Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II. Nr. 7. 16. August.

Apparate.

L. L'Hôte, *Die Anwendung von Nickelgefäfsen im Laboratorium.* Nickel ist zwar recht widerstandsfähig gegen Alkalien, wird aber durch SS. stark angegriffen, verbindet sich auch leicht mit dem in der Bunsenflamme ausgeschiedenen Kohlenstoff. Nickelschalen lassen sich nun sehr gleichmäfsig vergolden und sind dann gegen SS. ganz unempfindlich, so dafs man SS. in ihnen beliebig konzentrieren kann. Dagegen ist eine starke Erhitzung zu vermeiden, da sich alsdann eine Au-Ni-Legierung bildet, die sich dem Nickel gleich verhält. Erhitzt man Nickelschalen in einem Muffelofen, so überziehen sie sich mit einer Oxydschicht, die auch bei weiterem Erhitzen ihr Gewicht nicht mehr ändert. Derartig geschützte Schalen hat Vf. bei der Milchunters. zur Best. des Trockengehaltes und der Asche mit bestem Erfolg benutzt. Für eine Platinierung eignet sich Nickel nicht. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 253—54. 15/7.) Woy.

O. Dony Hénault, *Über die genaue Regulierung der Temperatur von Thermostaten.* (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 97—105. — C. **1905**. I. 417.) Bloch.

Emil Geisel, *Ein neuer Gasentwicklungsapparat.* Der App., Fig. 16, löst in einfacher Form die Aufgabe, Gase aus zwei Fll. oder aus einer Fl. einerseits und einem Brei von pulverigem und fl. Material andererseits regelmäfsig u. automatisch zu entwickeln. Er dient hauptsächlich zur *Darst. von Salzsäure* aus rauch. HCl u. konz. H_2SO_4, von *schwefliger Säure* aus konz. H_2SO_4 und Disulfitlauge, von *Sauerstoff*, *Chlor*, *Diazotiergas*, von luftfreier *Kohlensäure zur N-Best.* aus ausgekochter Na_2CO_3- oder $NaHCO_3$-Lsg. (mit etwas festem Salz) u. ausgekochter HCl. Für die HCl-Darst. enthält z. B. *a* rauch. HCl, *b* und *c* konz. H_2SO_4; *d* ist bei *e* mit *c* verschmolzen. Beim Öffnen des Hahnes tritt durch 4 Löcher *f* die Trichterflüssigkeit nach Herabfliefsen an den Aufsenwänden gleichmäfsig mit der konz. HCl in *a* in Rk. Die Entleerung, Reinigung und Wiederbeschickung geschieht nach Aufsetzen eines Stopfens bei *g* durch den Tubus am Boden von *a*. — Zu beziehen von Victor Lietzau, Danzig. Durch Gebrauchsmuster geschützt. (Chem.-Ztg. **29**. 726—27. 5/7. Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Bloch.

James Dewar, *Kalorimeter aus flüssigem Wasserstoff und flüssiger Luft.* Das benutzte Kalorimeter hatte die schon früher beschriebene Form (Proc. Royal Soc. London **74**. 123; C. **1904**. II. 817). Die Empfindlichkeit eines Kalorimeters mit fl. Luft ist 2mal, eines solchen mit fl. H 14mal so grofs wie bei Verwendung von fl. Äthylen. Mit dem Luftkalorimeter wurden die spez. Wärmen von *Diamant*, *Graphit* und *Eis* bestimmt, und zwar zu:

	18 bis —78°	—78 bis —188°	—188 bis —252,5°
Diamant	0,0794	0,0190	0,0043
Graphit	0,1341	0,0599	0,0133
Eis	0,463	0,285	0,146

Die spez. Wärmen von Diamant u. Graphit bei den tiefsten Temperaturen sind viel niedriger als die irgend welcher anderer Stoffe. Auch die spez. Wärmen von 19 anderen untersuchten Stoffen nimmt mit sinkender Temperatur ab, am meisten die der Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin und Naphtalin.

Es wurde ferner die *latente Wärme* für eine Anzahl von Stoffen bestimmt, und zwar für O zu 51,15 kal., für N zu 50,4 kal. und für H zu 123,1 kal. Die latente Wärme der fl. Luft ist nicht ohne weiteres anzugeben, da die Zus. von Dampf und Fl. nicht die gleiche ist. Mehrere Experimente ergaben abweichende Zahlen, so dafs weitere Unterss. erforderlich erscheinen. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 325—40. 10/7. [8/6.*].) SACKUR.

Anton Landsiedl, *Zur Schmelzpunktsbestimmung organischer Substanzen.* Mittels des App., Fig. 17, wird die Abkühlung vermieden, welche bei anderen App. die

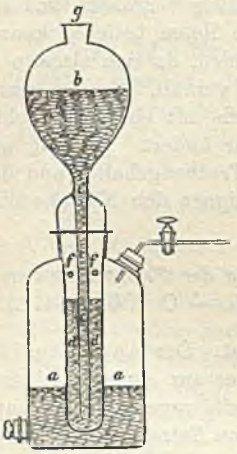


Fig. 16.

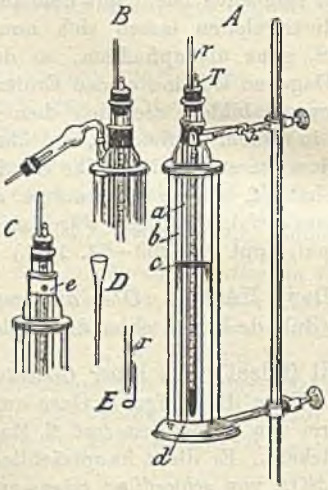


Fig. 17.

