (V. und VI.) ansprach. — Diese Angaben WEISBACHs sind irrtümlich: seine „γ-Form" hat sich als unreines β-, seine „δ-Form" als unreines α-Derivat erwiesen. — Die rote Farbe der γ- und δ-Verbb. ist auf Verunreinigung mit minimalen Mengen Formazylcyanid (VII.) zurückzuführen, das sich aus Cyanessigester und Diazosalzen in stark alkal. Lsg. bildet. — Eine Beimengung von Formazylverb. ist auch die Ursache jener violettroten Farbenrk. mit konz. H_2SO_4, welche die γ- und δ-, nicht aber die α- u. β-Form zeigen. — Durch Acetylchlorid werden alle Modifikationen des „Benzolazocyanessigesters" gleich

schwierig und unvollständig acetyliert. — Die Auffassung der beiden Verbb. III. und IV. als stereoisomere Hydrazone wird durch ihre grofse Ähnlichkeit im physikalischen u. chemischen Verhalten, sowie durch die Existenz zweier verschiedener Acetylderivate, $Ar \cdot N(COCH_3) \cdot N : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, gestützt, die miteinander stereoisomer sein müssen, und von welchen das eine durch Umkristallisieren in das andere übergeführt werden kann. — Die im experimentellen Teil geschilderte Konfigurationsbest. weist dem α-Hydrazon die Formel III. und dem β-Derivat Formel IV. zu. Beide Hydrazone bilden primär auch 2 verschiedene Salzreihen, denn aus der Sodalsg. der α-Form wird beim Ansäuern wieder die α-Form, aus der Sodalsg. der β-Form wieder die β-Form (allerdings mit α-Form verunreinigt) zurückerhalten. Diese durch Alkalicarbonate nur langsam veranlafste Umlagerung bewirken Ätzalkalien so rasch, dafs aus der NaOH-Lsg. beider Hydrazone nur die stärker saure α-Form gefällt wird. — Kompliziert werden diese Verhältnisse noch dadurch, dafs höchst wahrscheinlich beide Hydrazone Pseudosäuren sind, u. dafs dementsprechend die B. der Salze (VIII. und IX.) erst nach Verschiebung des beweglichen H-Atoms der Imidgruppe vor sich geht.

Die *Rk. zwischen Diazoverbb. und Cyanessigester*, sowie anderen *alkalil., schwach sauren Verbb.* führt bei Ggw. von überschüssigem Alkalihydroxyd (manchmal auch von Alkalicarbonat) infolge der verseifenden und spaltenden Wirkung des Alkalis mehr oder minder leicht zu Nebenprodd. (sauren Estern u. Formazylverbb.); dieser Übelstand läfst sich vermeiden, wenn man *Na-Acetat* anwendet und die zur Lsg. der Ester erforderliche Menge A. hinzufügt. So erhält man aus Cyanessigester, Malonester und Malonnitril nach dem Fällen mit W. sofort reine *Hydrazone*, allerdings in geringerer Ausbeute als aus alkal. Fll. — Von den *isomeren „Benzolazocyanessigestern"*, die man nunmehr richtiger als *stereoisomere Cyanglyoxylsäurephenylhydrazone* zu bezeichnen hat, schm das *α-Derivat* bei 125°; der von KRÜCKEBERG und WEISBACH zu 82° angegebene F. der *β-Verb.* ist zu niedrig und trifft nur für mit kleinen Mengen α-Hydrazon verunreinigte Präparate zu. Aus w. Lg. ausfallende, völlig reine β-Verb. schm. bei 85—86°, isomerisiert sich aber in h. Solvenzien stets partiell zum α-Derivat. — Verss., WEISBACHs *γ-Isomeres* aus stark alkal. Diazolsg. u. Cyanessigester bei tiefer Temperatur zu synthetisieren, ergaben zwar die verlangten dunkelroten Prismen vom F. 84—85°, zeigten aber zugleich, dafs es sich hier um Substanzproben handelt, welche mit dem durch Umlösen kaum zu entfernenden *Formazylcyanid* (VII.) verunreinigt sind. Dieses Formazylderivat (tiefrote, goldschimmernde Kristalle; F. 158—159°) l. sich schon in Spuren in konzentrierter H_2SO_4 mit tief violetter Farbe, während reines α- und β-Cyanglyoxylsäurephenylhydrazon mit der gleichen S. gelbe Lsgg. ergeben. Wurden die roten Kristalle wiederholt aus Lg., besser noch aus A. oder Ä., umgelöst, so veränderten sie weder ihre Farbe, noch ihre H_2SO_4-Rk.; neben ihnen liefsen sich aber nunmehr die gelben Prismen der β-Verb., sowie auch kleine Mengen α-Derivat nachweisen. — Bringt man Cyanessigester und Benzoldiazoniumchlorid bei Ggw. von Na-Acetat in Rk., so entstehen auch nicht einmal Spuren des angeblichen γ-Isomeren, das auch niemals aus völlig reinem α- oder β-Hydrazon zu erhalten ist. — Das vermutete *δ-Isomere* liefs sich nach den Angaben WEISBACHs überhaupt nicht gewinnen; an seiner Stelle bildeten sich zwar anfangs ebenfalls rote Kristalle, die aber nicht bei 118°, sondern bald höher, bald tiefer schm. und sich durch die H_2SO_4-Rk. als formazylcyanidhaltige α-Verb. erwiesen. — Mittels Acetylchlorid konnten bei 110° (allerdings wenig glatt) alle 4 Formen in das bei 158° schm. Acetylderivat, welches wahrscheinlich der α-Verb. zugehört, umgewandelt werden.

Der Nachweis, dafs die beiden „Benzolazocyanessigester" stereoisomere Hydrazone sind, wird indirekt dadurch erbracht, dafs aus Diazoniumsalzen und alkalil., schwach sauren Verbb. nur dann 2 Isomere hervorgehen, wenn diese asymmetrisch,

d. h. X·C(:N·NH·Ar)·Y, konstituiert sind; symm. Hydrazone vom Typus X·C(:N·NH·C_6H_5)·X existieren nur in einer Form. — Das ölige *Mesoxalsäurediäthylesterphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(COOC_2H_5)_2$, entsteht ziemlich leicht aus dem Diazosalz und Malonester in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat; durch 1 Mol.-Gew. Alkali wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu dem bei 114° schm. Monoäthylester verseift. — Auf gleichem Wege wurden erhalten das *Mesoxalsäurediäthylester-p-bromphenylhydrazon*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(COOC_2H_5)_2$ (gelbliche Nadeln aus Lg.; F. 76°), aus Malonester und p-Brombenzoldiazoniumacetat, und das *Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(COOCH_3)_2$. Den Angaben v. PECHMANNS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 858) ist hinzuzufügen, dafs der Methylester von wss. Alkalien leicht verseift wird, und HCl aus der gelben Alkalilsg. deshalb das sich bei 162—163° zers. *Mesoxalsäurephenylhydrazon* ausfällt. — Das *Mesoxalsäuredinitrilphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN)_2$ (SCHMIDTMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1168) wird ebenfalls am besten bei Ggw. von Na-Acetat dargestellt; durchsichtige, dunkelgelbe Prismen mit $^1/_2 C_6H_6$ aus Bzl., die an der Luft verwittern u. sich bei 146—147° zers. — Alle diese symm. Hydrazone liefsen sich nicht isomerisieren. Die Ester sind nur minimal sauer; in wss. Alkalien l. sie sich schwierig und unter rapider Verseifung; mit Na- u. K-Äthylat bilden sie dunkelrote Salze, die von W. sofort zerlegt werden. — Das Dinitril ist dagegen eine ausgesprochene S., die sich ohne merkliche Verseifung schon in verd. Alkalien l. und aus diesen Lsgg. durch CO_2 oder Mineralsäuren unverändert wieder gefällt wird; mit Acetylchlorid bildet es unter partieller Zers. ein *Acetylprod.* (Platten; F. 168—169°), das ebenfalls nicht isomerisierbar war. — Der Dimethylester liefert mit wss.-methylalkoh. NaOH in der Kälte das bei 125° schm. *Mesoxalsäuremonomethylesterphenylhydrazon;* von Äthylalkohol wird er leicht in den Diäthylester umgewandelt, so dafs man mit k. wss.-äthylalkoh. NaOH aus ihm das schon erwähnte, bei 114° schm. Derivat des Monoäthylesters gewinnt.

Die *Konfiguration der beiden Cyanglyoxylesterphenylhydrazone* ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Das α-Derivat ist entschieden saurer, denn es l. sich in Soda viel rascher und reichlicher als die β-Verb. Es stellt dementsprechend die alkalistabile Form dar. Das β-Isomere wandelt sich in Soda langsam, in NaOH fast momentan in das α-Derivat um. Durch CO_2 wird aus den Lsgg. der α- u β-Verbb. das β-Hydrazon gefällt, weil hier (ähnlich wie beim Phenylnitromethan) infolge der langsamen Einw. die in freiem Zustande stabilere Pseudosäure Zeit findet, sich vor dem Übergang in den festen Zustand zu isomerisieren. — Durch seine stark saure Natur und direkte Acetylierbarkeit gleicht das α-Derivat dem Hydrazon des Dinitrils, während das indifferentere β-Derivat dem Dicarbonesterhydrazon näher steht. Da nun bei der symm. Verb. das Cyan stärker acidifiziert als das Carboxäthyl, so wird das bewegliche H-Atom der NH·Ar-Gruppe im α-Cyanglyoxylsäureesterhydrazon (III.) dem Cyan, im β-Derivat (IV.) aber dem Carboxäthyl benachbart sein.