hohe Säule der Heizflüssigkeit durch Wärmeabgabe an die Luft erleidet; es können unmittelbar die korrigierten FF. abgelesen, die Substanz einfach bei einer dem F. der Substanz naheliegenden Temperatur eingeführt, die schon gebrauchten Kapillarröhrchen ohne Störung entfernt und ohne Unterbrechung eine neue Best. gemacht werden, wobei die Befestigung des Schmelzpunktsröhrchens am Thermometer entfällt. *a* enthält Thermometer *T* und Kapillarröhrchen, ist in den linsenförmigen Kolben *b*, der mit H_2SO_4 zu $^2/_3$ gefüllt ist, eingeschliffen; *b* ist mit der Luft durch verschliefsbaren Tubus [oder durch Loch *e* am Tubus (*C*) oder durch Chlorcalciumröhre (B) verbunden (mufs vor der Best. in Kommunikation gesetzt werden mit der Luft); *b* ist in ein Drahtnetz eingebettet und oben mit einer Hülle aus Asbestpappe bedeckt, auf welcher der verschlossene Cylinder *c* ruht. Zur Erleichterung des Ablesens kann eine Lupe verwendet werden. Die drehbare Röhre *r* dient zum Einführen und Festhalten der besonders dargestellten Röhrchen, zum Entfernen dient ein Holzspan, *E* zum Auffangen von gewöhnlichen Schmelzpunktröhrchen unten an *r*. Man liest die Temperatur des beginnenden Schmelzens ab. — Der App. ist gesetzlich geschützt u. zu beziehen von W. J. ROHRBECKs Nachf., Wien. (Österr. Chem. Ztg. [2] **8**. 276—77; Chem.-Ztg. **29**. 765—66. 15/6. 19/7. Wien. Lab. f. allgem. Chem. a. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Otto Bismer, *Kolorimeter.* Vf. beschreibt ein nicht in Kürze zu schilderndes Kolorimeter, welches vor den gebräuchlichen manche Vorteile hat, insbesondere für die Anwendung zur Unters. von Zuckersäften, aber auch bei Farbstoffen, bei kolorimetrischen Beatst. von NH_3, HNO_2, Fe etc. im Trinkwasser u. bei der Prüfung des Handelserdöls sehr wohl verwendbar ist. — Zu beziehen von DECKERT & HOMOLKA, Brünn. (Österr. Chem. Ztg. [2] **8**. 277—78. 15/6. Brünn. Chem. Technol. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfspannungen in ternären Gemischen. II. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **9**. 279—339. — C. **1904**. II. 170.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Bakker, *Theorie der Kapillarschicht.* Rein mathematische Abhandlung. (Vgl. Z. f. physik. Ch. **51**. 344; C. **1905**. I. 1123.) Es werden Formeln für die Kapillaritätskonstante, ihre Änderung mit dem Druck, für die Dicke der Kapillarschicht abgeleitet unter den beiden Voraussetzungen, dafs sich die D. einer Fl. in der Nähe ihrer Oberfläche ändert, und dafs die D. durch die Übergangsschicht hin stetig abnimmt, bis die DD. erreicht ist. (Ann. der Physik [4] **17**. 471—500. 18/7. [16/4.].) W. A. ROTH-Berlin.

John Trowbridge, *Seitenentladung von Elektrizität.* Eine Hochspannungsbatterie von 10—20000 Zellen ist nicht vollständig zu isolieren; es findet stets eine gewisse Ionisation statt, die einen Strom zur Erde veranlafst. Dies wird durch folgenden Vers. bewiesen. In einer T-förmigen GEISSLERschen Röhre ist die eine Elektrode *A* durch einen grofsen Widerstand mit dem positiven, die Elektrode *B* durch eine Funkenstrecke mit dem negativen Pol verbunden. Eine dritte Elektrode im senkrechten Schenkel ist geerdet. Wenn der Funken überspringt, findet eine sichtbare Entladung zwischen *B* und der Erdelektrode statt. Werden die Pole gewechselt, so springt die Entladung zwischen *A* und der Erde über. Ist zwischen der Erdelektrode und der Erde ein Kondensator eingeschaltet, so kann seine Kapazität durch photometrische Messung der Entladung mit einer bekannten Kapazität verglichen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 57—59. Juli.) SACKUR.

Hamilton Perkins Cady, *Konzentrationselemente in flüssigem Ammoniak.* Der Dissociationsgrad von Salzen ist in fl. NH_3 geringer als in W., daher weichen die berechneten Potentialdifferenzen in NH_3 mehr von den beobachteten ab als in W., wenn man in der HELMHOLTZschen Formel die Dampfdrucke den Konzentrationen proportional setzt; auch wenn man die aus der Leitfähigkeit berechneten Ionenkonzentrationen einsetzt, ist die Übereinstimmung schlecht. Dies gilt für Elektroden aus Na- und Ag-Amalgam in Lsgg. von NaCl, $NaNO_3$ und $AgNO_3$. Dagegen ist die Übereinstimmung gut für die Kette Pb-Amalgam — $Pb(NO_3)_2$ verd. — $Pb(NO_3)_2$ konz. — Pb-Amalgam. Cu- u. Zn-Amalgam geben keine definierten Potentiale, weil die Elektroden selbst angegriffen werden. Auch für Konzentrationsketten ohne Überführung — nach dem bekannten Schema — ist die Übereinstimmung besser. Für Ketten mit zwei verschieden konz. Amalgamen von Alkalien oder Erdalkalien und einer Lsg. ist die gefundene EMK. weit höher als die berechnete. Wahrscheinlich ist die Verdünnungswärme so beträchtlich, dafs sie die Störungen verursacht. In Pyridinlsg. wurden dieselben Werte erhalten; daraus geht hervor, dafs die EMK. nur von der Konzentration der Amalgame, nicht aber vom Lösungsmittel abhängt.

Schliefslich wurden Oxydations-Reduktionsketten mit Na-Amalgam u. $KMnO_4$ ($^1/_{50}$-n.) als Oxydationsmittel, HCO_2NH_4 ($^1/_{10}$-n.), KJ ($^1/_{10}$-n.) u. $Na_2S_2O_3$ als Reduktionsmittel gebaut. Die Potentialdifferenzen betrugen 0,35, 0,24 u. 0,31 Volt. Im allgemeinen zeigte sich, dafs für die Konzentrationsketten in fl. NH_3 bei seinem F. (—35°) ungefähr dieselben Gesetze gelten wie in wss. Lsgg. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 477—503. Juli. [Mai.] Lawrence. Kansas.) SACKUR.

T. Retschinsky, *Wiedervereinigung der Ionen in Luft.* Vf. resumiert: Der Koeffizient der Wiedervereinigung (α) (Molisierungskoeffizient) kann nach der Methode des nahezu gesättigten Stromes und nach der Methode der kleinen Stromstärke bestimmt werden. Die erste Methode ergibt für das Verhältnis des Wiedervereinigungskoeffizienten zum Elementarquantum (ε) für Luft vom Atmosphärendruck 4090, die zweite 4200. Bei kleinem Elektrodenabstand darf neben der Wiedervereinigung der Ionen ihre Adsorption an den Elektrodenoberflächen nicht vernachlässigt werden. $\frac{\alpha}{\varepsilon}$ nimmt mit sinkendem Druck ab, von 760—200 mm um etwa 300 pro 100 mm. (Ann. der Physik [4] **17**. 518—48. 18/7. [6/6.] Phys. Inst. Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Stark u. **R. Küch**, *Eigenschaften des Lichtbogens zwischen Metallelektroden in evakuierten Quarzgefäfsen.* Der Kathodenfall des Lichtbogens, der von Stromstärke, Druck und Temperatur unabhängig ist, hat die Bedeutung einer Atomkonstante. Um ihn genau zu bestimmen, mufs man die Messung in verdünntem Metalldampf in evakuierten Gefäfsen ausführen. Dabei fallen zugleich spektrale Komplikationen fort, die das Arbeiten an freier Luft erschweren. Die Gefäfswand mufs so stark erhitzt werden, dafs sich kein Metalldampf an ihr kondensieren kann. All diese Möglichkeiten bieten die neuen *Quarzlampen mit Metallfüllung* von HERAEUS-Hanau. Sie werden in 9—13 cm Rohrlänge in folgenden beiden Formen angefertigt: ⌐ und ⌐¬. Die Zuleitung der Elektrizität besorgen Stifte aus Nickelstahl, die in ein enges Ansatzrohr eingeschliffen und an ihrem aufsenliegenden Ende luftdicht mit dem Quarzglas verkittet sind. Die Füllung erfolgt durch Ansatzröhren, durch die das fl. Metall herabgleitet; nach gutem Evakuieren werden die Ansätze abgeschmolzen; auch kann man die Lampen dauernd an der Pumpe lassen. Die Zündung erfolgt wie bei den Hg-Lampen; nur dafs man die Lampen, um genügend leitenden Dampf zu erzeugen, stark erhitzen mufs, bis der sekundäre zündende Glimmstrom hindurchgeht. Eine Cd-Lampe kann man bereits mit 2 bis 3 Amp. brennen lassen, eine Pb-Lampe bei gleichen Dimensionen verlangt 8 bis 10 Amp. Die Zuleitungsstellen müssen gut gekühlt sein.

Die elektrischen und spektralen Eigenschaften der Flammen werden kurz skizziert. Bis jetzt sind folgende Lampen gebaut: Cd, Zn, Pb, Bi, Sb, Te und Se. Sie sollen in besonderen Publikationen ausführlich behandelt werden, so dafs hier nur auf den kurzen Abrifs ihrer Eigenschaften hingewiesen sei. (Physikalische Ztschr. **6**. 438—43. 15/7. [Juni.] Wissensch. Lab. von W. C. HERAEUS-Hanau.) W. A. ROTH-Berlin.

August Becker, *Messungen an Kathodenstrahlen.* Vf. mifst das Verhältnis von Ladung zu M. und die Geschwindigkeit der Strahlen, ihre Absorption in festen Körpern, in Gasen und die Reflexion und sekundäre Emission fester Körper. Er hält möglichst reine Versuchsbedingungen inne, so dafs seine Resultate genauer sind als die bisher erhaltenen. Die Versuchsanordnungen werden sehr ausführlich beschrieben und diskutiert, die früheren Arbeiten rekapituliert. Für Strahlen mit der Geschwindigkeit 35300 Volt ist $\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}747 \times 10^7$ C. G. S., die Geschwindig-

keit der Kathodenstrahlung $1{,}11 \times 10^{10}$ cm/sec^{-1}, für geringere Geschwindigkeiten $1{,}847 \times 10^{7}$. Aus der guten Übereinstimmung mit den Werten früherer Autoren folgt, dafs der Wert 1,8 für langsame Strahlen ganz sicher gestellt ist. — Die Absorptionsverhältnisse von verschieden dicken Blättchen von Au, Ag, Al u. Glimmer werden nach drei verschiedenen Methoden gemessen. Die Werte sind von der Methode und von der Dicke der durchstrahlten Schicht unabhängig. Relativ zur D. absorbieren am stärksten Al und Ag, weniger stark Cu und Au. Bei der Reflexion scheint die reflektierte Quantenmenge in geringem Mafse von der Dicke der reflektierenden Schicht abzuhängen. Auch bei der Absorption in Gasen gilt das Gesetz der Massenproportionalität nur angenähert. Die stärksten Abweichungen zeigen — nach verschiedenen Richtungen — H und He. An die Beobachtungen werden Spekulationen über den Aufbau der Gasmoleküle geknüpft. (Ann. der Physik [4] **17**. 381—470. 18/7. [9/4.] Phys. Inst. Univ. Kiel.) W. A. Roth-Berlin.

J. E. Burbank, *Induzierte Thoriumaktivität in Göttingen.* Wenn man einen negativ geladenen Draht oberhalb der Erdoberfläche der freien Luft aussetzt, so ist gewöhnlich die auf dem Draht induzierte Radioaktivität die des Ra. Vf. findet bei Vorverss., dafs die induzierte Radioaktivität langsamer abklingt. Die definitiven Verss. werden mit dem Elster und Geitelschen Elektrometer und mit einer von Gerdien verbesserten Form ausgeführt; sie ergeben in Übereinstimmung mit den Vorverss., dafs ein Teil der induzierten Aktivität vom Th herrührt. (Physikalische Ztschr. **6**. 436—38. 15/7. [Juni.] Geophys. Inst. Univ. Göttingen.) W. A. Roth-Berlin.

Edward S. Simpson, *Färbung des Glases durch Sonnenstrahlen.* Die Färbung des Glases ist in Westaustralien, an der Küste, wie in den inländischen Goldfeldern sehr häufig. In Perth nehmen oft die zur Erleuchtung unterirdischer Räume angebrachten Glasprismen nach 1—2 Jahren Amethystfärbung an; dem Sonnenlicht ausgesetzte Stellen färben sich tiefer als die nicht ausgesetzten. Emanationen aus dem Boden sind deshalb weniger als Ursache anzunehmen als die Sonnenstrahlen. (Chem. News **91**. 236. 26/5. Perth. Geolog. Survey Lab.) Bloch.

James Dewar, *Das Thermoelement als Mittel zur Messung tiefster Temperaturen.* Gas- und Widerstandsthermometer sind zur Messung von Temperaturen von 30 bis 40° absolut nicht geeignet. Daher wurden Verss. mit einem Thermoelement Platin-Neusilber ausgeführt und die Potentialdifferenzen benachbarter Temperaturen in einem Bereich von 15° bis zur Temperatur von festem H bei 20 mm Dampfdruck ausgeführt. Die Werte $\frac{dE}{dt}$ ergaben hierbei eine fast regelmäfsige Kurve. In der Nähe des Kp. von H gilt die Gleichung $\frac{dE}{dt} = 7{,}2 + \frac{1}{6}\,t$. Für andere Temperaturen gelten andere Koeffizienten. Der Kp. vom H liegt wahrscheinlich bei 15,7° absolut, der F. bei 14,4°. Nach dem Wasserstoff- und Heliumthermometer waren diese Temperaturen vom Vf. früher zu 19,63° und 14,34° angegeben worden. Die Empfindlichkeit des benutzten Thermoelementes ist bis zu Temperaturen von 6° absolut hinab noch sehr erheblich. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 316 bis 325. 10/7. [8/6.*].) Sackur.

Anorganische Chemie.

P. Gaubert, *Über die Kristallisationsverhältnisse des Schwefels.* Eine eingehende Unters. der kristallographischen und optischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen des Schwefels. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 157—80.) Hazard.

G. Bodländer, *Über Kaustizierung* (nach Versuchen von **Liban** mitgeteilt von **R. Lucas**). Der Prozefs der Kaustizierung nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$$

macht bei einem Gleichgewicht halt, wenn nämlich $\frac{(OH')^2}{(CO_3'')} = K$ ist. Da die Ausbeute A andererseits durch das Verhältnis von Ätzalkali zu Alkalicarbonat gegeben ist, also durch $\frac{(OH')}{(CO_3'')}$, so ist $A = \frac{K}{(OH')}$. Sie ist also um so gröfser, je verdünnter die Lsg. an Alkali ist. Dieser Schlufs wird durch ältere, sowie eigene Verss. bestätigt. Die Gleichgewichtskonstante ist bedeutend kleiner, als sie aus dem Löslichkeitsprod. des Kalkspats berechnet werden kann. Die Ursache ist die bedeutend gröfsere Löslichkeit des sich bildenden amorphen Calciumcarbonats. Die Thermodynamik ergibt, dafs Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nicht wesentlich verschiebt, dagegen wirkt sie stets reaktionsbeschleunigend. Das ausfallende $CaCO_3$ reifst stets Alkalicarbonat mit sich, wie man annimmt, unter B. von *Gaylussit*, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$. Dann würde das System 5 Phasen und 4 Bestandteile, bei gegebener Temperatur also keine Freiheit besitzen, und die Konzentration der Lsg. müfste eindeutig bestimmt sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dafs das Na_2CO_3 in fester Lsg. mitgerissen wird.