Die „*Ammoniakreaktion*" führte zu dem Resultate, dafs nur die cyanhaltigen Hydrazone, nicht aber die Dicarbonester, aus indifferenter Lsg. durch trocknes NH_3 gefällt werden. Die erhaltenen Salze waren jedoch ölig und gaben das NH_3 leicht wieder ab. Die NH_3-Derivate aus α- und β-Cyanglyoxylsäureesterhydrazon gaben bei der Zerlegung Gemische der α- und β-Form. Bei der Verseifung mit Soda verhalten sich die beiden Isomeren jedoch verschieden: Nach mehrstdg. Erwärmen auf 60° wurde aus der α-Verb. *Glyoxylsäurephenylhydrazon*, HOOC·CH : N·NH·C_6H_5 (gelbe Kristalle aus Bzl.; F. 137°), aus dem β-Derivat dagegen neben dieser Substanz auch Mesoxalsäurephenylhydrazon erhalten. — Die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe wird demnach hier durch die räumliche Nähe, bezw. Ferne des Komplexes $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$: in ähnlicher Weise beeinflufst, wie bei gewissen stereo-

isomeren Oximen. — Bemühungen, bei dem *Cyanglyoxylsäureesteroxim*, CN·C(: N·OH)·COOR, analog wie bei dem Hydrazon, Stereoisomerie nachzuweisen, waren ebenso wie alle Umlagerungsverss. vergeblich. — Während in der Regel stereoisomere Hydrazone trotz der Existenz stereoisomerer Oxime zu fehlen pflegen, ist mithin bei den Cyanglyoxylesterderivaten gerade das Umgekehrte der Fall. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2266—76. 8/7. [9/6.] Leipzig.) STELZNER.

Leon Tochtermann, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Thiobenzamid.* Thionylchlorid ersetzt im *Thiobenzamid* nicht (wie sonst bei Aminverbb.) die Aminwasserstoffe durch SO, sondern es bilden sich bei der gegenseitigen Einw. mehrere Körper, deren Trennung u. Identifizierung (durch Ausziehen mittels Bzl. und fraktionierte Kristallisation) ergab: *Benzothiobenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$, rote Kristalle F. 117°, l. in organischen Lösungsmitteln, gibt mit Silberoxyd Dibenzamid; *Verb.* $C_{21}H_{17}N_3S_2$ (Formel nebenstehend), weifse Nadeln, F. 88—90°, l. in organischen Lösungsmitteln, sehr indifferent; einen dritten, nicht rein zu erhaltenden Körper. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 1—2. Jan. 1905. 6/12.* 1904.].) BLOCH.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{matrix} N \cdot CS \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot CS \cdot C_6H_5 \end{matrix} \quad (?)$$

M. Nierenstein, *Über Tetraacetylellagsäure.* A. G. PERKIN und Vf. haben vor kurzem (S. 323) für *Tetraacetylellagsäure* einen F. von 313—316° angegeben, während Vf. selbst früher für diese S., aus *Myrobalanen* bereitet (vgl. Vf., Collegium **1905**. 21; C. **1905**. I. 701), den F. zu 276—279° gefunden hatte. Eine erneute Unters. ergab die Unrichtigkeit dieser letzten Angabe, indem auch die Myrobalanenellagsäure bei 313—316° schm. und in jeder Weise der von PERKIN und Vf. synthetisch dargestellten S. gleicht, da sie auch die GRIESSMAYERsche Rk. gibt. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Collegium **1905**. 181. 10/6. [1/6.] Leeds.) ROTH-Breslau.

E. Léger, *Über das Methylnataloemodin und das Nataloemodin.* (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 8—11. 1/7. — C. **1905**. II. 137.) DÜSTERBEHN.

E. Fedorow, *Über Kristallisation des Salzes* $C_{12}H_{17}N \cdot C_{10}H_{15}BrSO_4$. Dieses Salz des i-α-Benzylpiperidins mit Bromkampfersulfosäure zeichnet sich durch besonders unvollständige Kristallisation aus. Trotzdem ergaben Messungen des Vfs., dafs die betreffenden Kristalle der hemiprismatischen Symmetrie des monoklinen Systems angehören, und dafs der Winkel ihrer optischen Achsen ca. 45° beträgt. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **21**. 103—9. 9/6.) v. ZAWIDZKI.

S. Niementowski und **M. Seifert**, *Neue Dichinolyle.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau. **1905**. 168—69. Februar. — C. **1905**. I. 883.) BLOCH.

Zd. H. Skraup, *Berichtigung über die Diaminosäuren aus Kaseïn und Gelatine.* Die frühere Angabe, dafs sich *Diaminoglutar-* und *Diaminoadipinsäure* unter den hydrolytischen Spaltungsprodd. des Kaseïns befinden u. auch aus der Gelatine erhalten wurden (Monatshefte f. Chemie **26**. 243; C. **1905**. I. 1168), wird dahin berichtigt, dafs die vermeintliche Diaminoadipinsäure sich als d-Alanin und die Diaminoglutarsäure als ein Gemenge von d-Alanin mit Glykokoll herausgestellt hat. Aus käuflichem, nach HAMMARSTEN gereinigtem Kaseïn wurden regelmäfsig die Gemenge von Alanin mit Glykokoll isoliert, eine andere Kaseïnsorte ergab sofort reines Alanin. (Monatshefte f. Chemie **26**. 683. 8/6. [6/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Wolfgang Ostwald, *Über den Einflufs von Säuren und Alkalien auf die*

Quellung von Gelatine. Versuche über den Einfluſs von SS. und Alkalien auf die Quellung der Gelatine ergaben, daſs der zeitliche Verlauf im allgemeinen dem von HOFMEISTER bei der Quellung von Leimplatten in W. und Salzlsg. entspricht, mit dem Unterschiede, daſs wegen der im allgemeinen stärkeren und geschwinderen Quellung hier die Elastizitätsverhältnisse der quellenden Platten eine gröſsere Rolle spielen und so die Kurven stetiger oder allmählicher gestalten. Der Betrag der Quellung in Säure- oder Alkalilsgg. ist von der Konzentration der letzteren in komplizierter Weise abhängig, insofern, als in beiden die Quellungsstärke in sehr schwachen Konzentrationen $\left(\text{bis ca. } \frac{m}{210} \text{ bei HCl u. ca. } \frac{m}{100} \text{ bei K(OH)}\right)$ reinem W. gegenüber abnimmt und ein Minimum erreicht, bei stärkeren Konzentrationen wieder wächst und bei ca. $\frac{m}{40}$ bei HCl u. ca. $\frac{m}{36}$ bei K(OH) ein Maximum erreicht. Bei noch höherer Konzentration nimmt die Flüssigkeitsaufnahme wieder ab, u. zwar vom Maximum aus zuerst mit abnehmender Geschwindigkeit, dann (bei HCl) wieder mit zunehmender (bei KOH ist dieser letztere Teil der Kurve wegen des Zerflieſsens der Platten nicht bestimmbar). Die absoluten Quellungswerte sind im Maximum bedeutend gröſser als die im reinen W., gleiche Quellungszeit sowohl vorausgesetzt als auch bei Verss., das Maximum der Quellbarkeit bei einer Konzentration zu erreichen. Während bei optimaler Säurekonzentration 3- bis 4mal soviel Fl. als in reinem W. aufgenommen werden kann, ist dies in Alkali um ca. 3mal soviel möglich. Die Minima sind bei Berücksichtigung der sauren Eigenschaften der Gelatine von sehr nahe gleicher Tiefe und treten ebenfalls bei Berücksichtigung des genannten Umstandes bei sehr ähnlichen Konzentrationen auf. Die erhaltenen Kurven zeigen eine sehr genaue Parallelität, resp. Reziprozität mit den von v. SCHRÖDER gefundenen, welche die Abhängigkeit des Erstarrungsvermögens von Säure- und Alkalizusätzen zu Gelatinelsgg. darstellen. Bezüglich der weiteren Analogien und Schluſsfolgerungen muſs auf die Originalmitteilung verwiesen werden. (PFLÜGERS Arch. **108**. 563—89. 30/6. Berkeley. SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.) ABDERHALDEN.