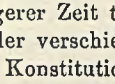
Die Ausbeute wird vermehrt, wenn man an Stelle von Ätzkalk Strontian oder Baryt benutzt, weil diese Hydroxyde leichter l. sind, u. besonders $SrCO_3$ swl. ist. Das Experiment bestätigte auch diese Forderung der Theorie. Zur praktischen Ausführung würde es sich empfehlen, die Hauptmenge des Carbonats mit Ätzkalk zu kaustizieren, in die abgezogene klare Lsg. Strontian einzutragen und so die Ätzalkalibildung vollständig zu machen. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1137—41. 21/7. [11/5.].)
SACKUR.

L. Hackspill, *Über eine neue Darstellung von Rubidium und Cäsium.* Metallisches Ca vermag nach MOISSAN bei Dunkelrotglut KCl und NaCl unter Abscheidung von freiem K, bezw. Na zu zers. Das Gleiche ist der Fall bei der Einw. von Ca auf RbCl und CsCl. Man bringt ein Gemisch von beispielsweise 12 g wasserfreiem RbCl u. 3 g Ca, letzteres in Form von Drehspänen, in einen eisernen Tiegel, führt diesen in eine Glasröhre von der Form eines weit offenen V, welches an seiner Spitze einen vertikalen Ansatz besitzt, ein, evakuiert die Röhre mit Hilfe einer Hg-Luftpumpe und erhitzt den horizontalen Teil der Röhre allmählich auf über 500°. Das Alkalimetall verdampft u. sammelt sich in der vertikalen Ansatzröhre an, welche man darauf abschmilzt. — Das LiCl wird in gleicher Weise durch Ca zers., doch ist das freiwerdende *Lithium* weit schwerer flüchtig, als das Rb u. Cs, so dafs bis jetzt nur Legierungen von Ca und Li erhalten werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 106—7. [10/7.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Benzian, *Das Monocalciumsilikat.* Das *Metakalksilikat*, $CaO \cdot SiO_2$, von den Zementchemikern Monocalciumsilikat genannt, ist die einfachste, zwischen CaO und SiO_2 überhaupt mögliche Verb. Sie kommt natürlich als der monokline Wollastonit vor u. ist künstlich in dieser Form noch nicht erhalten. Umgekehrt ist das künstliche, hexagonale Metasilikat noch nicht natürlich vorkommend gefunden worden. Vf. stellt zuverlässige Literaturangaben über die Eigenschaften dieses Körpers zusammen. Er konnte die sich anscheinend widerstreitenden Angaben von ZULKOWSKI, dafs $CaSiO_3$ quellen könne, u. von KAPPEN, dafs die Kristallteilchen unverändert klar und scharfkantig bleiben, dahin aufklären, dafs die tatsächlich stattfindende Quellung beim Austrocknen wieder rückgängig gemacht wird. Das

Monocalciumsilikat dürfte der erste anorganische Körper sein, an dem eine solche Erscheinung konstatiert worden ist. (Chem.-Ztg. **29**. 737—38. 8/7.) Woy.

Albert Colson, *Über ein Chromsulfat, dessen Säure teilweise verborgen ist.* Löst man grünes $Cr(OH)_3$, durch NH_3 aus violettem Chromalaun gefällt, in einer ungenügenden Menge verd. H_2SO_4 auf, so entsteht eine Lsg., welche den Körper $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$ enthält. Aus dieser Lsg. werden nur 3 Mol. H_2SO_4 durch $BaCl_2$ gefällt. Das 4. Mol. $BaCl_2$ ruft auch keine Wärmetönung mehr hervor. Nach längerer Zeit tritt jedoch Abscheidung von $BaSO_4$ ein, der Unterschied besteht nur in der verschiedenen Geschwindigkeit. (cf. S. 103). Die Ursache hierfür beruht auf der Konstitution des Sulfats. Dieses setzt sich rasch mit $BaCl_2$ um zu Chlorsulfat (s. nebenst. Formel), das seinerseits nur langsam unter Aufspaltung der Sauerstoffbindung mit weiterem Chlorid reagieren kann. Diese Hypothese wurde kryoskopisch bestätigt, denn die beim Vermischen von Chromsulfat- und $BaCl_2$-Lsg beobachtete Gefrierpunktserniedrigung beweist das Auftreten einer komplexen Verb. In dem resultierenden Chromchlorid ist das gesamte Cl durch $AgNO_3$ fällbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 119—22. [10/7.*].) Sackur.



A. Recoura, *Über das wasserhaltige Ferrisulfat. Molekulare Umwandlungen.* (Forts. von S. 296 u. 386). Läfst man eine konz. Ferrisulfatlsg. an der Luft verdunsten, so beginnt bei einer bestimmten Konzentration der Fl. diese basisches Ferrisulfat, $6(Fe_2O_3 \cdot 3SO_3) \cdot Fe_2O_3 + aq$, abzuscheiden. Einige Stunden später erstarrt die ganze Fl. zu einer schwammigen, feuchten M., einem Gemisch des eben erwähnten basischen Sulfats mit einer sauren Fl. Läfst man diese feuchte M. an der Luft weiter eintrocknen, so verbindet sich die saure Fl. mit dem basischen Sulfat zu dem festen, *gelben Ferrisulfat*, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$, welches indessen nicht ganz homogen ist. Verrührt man das fein pulverisierte gelbe Sulfat mit etwas W. und streicht den Brei in dünner Schicht auf flachen Tellern aus, so wandelt sich das gelbe Sulfat in 24 Stunden in ein reinweifses Sulfat von gleicher Zus., $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$, um. Unter dem Einfluſs dieser geringen Menge W. wird das gelbe Sulfat völlig gespalten; beim Verdunsten des W. erfolgt Wiedervereinigung der Komponenten unter B. eines isomeren, homogenen, *weifsen Sulfats*. Das gelbe und weifse Sulfat besitzen eine verschiedene Konstitution. Das weifse Sulfat löst sich ziemlich langsam in W., das gelbe augenblicklich. Ersteres ist in 96%ig. A. ohne Zers. l., letzteres spaltet sich innerhalb 24 Stdn. vollständig in unl. basisches Sulfat, $6(Fe_2O_3 \cdot 3SO_3) \cdot Fe_2O_3$, und l. saures Sulfat, $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3$. In absol. A. sind beide Sulfate ohne Zers. l. Das gelbe Sulfat wird, wie bereits erwähnt, durch eine geringe Menge W., ebenso an feuchter Luft in basisches und saures Sulfat gespalten, das weifse Sulfat dagegen nicht. Das gelbe Sulfat verhält sich also wie eine wenig beständige Verb. des basischen und sauren Sulfats. In gel. Zustande zeigen das gelbe, weifse und das wasserfreie Sulfat das gleiche Verhalten, d. h. die 3 Lsgg. geben die gleiche molekulare Gefrierpunktserniedrigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 108—10. [10/7.*].) Düsterbehn.

A. Cantoni und **J. Passamanik**, *Zersetzung des Zinkcarbonats durch Alkalichloride in Gegenwart von Wasser.* Nachdem Cantoni u. Goguelia (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 405; C. **1905**. I. 425) die Zers. der Erdalkalicarbonate durch Alkalichloride in wss. Lsg. studiert haben, verfolgen Vff. in gleicher Weise die Zers. des $ZnCO_3$. Die Wrkg. des NH_4Cl ist fast unabhängig von der Zeit der Einw., steigt dagegen sehr schnell mit der Temperatur u. der Konzentration des NH_4Cl. Durch KCl und NaCl wird $ZnCO_3$ nur geringfügig, unabhängig von Zeit der Einw. und

Temperatur, zers. Dagegen ist $ZnCO_3$ in Lsgg. dieser Salze löslicher als in reinem W. Eine molekulare Lsg. von NaCl (= 5,85%ig) nimmt bei 14° 0,0586 g $ZnCO_3$, eine ebensolche Lsg. von KCl (= 7,45%ig) 0,04768 g $ZnCO_3$ im Liter auf, während nach Essen in 1 l W. von 15° nur 0,01 g l. sind. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 258 bis 262. 15/7. Genf. Chem.-anal. Lab. d. Univ.) Woy.

Carl Friedheim, *Über sogenannte feste Lösungen indifferenter Gase in Uranoxyden.* Nach Kohlschütter und Vogdt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1419; C. **1905**. I. 1364) zers. sich beim Erhitzen des Hydroxylaminuranats auf 125° das Hydroxylamin in H_2O und NH_3, welche entweichen, und N und N_2O, welche in fester Lsg. zurückbleiben und mit SS., sowie bei 300° im Vakuum entweichen. Vf. bestreitet die Existenz einer festen Lsg. und erklärt das Zurückhalten der Gase dadurch, dafs sich bei vorsichtigem Erhitzen des Hydroxylaminuranats ein Anhydrid $UrO_2<^{O\cdot NH_3}_{O\cdot NH_3}>O$, gemengt mit Uransäure, bildet. Das Anhydrid zersetzt sich mit SS.: $UrO_2(ONH_3)_2O + H_2SO_4 = UrO_2SO_4 + (HO\cdot NH_3)_2O$; letztere Verb. ist unbeständig u. spaltet unter B. des unbekannten Anhydrids des Hydroxylamins W. ab: $(HO\cdot NH_3)_2O\cdot 2H_2O = (NH_2)_2O$; dieses zerfällt sofort: $2(NH_2)_2O = N + N_2O + NH_3 + H_3 + H_2O$. Das NH_3 bleibt als primäres Ammoniumsulfat gelöst; der H reduziert einen Teil des Urantrioxyds, so dafs nur N und N_2O entweichen.

Mit W. zersetzt sich die aus Hydroxylaminuranat bei 125° entstehende Verb. in der Kälte langsam, bei Siedehitze sehr rasch unter Gasentw.; es bildet sich auch NH_3, bezw. Ammoniumuranat. Bei Dest. mit NaOH entsteht dieselbe Menge NH_3 wie mit SS.; diese Reaktionen sprechen für die Annahme der *Anhydroverbindung* $UrO_2(ONH_3)_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2352—59. 8/7. [26/6.] Bern. Anorg. Univ.-Lab.) Bloch.

Henri Becquerel, *Aktivierung durch Uranium.* Vf. hat früher gezeigt, dafs aus Uranlsg. ein temporär aktiver Nd. erhalten werden kann. Seine Aktivität sinkt in 20—24 Tagen auf den halben Wert. Auch in einer Lsg., die Ra-Emanation enthält, kann ein solcher Nd. erzeugt werden, dessen Aktivität in 30 Minuten zur Hälfte abnimmt. Aus einer Lsg. von U und Ra-Emanation erhält man aktives $BaSO_4$, dessen Eigenschaften additiv durch das U und Ra bedingt werden. Ein durch Uranchlorür aktiviertes $BaSO_4$ verliert seine Aktivität auch bei Weifsglut im Knallgasgebläse nicht. Daher wurde zu ihrer Konzentration das folgende Verf. angewendet. Zu einer Lsg. von 50 g Uraniumchlorür wurden einige Gramm Kienrufs gegeben; diese zeigte nach dem Abfiltrieren und Trocknen dieselbe Aktivität wie 1,320 g schwarzes Uranoxyd. Nach dem Verbrennen im Pt-Schiffchen blieben einige sehr kleine schwarze Körnchen zurück, die scheinbar geschmolzen gewesen waren. Ihre Aktivität war 6 mal so grofs wie vor dem Verbrennen und vermehrte sich in 8 Tagen um das Anderthalbfache. Die Körnchen enthalten ein Oxyd des Urans, sie geben mit Salpetersäure Grünfärbung. Der Kienrufs hat also einen aktiven Stoff niedergeschlagen, dessen Aktivität viele 1000 mal gröfser ist als die des Urans. Ob sie von Dauer ist oder verschwindet, wird die weitere Unters. lehren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 87—90. [10/7.*].) Sackur.

E. Rutherford und **B. B. Boltwood**, *Relatives Verhältnis von Radium und Uranium in radioaktiven Mineralien.* Boltwood hat gezeigt, dafs in den radioaktiven Mineralien das Verhältnis des U zum Ra eine Konstante ist (Philos. Mag. [6] **9**. 599; C. **1905**. I. 1307). Zur genauen Best. dieser Konstante wurde die Emanationsfähigkeit eines Uranminerals mit 74,65% U verglichen mit der einer Lsg. von bekanntem Gehalt an $RaBr_2$. Diese wurde hergestellt durch Auflösen

von 1 mg $RaBr_2$ und Abwägen einer bestimmten Anzahl von ccm; sie enthielt $0{,}926 \cdot 10^{-4}$ mg Ra. Dann ergab sich, daſs das Verhältnis $\frac{U}{Ra}$ in einem radioaktiven Mineral $= 7{,}4 \cdot 10^{-7}$ ist. Dementsprechend enthält eine Tonne Pechblende 0,40 g Ra oder 0,69 g $RaBr_2$. Der Vergleich der Aktivitäten, die dem Gehalt an Ra, U und anderen radioaktiven Stoffen eines Minerals entsprechen, führt zu dem Schluſs, daſs *Aktinium* kein direkter Abkömmling des U ist. (Am. J. Science, Silliman [4] **20**. 55—57. Juli.) Sackur.