Eduard Strauss, *Studien über die Albuminoide mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine.* Als wichtigste Ergebnisse seiner Zusammenstellung der über die Albuminoide bekannten und seiner eigenen Unterss. faſst Vf. folgende zusammen, den Nachweis der Lokalisation von Jod und Schwefel in der Heterosponginose, die Auffindung einer Heteroalbumose beim Ovokeratin, welche Eigenschaften besitzt, die von denen der bisher bekannten Heteroalbumosen abweichen. (CARL WINTERS Universitäts-Buchhandlung. Heidelberg 1904. 126 S. Sep. v. Vf.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch u. Stevens, *Über die Gummienzyme (Gummasen), speziell den Nachweis des Stickstoffes in ihnen.* Gelegentlich einer Unters. des japanischen Lackes hatten Vff. die Lakkase und das Gummi in den Kreis der Unterss. einbezogen und suchten nach einer Methode, das Enzym und Gummi zu trennen. Sie machten hierbei die Beobachtung, daſs das Gemisch der beiden Körper, welche auf keine Weise quantitativ zu trennen sind, zwar die Rk. auf Oxydasen mit Guajaktinktur, aber die Rk. auf N weder nach der LASSAIGNEschen, noch nach der KEHRERschen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2525; C. **1902**. II. 480) gab. Beim Erhitzen mit trocknem KOH entwickelt die Substanz dagegen *Pyrrol.* Weitere Verss. er-

gaben, dafs jedes Gummi eine N-haltige, durch die LASSAIGNEsche Methode und ihre Modifikationen nicht nachweisbare, beim Erhitzen mit KOH Pyrrol liefernde Substanz enthält, die bei den meisten den Charakter einer Oxydase besitzt. Eine Ausnahme macht nur der *Traganth*, der zwar auch eine N-Substanz, aber keine Oxydase enthält. Die Unmöglichkeit, Gummi und N-Körper zu trennen, legt den Gedanken nahe, dafs es sich vielleicht um eine Verb. beider handelt. Jedenfalls ist sicher, dafs bisher noch niemals ein N-freies Gummi oder eine N-freie Arabinsäure zur Analyse gebracht wurde. — Aufser durch die B. von Pyrrol läfst sich auch dadurch der Beweis der Ggw. von N in den Gummasen erbringen, dafs man die Substanz im Verbrennungsrohr in einem O-Strome in Ggw. von CuO, aber bei Abwesenheit einer Kupferspirale verbrennt und die gebildeten Stickstoffsauerstoffverbb. in der vorgelegten Kalilauge nachweist.

Bei den Verss., den N mit Hilfe von Zinkstaub nachzuweisen, haben Vff. konstatiert, dafs jeder *Zinkstaub* des Handels beim Erhitzen mit KOH Ammoniak liefert. Die weitere Unters. ergab, dafs die N-(NH_3-)Rk. des Zinkstaubs in erster Linie zwar auf ein N-haltiges, durch Ä. extrahierbares Teeröl zurückzuführen ist, dafs aufserdem aber noch andere N-Verbb., die mit Kalilauge NH_3 entwickeln, darin vorkommen, u. zwar sowohl solche, die in W., als auch solche, die in HCl l. sind. Endlich ist zu beachten, dafs auch vollständig N-frei gemachter Zinkstaub, wenn derselbe einige Zeit an der Luft gelegen hat, wieder die Ammoniakrk. gibt. Zinkstaub eignet sich daher zu Prüfungen auf N sehr schlecht. Einen Kohlenstoffgehalt des Zinkstaubs konnten Vff. dagegen nicht feststellen. (Pharm. Centr.-H. **46**. 501 bis 507. 29/6. Bern und Ann Arbor.) DÜSTERBEHN.

Julius Zellner, *Zur Chemie des Fliegenpilzes* (*Amanita muscaria L.*). (Forts. von Monatshefte f. Chemie **25**. 537; C. **1904**. II. 909.) Eine im Fliegenpilz enthaltene Substanz bewirkt langsame, aber weitgehende Spaltung (fermentartige Verseifung) von in der Pilzsubstanz vorhandenen u. von fremden, mit Pilzpulver verriebenen Fetten (Olivenöl, Talg, Rüböl, Ricinusöl, Kokosfett). Entfettung des Pilzpulvers mit k. PAe. beeinträchtigt die Wirksamkeit des Fermentes nicht. Verd. SS. u. verd. Ammoniak beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Das Ferment ist unl. in W. — Darst. von *Ergosterin* aus Fliegenpilzen: Man befreit den alkoh. Extrakt vom A., rührt den Rückstand mit h. W. an, trennt die an der Oberfläche entstehende dicke Emulsion ab, erhitzt sie längere Zeit auf dem Wasserbade, läfst die geschmolzene Fettmasse erkalten und filtriert den fl. Anteil ab. Aus der Lsg. des Rückstandes in h. PAe. kristallisiert in der Kälte das rohe Ergosterin in Nadeln; es wird mit Lauge in h., alkoh. Lsg. gereinigt und wiederholt aus h. A. unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Kristallblätter, wahrscheinlich rhombisch (aus A.) oder Nadeln (aus h. PAe., Bzl., Aceton, CS_2); F. 154°; l. in CH_3OH und Chlf., wl. in k. PAe. Mit konz. H_2SO_4 und Chlf. (TANRET, J. Pharm. Chim. [5] **19**. 225) wird die Schwefelsäure rot, Chlf. bleibt farblos; mit W. wird die Schwefelsäure grün, dann blau und gibt an der Oberfläche einen weifsen Nd.; das Chlf. bleibt farblos. Mit Jod und konz. H_2SO_4 wird die Chloroformlsg. karminrot, die H_2SO_4 gelbrot mit hellgrüner Fluoreszenz. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 entsteht rasch in Blaugrün übergehende Purpurfärbung; mit W. erfolgt Umschlag dieser in Smaragdgrün. *Acetylprodukt* (TANRET), Kristallblätter, F. 169°, wl. in A., ll. in Chlf. erleidet beim Schmelzen keine tiefgehende Zers.; gibt mit H_2SO_4 und Chlf. keine Farbenreaktion.

Durch Dest. von Fliegenpilzpulver mit Wasserdampf entsteht *Amanitol*, weifse Flocken, F. 40°; l. in h. Ä. und PAe., unl. in Lauge; Reaktion neutral, Geruch an Petersilie erinnernd; gehört wahrscheinlich der Terpenreihe an. — Lichensterinsäure (BOLLEY, Annal. pharm. **86**. 44; KAISER, Chem. Unters. des Agaricus mus-

carius, Göttinger Dissertation, **1862**, 28) kommt im Fliegenpilzfett nicht vor; *Agaricin* (GOBLEY, Journ. d. Pharm. [3] **29**. 81; BOURDIER, Die Pilze, bearb. von TH. HUSEMANN, Berlin **1867**) ist wahrscheinlich identisch mit Ergosterin, bezw. Mannit (SCHOONBRODT, Jahresber. über die Forschung der Chemie **1864**. 613.)

Im PAe.-Extrakt sind also nachgewiesen Buttersäure (als Glycerid), Ölsäure, Palmitinsäure (frei u. als Glycerid), Glycerin (als Glycerid), Lecithin, Ergosterin (frei), Amanitol, äth., pilzartig riechendes Öl. Unter den in A. löslichen und durch Bleiacetat fällbaren Körpern befinden sich Propionsäure (BORNTRÄGER, Neues Jahrb. der Pharmacie, Speier **1857**. 222) u. Fumarsäure (DESSAIGNES, C. r. d. l'Acad. des sciences **37**. 782), keine Bernsteinsäure (APOIGER, Repertorium für Pharmazie [3] **7**. 289 u. Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmazie, **2**. 481). (Monatshefte f. Chemie **26**. 727—47. 8/7. [16/3.*].) BLOCH.

A. **Coehn** und **Wakelin Barratt**, *Galvanotaxis vom Standpunkte der physikalischen Chemie.* Unter Galvanotaxis versteht man die orientierende Wrkg. eines konstanten elektrischen Stromes auf lebende Wesen, die nach deren Tode aufhört oder wenigstens sehr viel schwächer wird. Die bisher zur Erklärung vorgeschlagenen Theorien sind unzureichend, dagegen genügt die Annahme, dafs die Tierchen eine elektrische Ladung tragen und von der entgegengesetzt geladenen Elektrode angezogen werden. Die Ursache dieser Ladung ist die ungleichmäfsige Durchlässigkeit der Protoplasmahülle für die verschiedenen Ionen der im Organismus vorhandenen Elektrolyte; sie ist z. B. für Cl' durchlässiger als für $Na^{\cdot}$. Daher laden sich z. B. *Paramecien* in destilliertem W. positiv und wandern zur Kathode. Andererseits laden sie sich in konz. NaCl-Lsg. negativ. Die Grenzkonzentration, bei der keine Ladung auftritt, liegt zwischen 0,01- und 0,1-n. NaCl. Der Eintritt der Umkehrerscheinung hängt nur vom osmotischen Druck, nicht aber von der chemischen Natur der Salzlsg. ab, wie an Verss. mit $NaHCO_3$ gezeigt wurde. In Lsgg. von Nichtelektrolyten, z. B. Rohrzucker, trat dagegen keine Ladungsänderung ein. (Naturw. Rundsch. **20**. 341—42. 6/7. Ref. nach Zeitschr. f. allgem. Physiol. 5. 1—9.) SACKUR.