Howard L. Bronson, *Wirkung hoher Temperaturen auf die Zerfallsgeschwindigkeit der induzierten Aktivität des Radiums.* Miss Gates zeigte (Phys. Review **1903**), daſs die Bestandteile der induzierten Aktivität des Ra nicht gleich flüchtig sind. Curie u. Danne bestätigten dies (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 784; C. **1904**. I. 1125) u. fanden, daſs die Zeit, in welcher die Aktivität um die Hälfte abnimmt, von 630—1100° von 23,3 auf 20,3 Min. fällt, dagegen bei 1300° wieder 25,4 Min. beträgt. Vf. führt Verss. aus mit einer Aktivität, die er auf einem negativ geladenen Pt-Draht aus Ra-Emanation erhält. Der Draht wurde dann für einige Minuten in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt und dann seine Aktivitätsabnahmen gemessen. Es ergab sich stets eine Exponentialfunktion, doch konnte keine bestimmte Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Temperatur festgestellt werden. Vielmehr schwankte die halbe Lebensdauer regellos zwischen 18 und 22 Min., während die Temperatur von 700—1100° variiert wurde. Wurde der Draht in einem zugeschmolzenen evakuierten Verbrennungsrohr erhitzt, so daſs kein aktiver Stoff entweichen konnte, so wurde der normale Abfall beobachtet. Daraus folgt, daſs die Zersetzungsgeschwindigkeit selbst sich nicht ändert, sondern daſs beim Erhitzen eine teilweise Verflüchtigung von Radium B eintritt, und dieses eine längere Periode besitzt als das zurückbleibende Radium C. (Am. J. Science, Silliman [4] **20**. 60—64. Juli. [5/6.] Macdonald Physics Building. Mc Gill Univ. Montreal.) Sackur.

Martin Schwitter, *Zinn in Alaska.* Die Halbinsel Seward bildet den westlichsten Teil von Nordamerika. Am Kap Prince of Wales u. Kap Mountain sind sehr reiche Lager von *Cassiterit* entdeckt worden. Zur Best. bedient sich Vf. der Cyanidprobe. Gelegentlich findet sich Wolframit als Begleiter des Cassiterits. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 659. 30/6. [19/5.] New-York.) Woy.

E. S. Shepherd, *Aluminium-Zink-Legierungen.* Manche Al-Zn-Legierungen sollen sich beim Erstarren ausdehnen und daher einen scharfen Guſs ermöglichen; ferner sollen sie sehr beständig gegen äuſsere Einflüsse sein, vermutlich weil sich Al und Zn in der Spannungsreihe nahe stehen und daher keinen Anlaſs zu stark korrodierenden Lokalströmen geben. Von früheren Unterss. sind nur die Schmelzpunktsbestst. von Heycock u. Neville (J. Chem. Soc. London **71**. 383; C. **97**. I. 1195) einwandsfrei. Sie zeigen, daſs nur zwei feste Phasen möglich sind. Vf. bestimmt die D. der verschiedenen Legierungen. Die Kurve der spez. Volumina besteht aus zwei gegeneinander schwach geneigten Ästen, die sich bei etwa 50% schneiden. Wahrscheinlich bestehen daher diese beiden Phasen aus festen Lsgg. von beschränkter Löslichkeit. Die erstarrten Legierungen sind stabil, denn ihre D. verändert sich trotz wochenlangem Erhitzen in sd. Naphtalin nur unmerklich. Legierungen von mehr als 50% Al erstarren schon oberhalb des eutektisches Punktes (381°) vollständig; hierdurch ist das Auftreten einer festen Lsg. erwiesen. Die mkr. Unters. ergab, daſs Legierungen mit mehr als 60% Al unter allen Umständen homogen sind. Die Legierung mit 40% Al enthält deutlich 2 Phasen; eine davon

ist das Eutektikum mit 5% Al. Die Legierung mit 1% Al zeigt auch eine innerkristallinische zweite Phase, die jedoch beim Erhitzen verschwindet. Zink vermag 4% Al in fester Lsg. aufzunehmen, Al dagegen 50% Zn. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 504—12. Juli. Cornell Univ.) SACKUR.

E. S. Shepherd u. **G. B. Upton**, *Zugfestigkeit von Kupfer-Zinnlegierungen.* Für Stahl sind die Beziehungen zwischen Konstitution und mechanischen Eigenschaften bekannt; Vff. suchen dieselben für die Cu-Sn-Legierungen aufzufinden. Ihr Schmelzpunktsdiagramm ist nach den Verss. von HEYCOCK u. NEVILLE und SHEPHERD u. BLOUGH bekannt. Ferner ist bekannt, dafs die festen Bronzen eine langsame innere Strukturveränderung erleiden. Die zur Unters. der Zugfestigkeit benutzte Methode kann im Ref. im einzelnen nicht beschrieben werden, die Ergebnisse sind folgende: Die Zugfestigkeit der Legierungen, welche die reinen zinnreichen α-Kristalle enthalten, wird durch Hitzebehandlung wenig verändert. Bronzen mit 74,87% Cu werden viel fester, wenn sie oberhalb 510° geglüht werden. Längeres Glühen vermindert die Zugfestigkeit u. erhöht die Duktilität. Bei 78,81% Cu liegt das Maximum der Festigkeit; diese Legierung ist eine Mischung von α- u. β-Kristallen. Es ist möglich, eine gegossene Bronze herzustellen mit einer maximalen Zugfestigkeit von 60000 Pfund pro Quadratzoll und einem Ausdehnungskoeffizient von 1,5%, u. andererseits eine Bronze mit der Zugfestigkeit von 45000 Pfund und einem Ausdehnungskoeffizienten von 39%. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 441—76. Juni. [Januar.] Cornell University.) SACKUR.

J. A. Fleming u. **R. A. Hadfield**, *Magnetische Eigenschaften einiger eisenfreier Legierungen.* HEUSLER hat magnetische Legierungen aus Cu, Al und Mn dargestellt. Zur Unters. ihrer magnetischen Konstanten wurden Ringe hergestellt, und zwar einer von der Zus. 22,42% Mn, 60,49% Cu, 11,65% Al und Spuren von Fe, Si, C, ein anderer von 18% Mn, 68% Cu, 10% Al u. 4% Pb. Die Ringe wurden mit gut isolierten Cu-Drähten umwickelt, und zwar mit primärer und sekundärer Wickelung. Die magnetischen Messungen wurden wie üblich mit dem ballistischen Galvanometer ausgeführt. Die Magnetisierungskurve zeigt dieselbe Form wie bei den ferromagnetischen Metallen. Die Permeabilität variiert mit der Stärke des Feldes und erreicht ein Maximum von 28. Auch die Form der Hysteresiskurven ist die bekannte. Hieraus geht hervor, dafs der Ferromagnetismus keine Eigenschaft des chemischen Atoms ist, sondern von der molekularen Gruppierung abhängt. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 271—83. 10/7. [8/6.*].) SACKUR.

Organische Chemie.