V. **Schläpfer**, *Photoaktive Eigenschaften des Kaninchenblutes.* Das Blut und gewisse Organe des Kaninchens besitzen die Fähigkeit, eine Art Lichtstrahlen auszusenden, die die photographische Platte in charakteristischer Weise verändern. Diese Eigenschaft beruht auf vitalen u. postvitalen Oxydationsprozessen, an denen sich höchstwahrscheinlich Körper aus der Gruppe des Lecithins beteiligen. Die Photoaktivität wird zweifelsohne vom Sonnenlicht beeinflufst. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs dem Blute hierbei gleichsam die Rolle des Lichtüberträgers zukommt, an der sich vor allem das Hämoglobin in bestimmter Weise beteiligen könnte. (PFLÜGERS Arch. **108**. 537—62. Zürich. Pathol.-anat. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

T. **Browicz**, *Über die sekretorische Funktion des Leberzellkernes.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 250—53. März. — C. **1905**. I. 1414.) BLOCH.

Ch. **Porcher**, *Der Ursprung des Milchzuckers. Über die Extirpation der Brustdrüsen bei säugenden Weibchen.* Die Verss. sind an vier Ziegen u. einer Kuh ausführt worden. In den ersten Stunden nach stattgehabter Extirpation der Brustdrüsen der in voller Laktation befindlichen Tiere enthielt der Harn, welcher vor der Operation keine Reduktion zeigte, Zucker. 4—5 Stunden nach der Operation ist die Zuckerausscheidung am stärksten, es tritt zugleich eine Hyperglukämie auf. Nach 48 Stunden, oft auch schon nach 12—15 Stunden verschwindet der Zucker wieder aus dem Urin. Vf. schliefst aus diesen Resultaten, dafs das Blut seinen

normalen Zucker, die Glucose, der Brustdrüse zuführt. Diese bildet aus ihr Laktose. Fallen die Brustdrüsen weg, dann erscheint der nun nicht transformierte Zucker im Urin. Der Milchzucker entsteht also nur aus der Glucose des Blutes und nicht aus Glucose und Galaktose der Nahrung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 73—75. [3/7.*].) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jean Effront, *Über die Autophagie der Hefe.* Wenn man Bierhefe in destilliertem W. bei 30° aufbewahrt, so nimmt ihr Gewicht allmählich ab; die während des normalen Lebens in den Zellen angehäufte Diastase wirkt auch in Abwesenheit eigentlicher Nährstoffe weiter und bildet den Zellinhalt in einfachere Substanzen um. So kann sich A., CO_2 und Eg. bilden, wenn infolge der Ggw. von Amlyase und Cytase in der Zelle aus Glykogen und Zellulose Zucker entsteht, der unter der Wrkg. der Zymase zerfällt. Durch Zusatz bestimmter Stoffe mufs die Rk. begünstigt oder angehalten werden können. — I. *Die Aufzehrung der Hefe bei Ggw. von W.* 500 g reine, zu verschiedenen Malen mit destilliertem W. gewaschene und ausgeprefste Hefe, wird in 230 ccm W. gelöst und bei 30° aufbewahrt. Das Gesamtgewicht der Lsg. reduziert sich in 10 Tagen von 730 auf 694,6 g, das Volumen der Fll. von 673 auf 664. Es hängt dies zusammen mit einer CO_2-Entw., die besonders bis zum 5. Tag recht lebhaft ist. Sie kann herrühren von einem Zerfall des Zuckers; dann mufs man den geringen $C_2H_5 \cdot OH$-Gehalt der Endlsg., 4 g, mit der oxydierenden Wrkg. eines Ferments auf den A. erklären. Es ist aber auch möglich, dafs CO_2 schon selbst ein Oxydationsprod. ist und kein Prod. der bekannten Zuckergärung. Aber auch dann mufs die Existenz eines oxydierenden Fermentes angenommen werden. Wie aus den Beststt. der Gesamttrockensubstanz, des N_2-Gehaltes und der Asche hervorgeht, verliert die Hefe unter den bezeichneten Bedingungen innerhalb 10 Tagen 90% stickstofffreie Substanz; von N_2 gehen 85% verloren. In den filtrierten Endlsgg. wurden 0,00142% N_2 gefunden, von denen wiederum 2,8% aus koagulierbarer Substanz (Albumin etc.) 5,7% aus Albumose, 49,8% aus Peptonen, 41,4% aus Amiden stammten. Die Hefezellen zeigen sich u. Mk. mehr und mehr durchscheinend, die Vakuolen nehmen allmählich ab. Die Fermentkraft der Hefe wird geringer und verschwindet nach 10 Tagen völlig.

II. *Die Autophagie der Hefe bei Ggw. von A.* Der Zusatz von 42 ccm A. u. 1 ccm 60%ige HF zu 187 ccm W. sollte für 500 g Hefe Bedingungen schaffen, die der Wrkg. der Amylase und Cymase ungünstig waren, dagegen dem Trypsin günstig, die Aufzehrung der N_2-haltigen Substanz ohne Verlust an Kohlehydraten herbeiführen sollten. Gasentw. wurde jetzt nicht beobachtet, u. das Gesamtgewicht hatte nicht abgenommen, auch war aus dem gleichbleibenden A.-Gehalt zu sehen, dafs keine alkoh. Gärung stattgefunden hatte. Die Proteïnsubstanzen der Hefe aber waren stark angegriffen worden, u. der N_2-Gehalt war von 11,2 g am Anfang auf 1,11 g nach 10 Tagen und 0,831 g nach 30 Monaten zurückgegangen. Von den 0,00159% N_2 der filtrierten Lsg. nach 30 Monaten waren wiederum 0% Albumin, 2,4% Albumose, 39,5% Pepton u. 57,9% Amin. Das Aussehen der Zellen u. Mk. war verändert, aber in anderer Weise als unter der Einw. des reinen W., die Fermentkraft der Hefe wird geschwächt, ist aber selbst nach 30 Monaten noch nicht verloren.

In ganz geringer Menge auftretende Prodd. der Autophagie der Hefe sind auch Formaldehyd und Amylalkohol, von denen der Aldehyd nach 12 Monaten in einer Menge von 30 mg aus 600 g Fl., der A. nach 2 Jahren mit 8 ccm aus 2 l Fl. gewonnen wurde. Der Amylalkohol tritt in Leucin u. Tyrosin auf u. bildet sich wohl

beim Zerfall des Leucins zusammen mit NH_4-Carbonat. (Mon. scient. [4] **19.** II. 485—91; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33.** 847—50. Juli.) LEIMBACH.

H. Uzel, *Über den auf der Zuckerrübe parasitisch lebenden Pilz Cercospora beticola Sacc.* Durch Abbildungen unterstützt, wird der Pilz und die von ihm verursachte *Blattfleckenkrankheit* der *Zucker-* und *Futterrübe* eingehend beschrieben und die für die Bekämpfung des Pilzes bisher vorgeschlagenen Maſsnahmen erörtert. Die genannte Krankheit kann eine erhebliche Verminderung des Gewichts und des Zuckergehalts der Rüben herbeiführen. Das Auftreten des Pilzes scheint von der Witterung sehr beeinfluſst zu werden; in dem trockenen Sommer 1904 z. B. konnte Vf. das V. des Pilzes in Böhmen nicht feststellen. Schlieſslich wird auf einige ähnliche Blattflecken hervorbringende Blattpilze hingewiesen. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29.** 501—12. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

Josef Schorstein, *Förderung der Luftmycelbildung auf der Oberfläche verpilzter Hölzer durch Behandlung mit Formaldehyd.* Vf. hat beobachtet, daſs künstlich mit Hymenomyceten verpilzte Hölzer, die die Eigenschaften natürlich verfaulter Hölzer zeigten, einige Tage, nachdem sie mit 40 %ig. Formaldehyd übergossen worden waren, sich mit Luftmycelen überzogen, die Reinkulturen der Hymenomyceten darstellten. Ebenso bedeckten sich Holzstücke, die, ohne oberflächliche Pilzspuren zu zeigen, seit Wochen in Glasgefäſsen gelagert hatten und mehrere Tage in 5 %ig. Formaldehyd untergetaucht belassen wurden, nach 14 Tagen mit Luftmycelen der Hymenomycetenkulturen aus dem Inneren der Hölzer. Eine Formalindesinfektion in Gebäuden zur Bekämpfung des *Hausschwammes* wäre demnach ganz zwecklos. Eventuell werden sich pilzverdächtige Hölzer durch Behandeln mit 5 %ig. Formaldehyd zum Austreiben der Lufthyphen bringen lassen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8.** 633—34. Juni.) MACH.

Agrikulturchemie.

Oskar Loew, *Über Kalkdüngung.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der bei der Kalkung der *Böden* in Betracht zu ziehenden Faktoren, der von ihm aufgestellten Theorie der Funktionen von CaO und MgO in der Pflanze und der Bedeutung eines richtigen Verhältnisses von CaO : MgO im Boden (vgl. Landw. Jahrbb. **34.** 131; C. **1905.** I. 895) und verteidigt seine Auffassung gegen verschiedene dagegen erhobene Einwände. Die Wichtigkeit eines bestimmten Mengenverhältnisses zwischen CaO und MgO, welches in die Pflanze gelangt, verliert nach Vf. dadurch nichts an Bedeutung, daſs CaO u. MgO gewisse bodenverbessernde Wrkgg. (besonders bei Ton- und Humusböden) ausüben, die ebenfalls eine Ertragssteigerung zur Folge haben und im Auge behalten werden müssen. Vom physiologischen Standpunkt läſst sich schlieſsen: Übertrifft der Gehalt des Bodens an MgO den an CaO um das Doppelte und mehr, so ist Weiſskalkzufuhr anzuraten. Ist der Gehalt an CaO bedeutend gröſser als der an MgO, so wird Düngung mit MgO Vorteil bringen, auch dann, wenn die absol. MgO-Menge des Bodens für eine volle Ernte ausreichen würde. Ist im Boden an CaO und MgO nur sehr wenig vorhanden, so wird Dolomit oder Graukalk von groſsem Vorteil sein. Der Best. des MgO-Gehalts der Böden ist mehr als bisher Beachtung zu schenken. Es ist nur in speziellen Fällen richtig, den Gehalt an MgO mit dem an CaO gleich zu bewerten. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8.** 583—602. Juni. Tokio.) MACH.

Oskar Loew, *Über das Kalkbedürfnis verschiedener Pflanzenorgane.* Die vor

kurzem aufgestellte Behauptung, dafs Pflanzen (Gerste und Erbsen) in Wasserkulturen dann den Maximalertrag lieferten, wenn der MgO-Gehalt der Lsg. den an CaO um das $2^1/_2$-fache überträfe, hat Vf. veranlafst, an der Hand der von WOLFF zusammengestellten Aschenanalysen zu zeigen, dafs in der Asche der ganzen Pflanze (ohne Wurzel) gewöhnlich viel mehr CaO als MgO enthalten ist, dafs vor allem die Blätter durch ein grofses CaO-Bedürfnis und einen niedrigen MgO-Gehalt ausgezeichnet sind, und dafs auch die Wurzel, obwohl ihr CaO-Bedürfnis weit geringer ist, als das der Blätter, doch in der Regel einen ziemlichen Überschufs an CaO aufweist. Nur in den Samen herrscht meistens der MgO-Gehalt vor. Der oben erwähnte Befund ist daher nach Vf. nur so zu erklären, dafs 1. bei der Wägung der eventuell noch sehr jungen Pflanzen wahrscheinlich das Wurzelgewicht den Ausschlag gegeben hat, da die Wurzel, wie frühere Verss. des Vfs. gezeigt haben, bei MgO-Überschufs unter Umständen mehr wächst als bei CaO-Überschufs, während sich bei Stengel und Blättern stets eine Minderentw. zeigte, und dafs 2. an Stelle von primärem Kaliumphosphat sekundäres verwendet wurde, so dafs es weit mehr an Mg-Salz bedurfte, bis sich eine schädliche Wrkg. zeigen konnte. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 603—8. Juni. Tokio.) MACH.

Josef Adorján, *Die Lage des Weizenkorns in der Ähre und die Auswahl des Saatgutes.* Von den Ähren dreier verschiedener Weizensorten hat Vf. die einzelnen Lager (die an der Spindel beiderseits staffelförmig sitzenden 2—3 Ährchenkomplexe) getrennt und ermittelt, dafs bei 7-lagerigen Ähren die Körner des 3. Lagers das höchste absolute Gewicht, die geringste Mehligkeit, die höchste D. (die Best. der D. ist mit manchen Ungenauigkeiten behaftet), sowie den höchsten Gehalt an Roheiweifs besitzen. Es wird somit die praktische Auffassung, dafs das schwerste Korn auch die besten Eigenschaften besitzt, bestätigt. Für die Gewinnung von Saatgut wird eine Ausscheidung der schwersten Körner durch Reutern oder Centrifugieren genügen, für die Gewinnung von Körnern, die zur Veredelung dienen sollen, wird das 3. und eventuell das 4. Korn (bei mehr als 7-lagerigen Ähren) auszulesen sein (s. nachst. Ref.). (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 609—28. Juni. Ungar.-Altenburg. Vers.-Stat. f. Pflanzenbau.) MACH.

Josef Adorján. *Der Einflufs der Qualität des Korns auf den Ertrag des Weizens.* Von 2 der in den vorstehend beschriebenen Unterss. geprüften Weizensorten hat Vf. die Körner der einzelnen Lager in kleinen Parzellen getrennt angebaut und hierbei gefunden, dafs der Ernteertrag von den mittleren Körnern der Ähre am höchsten war, während der Ertrag von den mehr gegen den Gipfel, bezw. das untere Ende der Ähre stehenden Körnern successive abnahm. Es erscheint somit erwiesen, dafs die auf der Mitte sitzenden gewichtigsten Körner ihren guten Eigenschaften entsprechend auch den gröfsten Ertrag liefern. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 629—32. Juni. Ungar.-Altenburg. Vers.-Stat. f. Pflanzenbau.) MACH.

Analytische Chemie.

Di Cristina, *Neue Methode, um Schnitte von in Zelloidin eingeschlossenen Stücken aneinander zu fügen.* Vf. empfiehlt, die betreffenden Schnitte auf ganz kurze Zeit in 94%ig. A. zu legen und dann sie auf die Objektgläschen zu bringen, die vorher mit einer Schicht, bestehend aus 5 Teilen Eieralbumin und 1 Teil neutralem Glycerin, bestrichen worden. Durch die koagulierende Wrkg. des A. auf das Albumin werden die Schnitte fest aneinandergefügt und können dann allen erforderlichen Manipulationen unterworfen, ja auch durch Behandlung mit

absol. A. vom Zelloidin befreit werden, ohne Veränderungen zu erleiden. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 99—100. 15/6. [26/3.] Berlin.) ROTH-Breslau.

Leo Liebermann u. **Paul Liebermann**, *Ist zur Guajakreaktion die Gegenwart einer Katalase notwendig?* Nach früheren Unterss. (PFLÜGERS Arch. **104**. 207; C. **1904**. II. 882) ist zum Zustandekommen des Mechanismus der Guajakreaktion die Ggw. eines Autooxydators, welcher den molekularen O (Luft-O) aufnehmen u. aktivieren, aber auch, und zwar noch leichter, durch sauerstoffreiche, vielleicht superoxydartige Körper dieselbe Veränderung erfahren, d. h. in eine lockere, durch gewisse Katalysatoren zersetzbare O-Verb. überführt werden kann. Ein solcher Autooxydator findet sich im Guajakharze, sei es als selbständiger Körper, sei es als Gruppe einer Verb. von gröfserem Molekül. Ferner ist es notwendig, die Ggw. der als Acceptor fungierenden *Guajakonsäure*, welche, wenn der aktive O auf sie übertragen wird, in die blaugefärbte Verb. übergeht, welche durch weitere Oxydation diese Farbe wieder verliert. Notwendig ist auch die Ggw. eines Katalysators, welcher die Übertragung des O besorgt, indem er sich selbst vorübergehend in eine lockere O-Verb. verwandelt. Vff. werfen nun die Frage auf, ob zum Zustandekommen der Guajakrk. in der Tat auch eine Katalase notwendig ist, oder ob nicht vielmehr der einfache O-Überträger genügt. Dies ist tatsächlich der Fall, wie Verss. mit Malzauszug, welcher keine Katalase, also kein auf H_2O_2 wirkendes Ferment enthielt, zeigten. (PFLÜGERS Arch. **108**. 489—98. 30/6. Budapest. Hygien. Inst. der Univ.) ABDERHALDEN.

Lindet und **L. Ammann**, *Einflufs der Elemente des schwarzen Mehles auf die Extraktion des Glutens und auf die Brotbereitung.* Die Extraktion des Glutens wird um so schwieriger, je weniger weifs das Mehl ist. Die Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dafs das Glutenin, welches in geringen Mehlen vorherrscht, die Extraktion des Glutens erschwert. Auch der Überschufs an SS. ist von Einflufs. — Stumpft man den Säuregrad mit Na_2CO_3 ab, so kann man etwas Gluten extrahieren. Vff. haben aufserdem im schwarzen Mehle eine mucilaginose Substanz entdeckt, welche vielleicht dem Amylan der Gerste entspricht. Ein weiteres Hindernis bilden die Zelluloseteilchen, welche eine Agglutination der einzelnen Glutenpartikelchen verhindern. Alle diese Umstände verhindern auch das Aufgehen des aus schwarzem Mehl geformten Teiges. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 56—58. [3/7.*].) ABDERHALDEN.