Paul Rohland, *Über einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge.* Von allen verwandten Wissenschaftszweigen hat sich die organische Chemie am wenigsten die Errungenschaften der neueren physikalisch-chemischen Lehren zu eigen gemacht. Aber es gibt genug Gebiete der Chemie des C, auf welche sich Denkmittel und Beleuchtungsweise der physikalischen Chemie anwenden lassen. Vf. führt solche Fälle an. KW-stoffe, Äther, Säureanhydride, Aminoverbb., Aldehyde, Alkohole fügten sich in die Theorien der physikalischen Chemie ein, als ihre Leitfähigkeit und elektrische Dissociation bestimmt wurden. Die *Nitrierung* und nicht oxydierende Wrkg. durch konz. HNO_3 auf *aromatische Amine* rührt nach dem Vf. von der nicht dissociierten Salpetersäuremolekel her; bekräftigt wird diese Annahme durch die vorteilhaftere Wrkg. eines Gemisches von konz. HNO_3 mit bis zu 8,1% H_2SO_4; Ggw. von Stickoxyden

(z. B. in roter rauchender HNO_3) beschleunigt die Rk. katalytisch. — Auch für die Spaltungen in alkoh. Lsg., die Alkoholyse, hat das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit; die Theorie der amphoteren Elektrolyte auf organische Körper wird angeführt.

Von Wichtigkeit sind die *organischen Hydratationsreaktionen*, molekulare Rkk., deren geringe Reaktionsgeschwindigkeit durch äufsere Energie (Wärme) oder durch Katalysatoren gesteigert werden kann. Katalytisch können hierbei freie H-Ionen wirken (Inversion des Rohrzuckers etc.) oder OH-Ionen (Zers. der Ester, Verseifung der Fette?) oder beide zusammen. Für alle Fälle läfst sich die Gesetzmäfsigkeit erkennen: die Reaktionsgeschwindigkeit organischer Hydratationsrkk. wird proportional der Konzentration des positiven Katalysators beschleunigt. Als Ursache der katalytischen Wrkg. beider Ionenarten wird B. von „reaktionsfähigem" W. angenommen. Es gelten folgende Sätze: 1. Die Hydratationsrk. besteht in einer Einw. des reaktionsfähigen, in statu nascendi befindlichen W. auf den organischen Stoff. 2. Die Hydratationsgeschwindigkeit ist unter sonst gleichen äufseren Bedingungen der Menge des reaktionsfähigen W. proportional. Diese Sätze sind wahrscheinlich auch auf anorganische Hydratationsrkk. anwendbar. — Wie die organischen Hydratationsrkk. lassen sich vielleicht auch alle *Verseifungsreaktionen* mit wss. alkoh. KOH oder NaOH oder Na-Äthylat unter einem allgemeinen Gesichtspunkt betrachten. Im Hinblick darauf, dafs mit Na-Äthylat die gröfsere Verseifungsgeschwindigkeit erzielt wird, läfst sich vermuten, dafs für diese Rkk. die Dissociation des A. in $C_2H_5O' + H^{\cdot}$ von Bedeutung ist. Die Verseifung beschleunigende Agenzien werden angeführt.

Vf. verweist auf die theoretische Begründung des Verhaltens der organischen *Indikatoren* durch das Massenwirkungsgesetz. Eine Erweiterung durch die weniger sicher begründete *Chromophorentheorie* von STIEGLITZ (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1112; C. **1904**. I. 210) braucht nicht als Bedürfnis anerkannt zu werden. Die Tatsache, dafs durch überschüssige konz. KOH Phenolphtaleïn entfärbt, durch Zusatz von viel W. wieder rotgefärbt wird, läfst sich vielleicht durch einen Rückgang der Dissociation in konz. Alkalien, durch ihre Steigerung, verbunden mit der Hervorbringung eines gefärbten Ions, bei Wasserzusatz erklären.

Nach dem Vf. ist bei aromatischen Substanzen eine Auffassung und Darst. der Isomeriefälle mit Hilfe der KEKULÉschen Theorie unrichtig; er führt wieder an, dafs es nach KEKULÉs Schema bei o-substituiertem Phenol 2 Isomere geben sollte.

Zum Schlufs werden die Anwendungen der physikalischen Chemie auf physiologisch-chemische und technische Gebiete angeführt, bei denen organische Verbb. eine Rolle spielen; z. B.: bei der Entscheidung der Frage, ob in den *Klinkern* (*Portlandzement*) freies, nicht gebundenes CaO während des Hydratations- und Erhärtungsstadiums vorhanden ist, hat HART eine absolut alkoh. Lsg. von J angewandt; das Verf. hat sich nicht als einwandfrei erwiesen; das rührt nach dem Vf. von der Möglichkeit des Überganges der elektrisch neutralen Haloidmolekel in den ionisierten Zustand her.

$$OH' + OH' \longrightarrow H_2O + O''; \quad HC + HC + O'' \longrightarrow HC' + HCO'.$$

Je gröfser die Konzentration der OH'-Ionen ist, desto gröfser ist auch der Betrag der Reaktiongeschwindigkeiten obiger Rkk. (Chem.-Ztg. **29**. 599—604. 3/6.)

BLOCH.

Louis Henry, *Über die Kondensation von Nitromethan mit Derivaten des alkylierten Aminomethylalkohols.* (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 214—30. [9/5.*]. — C. **1905**. II. 298.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Beobachtungen an den Kristallen des symmetrischen Tetrachlor-*

isopropylmethylals. Vf. spricht sein Bedauern darüber aus, daſs G. Cesaro (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 128) keine andere Form für die Berichtigung der in der Arbeit Stappers (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 1161; C. **1905**. I. 921) über das Tetrachlorisopropylmethylal enthaltenen kristallographischen Daten gefunden hat. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 211—13. [9/5.*].) Leimbach.

A. Mailhe, *Über die Hydrierung der Ketoxime. Synthese von neuen Aminen.* Wie die Aldoxime (S. 392) werden auch die Ketoxime in Ggw. von fein verteiltem Ni oder Cu durch überschüssigen H unter B. eines Gemisches aus primärem und sekundärem Amin reduziert. — Acetonoxim liefert in Ggw. von Ni zwischen 150 und 180° ein Gemisch von *Isopropylamin* ($^1/_3$) und *Diisopropylamin* ($^2/_3$) mit etwas Triisopropylamin. — Methyläthylketoxim geht in Ggw. von Ni zwischen 150 u. 200° in ein Gemisch von *Amino-2-butan*, Kp_{760}. 63° u. *Dimetho-1-dipropylamin*, $[(CH_3)(C_2H_5)CH]_2NH$, farblose Fl. von nicht unangenehmem Laubgeruch, Kp_{758}. 132°, D^0_0. 0,7833, ll. in W., bildet ein zerfliefsliches Chlorhydrat und ein bei 104° schm. Oxalat, über. Verss., das gleichzeitig in sehr geringer Menge entstehende tertiäre Amin in besserer Ausbeute zu gewinnen, schlugen fehl. In Ggw. von Ni zerfällt das Methyläthylketoxim oberhalb 200° in W., NH_3 und Butan, während in Ggw. von Cu selbst bei 300° nur primäres und sekundäres Amin gebildet wird. — Methylpropylketoxim endlich bildet in Ggw. von Ni zwischen 180 und 200° ein Gemisch von 4 Tln. *Amino-2-pentan*, $(CH_3)(C_3H_7)CH \cdot NH_2$, Kp. 90°; *Phenylmetho-1-propylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)(C_3H_7)$, Prismen, F. 120°, und 6 Teilen *Dimetho-1-dibutylamin*, $[(CH_3)(C_3H_7)CH]_2NH$, farblose Fl. von nicht unangenehmem Laubgeruch, Kp_{750}. 177°, D^0_0. 0,7916, liefert ein sehr zerfliefsliches Chlorhydrat; *Phenyldimetho-1-dibutylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N[CH(CH_3)(C_3H_7)]_2$, Nadeln aus A., F. 134°. Bei höherer Temperatur reagieren Ni u. Cu wie beim Methyläthylketoxim. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 113—15. [10/7.*].) Düsterbehn.