W. Landsberger, *Über Glycerinbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Anwendbarkeit der Extraktionsmethode auf die fermentativen Glycerinwässer.* Vf. verfährt zur Glycerinbest. nach der Acetinmethode ähnlich wie LEWKOWITSCH (Chem.-Ztg. **1889**. 659) für die Analyse von Unterlaugen angegeben hat. Ein Quantum Glycerinwasser = ca. 10 g reinem Glycerin, wird, event. mit Barytwasser, neutralisiert, mit dem 3—4fachen Volumen A. und dem $1^1/_2$fachen Volumen Ä. versetzt, nach dem Absetzen filtriert, mit A.-Ä. nachgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und, wenn kein Geruch nach Alkohol mehr wahrnehmbar, das Eindampfen noch ca. 20 Minuten fortgesetzt. Die eingedampfte Glycerinmenge wird gewogen und aus dem Durchschnitte zweier Proben, die nach dem üblichen Verf. acetyliert wurden, der Glyceringehalt bestimmt. Bei Ggw. nur geringer organischer Beimengungen lieferte auch das direkte Eindampfen der Glycerinwasser ohne vorherige Fällung mit A.-Ä. gute Resultate. Da die Acetinmethode trotz ihrer Vorzüge aber keine sonderlich bequeme ist, hat Vf. die neuerdings von SHUKOFF und SCHESTAKOFF (Z. f. angew. Ch. **18**. 294; C. **1905**. I. 1051) angegebene Extraktionsmethode mit den nach dem Acetinverf. erhaltenen Werten verglichen und im allgemeinen gute Übereinstimmung gefunden, wenn auch das Extraktions-

verf. regelmäfsig etwas zu hohe Werte lieferte. Ein Nachteil des letzteren ist, dafs es im günstigsten Falle 9 Stunden Zeit erfordert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12.** 150—52. Juli. [Mai.] Charlottenburg. Lab. d. Ver. Chem. Werke.) ROTH-Breslau.

G. Patein, *Eine neue Methode zur Untersuchung des Pyramidons.* (Vgl. BOURCET, S. 76.) Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. zur quantitativen Best. des in betrügerischer Absicht dem Pyramidon zugesetzten *Antipyrins* beruht auf der Tatsache, dafs Antipyrin mit Formaldehyd in Ggw. von HCl Diantipyrinmethan, $\begin{array}{l} CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_2\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \end{array}$, bildet (J. Pharm Chim. [6] **7.** 80; C. **98.** I. 238), während Pyramidon unter den gleichen Versuchsbedingungen unverändert bleibt. Man löst 1 g des fraglichen Pyramidons in 5 ccm W. und 5 ccm HCl, setzt 2 ccm 40 %ig. Formols hinzu, läfst entweder 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt 4 Stdn. auf dem Wasserbade, verd. darauf mit 10 ccm W. und macht mit NH_3 alkalisch. Bei Abwesenheit von Antipyrin bleibt die erkaltete Fl. völlig klar, bei Ggw. von Antipyrin scheidet sich dagegen das in W. fast unl. Diantipyrinmethan, F. 177—179°, in kristallinischer Form ab. Letzteres wird abfiltriert, mit W. gewaschen, getrocknet und gewogen. 0,2 g Antipyrin lieferten so 0,18—0,2 g Diantipyrinmethan (Theorie: 0,214). Das Filtrat wird dreimal mit Chlf. ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Chlf. zurückbleibende Pyramidon durch seinen F. 104—106° identifiziert. (J. Pharm. Chim. [6] **22.** 5—8. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Leo Liebermann, *Über Fettbestimmung.* Die vom Vf. in Gemeinschaft mit SZÉKELY (PFLÜGERS Arch. **72.** 360; C. **98.** II. 645) ausgearbeitete Methode der Fettbest. ergibt oft beträchtlich mehr Fett als die Ä.-Extraktionsmethode. Vf. wirft die Frage auf, ob vielleicht bei der Verseifung und der damit verbundenen Zerstörung der eiweifsartigen Substanzen aus diesen ätherlösliche Substanzen in gröfserer Menge entstehen. Völlig entfettetes Pepton, Eieralbumin und entfettete Zellulose gaben nach der Verseifungsmethode mit starker KOH behandelt nur so geringe, in Ä. l. Zersetzungsprodd., dafs diese bei den Fettbestst. keine nennenswerten Fehler verursachen. Der gewogene, aus Seifen, Phenolphtaleïn u. event. unverseifbaren, ätherlöslichen Substanzen bestehende Rückstand kann dazu dienen, auch diese letzteren Bestandteile mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die einfache Extraktionsmethode gibt nur dann mit der Verseifungsmethode annähernd stimmende Resultate, wenn tagelang mit A. und hernach mit Ä. extrahiert wird. Eine völlige Extraktion des Fettes ist kaum zu erzielen. (PFLÜGERS Arch. **108.** 481—88. 30/6. Budapest. Hyg. Inst. der Univ.) ABDERHALDEN.

Andrew Turnbull, *Dorschleberöl und seine Verfälschungsmittel.* Das in der Lederindustrie viel verwandte braunblanke *Leberöl* (cod oil) des Handels wird mit *Haifischöl*, *Menhadenöl*, *Harzöl* u. *Mineralöl* verfälscht. Die Konstanten von bestem *Dorschleberöl* sind D^{15}. 0,7279—0,9342, Refraktionsindex 1,4815—1,4834, VZ. 186,1 bis 189,5, Jodzahl 162,6—172,7, Unverseifbares 0,6—0,9 %, Maumenézahl 253,8° u. SZ. 8—45. *Menhadenöl* zeigte D^{15}. 0,933, Refraktionsindex 1,4823, Verseifungszahl 195,9, Jodzahl 159,9 und Maumenézahl 292,3. Vf. zeigt, wie diese Konstanten des Leberöls durch Verfälschungen beeinflufst werden, u. zwar durch Zusatz von Harz- u. Mineralöl besonders die D., der Refraktionsindex, die VZ. u. das Unverseifbare, durch Zusatz von Menhadenöl besonders die Maumenézahl. Ein gut raffiniertes Leberöl darf beim Stehen bei mäfsiger Temperatur kein Stearin absetzen. (Yearbook of the Manchester, Liverpool and District Tanners Federation 1905; Collegium **1905.** 175—79. 3/6.) ROTH-Breslau.

R. Torrese, *Einige Unterscheidungsreaktionen zwischen Nikotin und Cikutin.* Die *Dicyanhydrodioxypyridine* geben, wie bereits Guareschi, sowie Piccinini gezeigt (Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **34. 38**; C. **99.** II. 118; **1903.** II. 713), mit einigen Alkaloiden wl. charakteristische Ndd. Die folgende Tabelle enthält die Fällungsgrenze von *Nikotin-* u. *Cikutinchlorhydrat* durch derartige Verbb.:

Reaktive	Konzentration	Temp.	Nikotinchlorhydrat	Cikutinchlorhydrat
γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimid	Freie S., 0,9%	22°	Weifser, käsiger Nd., $^1/_{30000}$, bei ruhigem Stehen sogar $^1/_{35000}$	Weifser, kristallin. Nd., $^1/_{200}$, nach dem Stehen $^1/_{500}$
γ-Isobutyl-β,β'-dicyandioxypyridin	Freie S., 0,9%	22°	Weifser, kristallin. Nd., $^1/_{3000}$, nach dem Stehen $^1/_{6000}$	—
γ-Phenyl-β,β'-dicyandioxypyridin	Gesättigte Lsg. des NH_4-Salzes	14°	Weifser, kristallin. Nd., $^1/_{1000}$, nach dem Stehen $^1/_{3000}$	Weifser, kristallin. Nd., $^1/_{100}$, nach dem Stehen $^1/_{300}$
γ-Hexyl-β,β'-dicyandioxypyridin	Gesättigte Lsg. des NH_4-Salzes	14°	Weifser, kristallin. Nd., $^1/_{2000}$, nach dem Stehen $^1/_{5000}$.	Weifser, kristallin. Nd., nur beim Stehen $^1/_{100}$

Der mit der *Piperonylverb.* erhaltene Nd. erscheint u. Mk. wie eine gelatinöse M., in der nach 20—24 Stdn. Büschel fadenförmiger Kristalle auftreten. Beim Umkristallisieren aus sd. W. erscheinen lange, prismatische Kristalle, vereinzelt oder zu Büscheln vereinigt, wie bei Verwendung der Isobutylverb. Die Piperonylverb. fällt Nikotin noch in Spuren bei Ggw. von Cikutin unter B. des bereits früher von Piccinini (l. c.) beschriebenen *Salzes*, wl. in w. W., swl. in A., unl. in sd. Ä. Das entsprechende *Cikutinsalz* der *Piperonylverb.*, $C_8H_{17}N \cdot C_{14}H_7O_4N_3$, bildet tafelförmige, auch zu Haufen vereinigte, durchsichtige Kristalle, lufttrocken weifse, glänzende Schuppen, bei 247° sich rot färbend und bei 252° geschm., l. in sd. W., wl. in k. W., etwas l. in w. A., unl. in sd. Ä. — Die *Isobutylverb.* gibt mit Cikutinchlorhydrat auch bis zu einer Konzentration von $^1/_{100}$ keinen Nd. Das entsprechende *Nikotinsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2N_3)_2C_{10}H_{14}N_2$, u. Mk. ziemlich lange, durchsichtige, meist sternförmig angeordnete Kristalle, l. in w. W., wl. in w. A., unl. in sd. Ä., beginnt bei 180—200° sich zu bräunen und verkohlt bei 270°, ohne zu schm. Die mit der *Hexylverb.* entstehenden Ndd. erscheinen u. Mk. a) bei der Nikotinverb., bestehend aus prismatischen, sternförmig angeordneten Kriställchen, b) bei der Cikutinverb. nur nach 10—12 Stdn., bestehend aus kleinen, tafelförmigen Kristallen; die entsprechenden *Phenylndd.* erscheinen a) als fächerartig angeordnete lange Prismen und b) als dicke, tafelförmige Kristalle. — Die Fällungen geschahen stets mit 5 ccm des betreffenden Reaktivs auf 10 ccm der betreffenden Alkaloidlsg. — Vf. zeigt an einem Beispiel, wie sich mittels dieser charakteristischen Kristallformen die Ggw. von Nikotin oder Cikutin, ja beider Alkaloide zusammen durch Extraktion nach Stass-Otto nachweisen läfst. In der zu prüfenden Fl. dürfen keine Metallsalze, vor allem nicht Alkali- und Erdalkalisalze vorhanden sein. Ferner ist noch zu beachten, dafs auch *Anilin*, das allerdings durch seine charakteristischen Rkk. leicht zu erkennen ist, mit Piperonyldicyanglutakonimid einen Nd. gibt, zu Büscheln vereinigte, fadenförmige, gekrümmte Kristalle, und ebenso noch *Sparteïn*, die ebenfalls nach dem Stass-Ottoschen Verf. neben Nikotin und Cikutin in der Fl. sich finden können. Jedenfalls aber geht aus den durch Abbildungen der betreffenden Kristallformen erläuterten Unterss. hervor, dafs besonders Piperonyldicyanglutakon-

imid die typischen Kristallformen des Nikotins (ziemlich lange, dünne, durchsichtige Prismen), bezw. Cikutin (tafelförmige, kurze Prismen) stets deutlich hervortreten läfst. Vor allem aber zeichnen sich diese Dioxypyridine durch ihre Empfindlichkeit aus, wie die folgende Zusammenstellung der bisher zur Unterscheidung von Nikotin und Cikutin angegebenen Rkk. dartut:

Reaktive	Cikutin	Nikotin
Phosphormolybdänsäure	Gelber Nd., $^1/_{100}$	Gelber Nd., $^1/_{40000}$
Chlorplatinsäure	—	Gelber, kristallin. Nd., $^1/_{5000}$
Chlorgoldsäure	—	Flockiger, gelbroter Nd., $^1/_{10000}$
Quecksilberchlorid	Gelber Nd.	Flockiger, weifser, kristallin. Nd., $^1/_{1000}$
Platinjodürkalium	Schwarzer Nd., kein Nd. nach vorherigem Zusatz von Essigsäure	Schwarzer Nd., auch bei Ggw. von Essigsäure
Rhodankaliumplatinat (GUARESCHI)	Öliger, roter Nd., bis $^1/_{1000}$ kein Nd.	Gelber, kristallin. Nd., in Lsg. bis $^1/_{3000}$
Jodjodürkalium	Gelber Nd.	Gelber Nd., $^1/_{1000}$, bei Überschufs des Reagenzes braun.
Äth. Jodlsg. (ROUSSIN)	Kein Nd.	Eine äth. Nikotinlsg. gibt bis zu $^1/_{100}$ einen öligen, rotbraunen Nd., nach dem Stehen lange, rote Nadeln

(Estr. aus Giornale della R. Accad. di Medicina di Torino **10**. 1905. [9/12.* 1904.] 8 SS. Turin. Chem.-pharmaz. u. toxikol. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

J. **Warin**, *Über die Bestimmung der wirksamen Bestandteile der Faulbaumrinde und der Cascara sagrada-Rinde, sowie der Bestandteile ihrer Fluidextrakte.* (Forts. von C. **1905**. I. 966.) Das Pulver der Rinde von Cascara sagrada zeigte ohne Hydrolyse einen Gehalt von 4,15 ‰, nach vorausgegangener Hydrolyse einen solchen von 6,05 ‰ Emodin an. Zur Best. des Gehaltes dieser Rinde an Oxymethylanthrachinonderivaten bedarf es also zuvor einer Hydrolyse. Man erhitzt 0,5 g des Rindenpulvers 2 Stdn. unter wiederholtem, minutenlangem Umschütteln mit 50 ccm 2 %ig. H_2SO_4 auf 100°, erschöpft die erkaltete Fl. mit Ä., schüttelt die äth. Lsg. mit 50 ccm 2 %ig. Natronlauge bis zur Entfärbung u. bestimmt in dieser alkal. Lsg. den Emodingehalt kolorimetrisch in der l. c. angegebenen Weise. — Das Fluidextrakt der Faulbaumrinde ergab vor und nach der Hydrolyse einen Gehalt von 7,55, bezw. 7,60 g Emodin pro kg, das bittere Fluidextrakt der Cascara sagrada-Rinde nach der Hydrolyse einen solchen von 5,90, das entbitterte Extrakt einen solchen von 5,95 g Emodin pro kg. — Während also die Faulbaumrinde selbst einen 35 g Emodin pro kg entsprechenden Gehalt an Oxymethylanthrachinonen zeigt, enthält das Fluidextrakt nur 7,5 g, also nur $^1/_4$ der in der Rinde vorhandenen Oxymethylanthrachinonderivate. Die Cascara sagrada-Rinde enthält dagegen zwar weniger Oxymethylanthrachinone, ihr bitteres u. entbittertes Extrakt aber etwa die gleiche Menge, wie die Rinde selbst. Die aktiven Bestandteile dieser Rinden sind also in den Fll., welche zur Herst. ihrer Extrakte dienen, zu höchstens 7,5 ‰ l. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 12—14. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Ed. **Nihoul**, *Notiz über die Filtration der zur Analyse bestimmten Gerbstofflösungen.* Vf. schliefst sich hinsichtlich der PARKERschen Kerzenfiltermethode dem Urteil der zu ihrer Prüfung ernannten Kommission an, welche die Annahme derselben als offizielle Methode empfohlen hat (vgl. PARKER, Collegium **1905**. 56; C. **1905**. I. 838, sowie PAESSLER, Collegium **1905**. 66. 75; C. **1905**. I. 966). Nur in

einem Punkte kann er dem Urteil der Kommission nicht beistimmen, nämlich bezüglich der Haltbarkeit der Filterkerzen. Dieselben können zwar zu mehreren Filtrationen dienen, leiden aber ohne Zweifel bald bei dem Gebrauch und der erforderlichen Reinigung, so dafs von einem ökonomischen Vorteil der Filterkerzen gegenüber dem Papier kaum die Rede sein kann. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 68—74. Lüttich. Technolog. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

Léon Guillet, *Konstitution und Eigenschaften der Zinnstahle, Titanstahle und Kobaltstahle.* Die Methode ist die früher vom Vf. benutzte. Zinn löst sich zunächst im Fe und scheidet sich dann in Form bestimmter Verbb. aus. Zinnstahle mit mehr als 1 % Sn sind sehr hart und brüchig. Ausglühen hat denselben Einflufs wie auf gewöhnliche Stahle. C wird niemals als Graphit ausgeschieden. Beim Härten entsteht Martensit, wenn vorher Perlit vorhanden gewesen war. Titan bildet feste Lsgg. mit Eisen. Die mechanischen Eigenschaften bis zu einem Gehalt von 9 % Ti werden tabellarisch wiedergegeben; sie sind fast unverändert die des Stahls. Die Legierungen mit Co, welche bis zu einem Gehalte von 60 % dargestellt wurden, sind durchweg perlitisch, Co bringt keine Veränderung der Mikrostruktur hervor; auch die mechanischen Eigenschaften sind wenig verändert. Keine von den untersuchten Legierungen mit Sn, Ti oder Co besitzt einen industriellen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1689—91. [26/6.*].) SACKUR.

K. Andrlik, *Die Bestimmung des schädlichen Stickstoffs in der Rübe und in Zuckerfabriksprodukten.* Da die Kenntnis des schädlichen N (vgl. Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 906 u. 928; C. **1903**. II. 1094 u. 1095) für die Wertbeurteilung der Rübe von grofser Bedeutung ist und, wie Vf. zeigt, die Menge der Melasse sehr wesentlich beeinflufst, hat Vf. zur Best. dieses N ein einfaches Verf. ausgearbeitet, mit dem eine Best. des Zuckergehaltes verbunden werden kann: 100 g des wie üblich hergestellten Rüben- oder Schnitzelbreies bringt man in einen auf 403 ccm geeichten Kolben (das Volumen des Nd. und des Rübenmarks beträgt 3 ccm), verd. mit W. bis auf etwa 340 ccm, erwärmt im Wasserbad $^1/_4$ Stde. auf 80—85°, setzt 40 ccm $Cu(OH)_2$-Aufschlämmung zu (200 g Kupfersulfat, in 10 l W. gel., werden mit NaOH gefällt, der Nd. durch Dekantieren gewaschen, mit 20 ccm Glycerin versetzt u. mit W. zu 2 l verd.), schüttelt um, gibt 10 ccm einer Lsg. von 200 g Aluminiumsulfat auf 1 l zu, füllt auf ca. 408 ccm auf, mischt, erwärmt $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. auf 80—85°, kühlt, füllt mit A. bis zur Marke 403 auf und bestimmt in je 100 ccm des Filtrats den Gesamt-N nach KJELDAHL u. den Ammoniak-N + Amid-N, indem man mit 1 ccm konz. H_2SO_4 2 Stdn. am Rückflufskühler kocht u. mit MgO unter Zugabe von etwas Paraffin destilliert. Die Differenz von Gesamt-N und Ammoniak-N + Amid-N ergibt den schädlichen N. Zur Best. des Zuckers befreit man einen Teil des Filtrats von der Eiweifsfällung durch Schütteln mit Zn-Staub vom Cu und polarisiert die farblose Lsg. (Polarisationsbefund im 200 mm-Rohr × 1,042 = dem Zuckergehalt der Rübe, bezw. der Schnitte). Bei der Unters. von *Diffusionssaft* verwendet man auf 100 ccm 60 ccm $Cu(OH)_2$-Aufschlämmung u. 20 ccm Aluminiumsulfatlsg. und füllt auf 200 ccm auf, bei Unters. von *Dicksaft* (s. nachst. Ref.) auf 100 g 40 ccm $Cu(OH)_2$-Aufschlämmung u. 20 ccm Aluminiumsulfatlsg. und füllt auf 250 ccm auf, im übrigen verfährt man in der oben angegebenen Weise. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29**. 513—18. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Der Einfluſs des Stickstoffs auf die Reinheit der Dicksäfte.* Aus der Unters. einer gröſseren Anzahl von Dicksäften hat sich ergeben, daſs zwischen ihren Reinheitsquotienten und dem Gehalt an schädlichem N (s. vorst. Ref.) ziemlich regelmäſsige Beziehungen bestehen; ein Steigen der Menge des schädlichen N hat ein Sinken des Reinheitsquotienten zur Folge. Auf 1 Tl. schädlichen N entfielen 15,1—17,7, im Mittel 16,1 Tle. Nichtzucker. Der Reinheitsquotient Q der Säfte läſst sich mit Hilfe der Formel $Q = \frac{10\,000}{100 + K_N + N_S}$ berechnen, wenn der schädliche N auf 100 Tle. Zucker $= N_S$ bekannt ist, und K_N den Stickstoffkoeffizienten, d. i. die auf 1 Tl. schädlichen N entfallende Nichtzuckermenge bedeutet. Die Abweichungen der berechneten Quotienten von den wirklichen bewegten sich von —0,50 bis +0,60. Unter der durch die bisherige Erfahrung gerechtfertigten Annahme, daſs 97 % des Zuckers u. 90 % des schädlichen N aus der Rübe in den Diffusionssaft übergehen, läſst sich auch aus dem Gehalt der Rübe an Zucker und schädlichem N der Reinheitsquotient der saturierten Säfte berechnen. Nach Vf. ist anzunehmen, daſs die Berechnung auf dieser Grundlage nicht nur eine Bewertung der Rübenqualität zuläſst, sondern auch bei einem gegebenen Rübenmaterial einen Anhalt für den erreichbaren Saturationseffekt u. für die zu gewärtigende Melassemenge bietet. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29**. 519 bis 522. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

Emil Saillard, *Beitrag zur Kenntnis der Behandlung der Füllmassen.* Die in drei französischen Fabriken angewandte Behandlung der Füllmassen wird eingehend behandelt, und es werden hieran allgemeine Bemerkungen über die Kristallisation des Zuckers in den Füllmassen geknüpft. Zur Vereinfachung und Beschleunigung der Arbeit ist, abgesehen von der Verarbeitung reicherer und reinerer Rüben und der Behandlung des Sirups und selbst der Abläufe mit SO_2, wodurch weniger zähe und besser kristallisierende Prodd. gewonnen werden, auf die Eigenschaften der fertigen Füllmasse besonderer Wert zu legen, um die Reinheit u. den Salzquotient durch Abkühlen am schnellsten herabdrücken zu können. Als Mittel zur Erreichung dieses Zieles hebt Vf. besonders den der Neutralität möglichst genäherten Grad der Alkalität, die richtig geleitete Beschleunigung der Kristallisation durch Bewegung und die Regelung des Übersättigungskoeffizienten hervor. Bezüglich der weiteren Einzelheiten und der Erörterung der Frage, welches der beschriebenen Verff. das beste, u. welches zu befolgen ist, muſs auf das Original verwiesen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 627—50. Juni.) MACH.

K. Andrlik u. **V. Staněk**, *Über die Wanderung des Schwefels in einer Melassespiritusfabrik.* (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29**. 522—25. Juni. — C. **1903**. II. 812.) MACH.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle.* (Forts. und Schluſs von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 44. 75. 96; C. **1905**. I. 1674.) Der Bericht umfaſst die Forschungsergebnisse des Jahres 1904. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 122—25. Juni und 152—54. Juli.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 161523 vom 18/5. 1904. [29/6. 1905].
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur*

Darstellung von Kampfer aus Isoborneol. *Isoborneol* läfst sich durch Oxydation mit Sauerstoff oder Luft glatt in *Kampfer* überführen. Man gewinnt z. B. ein Prod., das neben dem unveränderten Isoborneol etwa 20% Kampfer enthält, wenn man ein Gemisch von 1 kg Isoborneol und 300 l Sauerstoff bei 180° über Spiralen aus Kupferdrahtnetz leitet.

Kl. 12o. Nr. 161663 vom 23/12. 1900. [29/6. 1905].

G. Hell & Co., Troppau, *Verfahren zur Reinigung sulfonierter Schwefelverbindungen der Mineralöle.* Das Verf. zur Reinigung *sulfonierter*, künstlicher wie natürlicher *Schwefelverbb.* der Mineralöle nach Entfernung der anorganischen Salze durch Dialyse ist dadurch gekennzeichnet, dafs die osmosierte Lsg. eingedampft, darauf mit Ätheralkohol ausgezogen und die Lsg. wiederum eingedampft wird. Auf diese Weise wird ein während der Dialyse entstandenes Oxydationsprod. entfernt, das den nicht gereinigten Präparaten eine schwarzbraune Färbung und eine dicke Konsistenz verleiht.

Kl. 12o. Nr. 161882 vom 30/3. 1902. [8/7. 1905].

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.* Die Darst. von Anhydriden organischer SS. aus den entsprechenden Salzen der Alkalien und alkalischen Erden mittels Sulfurylchlorid oder Gemischen von Chlor und Schwefligsäure ist bekannt. Man nimmt zur Darst. der Anhydride auf 1 Mol. Sulfurylchlorid vorteilhaft 4 Mol. eines Alkali- oder 2 Mol. eines Erdalkalisalzes der betreffenden S. Bisher erhielt man die besten Ausbeuten an Anhydriden aus den Salzen der Alkalien, während das Arbeiten mit Salzen der alkalischen Erden weniger günstig verlief. Dabei machte sich besonders das gleichzeitige Auftreten von gröfseren Mengen an Säurechlorid bemerkbar, das sich schwierig mit noch unangegriffenen organischsauren Salzen des Rückstandes umsetzt. Es entstehen Verluste, und man erhält ein mit Säurechlorid verunreinigtes Anhydrid. Es wurde nun gefunden, dafs Gemische von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden die Herst. der Anhydride ebenso leicht bewerkstelligen lassen wie die reinen Alkalisalze allein. Schon Zusätze von 10—15% an Alkalisalzen zu den organischsauren Salzen der Erdalkalien verhindern das lästige Auftreten von Chloriden dieser SS. neben den Anhydriden. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* aus einem Gemisch von 164 kg geschmolzenem, gepulvertem Natriumacetat mit 158 kg trockenem *Calciumacetat;* Ausbeute: 90%.

Kl. 12p. Nr. 161842 vom 1/9. 1903. [30/6. 1905].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines kieselsäurehaltigen Kaseïnpräparats.* Zur Herst. eines kieselsäurehaltigen *Kaseïnpräparats* wird das aus der Milch ausgeschiedene Kaseïn entweder im feuchten oder im trockenen Zustande mit Lsgg. von Alkalien behandelt und so in gel. Alkalialbuminate umgewandelt. Hierauf fügt man kieselsaures Natrium oder Kalium hinzu und zers. letzteres durch Zusatz einer geeigneten S., z. B. Essigsäure oder Phosphorsäure. Das Ausscheiden der voluminösen Kieselsäure gibt der Alkalialbuminatlsg. eine gelatinöse Konsistenz. Fährt man mit dem Zusatz der S. fort, bis die anfänglich stark alkal. reagierende Fl. nur noch schwach alkal. Rk. zeigt, so verwandelt sich die erstarrte M. wieder in eine Fl., welche nun Eigenschaften angenommen hat, die eine Benutzung der Fl. an Stelle von Eiereiweifs in der Technik möglich machen.

Schlufs der Redaktion: den 17. Juli 1905.