Carl Thomae, *Über Ketonammoniakverbindungen. III. Diäthylketonammoniak.* (Forts. von S. 115). Durch wiederholtes Sättigen einer Mischung aus 1 Tl. Diäthylketon und 2 Tln. A. mit NH_3 bildet sich im Laufe von 3—4 Wochen *Diäthylketonammoniak*, $C_{15}H_{30}N_2 = (C_2H_5)_2C : N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot N : C(C_2H_5)_2$, farbloses, an der Luft gelb werdendes Öl; Ausbeute etwa 11%. Chlorhydrat, weifser, aufserordentlich hygroskopischer Nd. durch Zusatz von HCl-Gas enthaltendem Ä. zu einer äth. Lsg. der Base. Andere Salze waren bis jetzt in reiner Form nicht zu gewinnen. — Die gleiche Konstitution wie das Diäthylketonammoniak besitzt auch das *Methylpropylketonammoniak.* (Arch. der Pharm. **243**. 393—94. 15/7. Gieſsen.) Düsterbehn.

W. Oechsner de Coninck, *Einige Beobachtungen über die Croton- und Isocrotonsäure.* Vf. hat durch Dest.-Verss. mit Glycerinlsgg. der Croton- u. Isocrotonsäure festgestellt, daſs beide SS. bei einer Temperatur nahe an +300° noch beständig sind. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 254—55. [28/4.] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.) Leimbach.

E. E. Blaise und **A. Luttringer**, *Über die α-Alkylakrylsäuren.* Die α-Alkylakrylsäuren werden aus den korrespondierenden Hydrakrylsäuren (S. 215) durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 gewonnen. — *α-Äthylakrylsäureäthylester*, $C_7H_{12}O_2 = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, aus 50 g α-Äthylhydrakrylsäureester u. 25 g P_2O_5 in Ggw. von 100 g Bzl., Fl., Kp. 137°. Als Nebenprodd. bilden sich *α-Äthylakrylsäure*, *Tiglinsäure*, F. 64°, und das Kondensationsprod. aus 1 Mol. α-Äthylakrylsäure und 1 Mol. α-Äthylhydrakrylsäureäthylester, $C_{12}H_{20}O_4 = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Kp_{24}. 144—146°. — *α-Äthylakrylsäure*, $C_5H_8O_2 = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot$

COOH, durch Verseifen des Äthylesters (neben Tiglinsäure), F. —16°, Kp_{15}. 83°, wl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. $C_5H_7O_2K$ + $C_5H_8O_2$, Kristalle, ll. in k. W. und k. A., wl. in k. absol. A. $C_5H_7O_2 \cdot NH_4$, weifses Kristallpulver, ll. in W. und A., fast unl. in absol. Ä. — *α-Äthylakrylsäurechlorid*, $C_5H_7OCl = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot COCl$, aus der S. und PCl_3, leicht bewegliche Fl. von stechendem, unangenehmem Geruch, Kp_{13}. 25°, Kp_{30}. 38,5°. — *α-Äthylakrylsäureamid*, $C_5H_9ON = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot CONH_2$, aus dem Chlorid und NH_3-Gas in Ggw. von absol. Ä., Kristalle aus Bzl., F. 83,5°. — *α-Äthylakrylsäureanilid*, $C_{11}H_{13}ON = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot CONHC_6H_5$, aus dem Chlorid u. Anilin in Ggw. von absol. Ä.; Kristalle aus absol. A. + PAe., F. 82°. — *α-Äthylakrylsäurephenylhydrazid*, $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot CONHNHC_6H_5$, aus dem Chlorid und Phenylhydrazin in Ggw. von absol. Ä., Kristalle aus verd. A., F. 77°. — *α-Äthyl-α,β-dibrompropionsäure*, $C_5H_8O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(C_2H_5) \cdot COOH$, aus α-Äthylakrylsäure u. Brom in CS_2-Lsg., Kristalle aus PAe., F. 73°. — *α-Äthyl-β-brompropionsäure*, $C_5H_9O_2Br = CH_2Br \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, aus 5 g α-Äthylakrylsäure und 58 g 82%ig. HBr, Kp_{15}. 128—129°, erstarrt bei —40° noch nicht. — *α-Äthyl-β-brompropionsäureäthylester*, $C_7H_{13}O_2Br$, Kp_{20}. 94—95°. — *α-Äthyl-β-jodpropionsäure*, $C_5H_9O_2J$, aus 5 g α-Äthylakrylsäure u. 30 g HJ, D. 1,96, stark hygroskopische Kristalle aus PAe., F. 28°. — *α-Äthyl-α'-acetylglutarsäureäthylester* (*Heptan-2-on-3,5-dimethylsäureäthylester*), $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(COO \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, durch achttägige Einw. von Acetessigester auf die äquimolekulare Menge α-Äthylakrylsäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat und absol. A. bei gewöhnlicher Temperatur, Kp_{10}. 150°; Ausbeute 20%. Als Nebenprod. entsteht *α-Äthylglutarsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Kp_{10}. 123°. Wird die Kondensation des Acetessigesters mit dem α-Äthylakrylsäureester in der Siedehitze vorgenommen, so entsteht ausschliefslich α-Äthylglutarsäureester. — *Heptanon-2-methylsäure-5*, $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, durch Kochen des Heptan-2-on-3,5-dimethylsäureäthylesters mit verd. HCl, Kp_9. 158°, erstarrt bei —40° noch nicht. *Semicarbazon*, $C_9H_{17}O_3N_3$, Kristalle aus absol. A. + Ä., F. 125°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von absol. Ä. — *α-Äthyl-β-phenylaminopropionanilid*, $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch vierstündiges Kochen von α-Äthylakrylsäure mit 2 Mol. Anilin am Rückflufskühler, Nadeln, F. 115°. Als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge α-Äthylakrylsäureanilid, F. 82°. — *1-Phenyl-4-äthylpyrazolidon-5*, $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO}$, durch Erhitzen von α-Äthylakrylsäure mit Phenylhydrazin, zuerst auf 100—110°, später auf 140°, Kristalle aus Ä., F. 79°, Kp_{15}. 213—214°. — *2-Acetyl-1-phenyl-4-äthylpyrazolidon-5*, $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO}$, Kristalle aus Ä., F. 54—55°, Kp_{28}. 213—214°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Dijodjodmethylat des 1-Phenyl-4-äthylpyrazolidon-5*, $C_{12}H_{17}ON_2J_3 = C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot NH(CH_3)J \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO} \cdot J_2$, durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g Pyrazolidon mit 6 g CH_3J im Rohr auf 120°, Lösen des Reaktionsprod. in einem Gemisch von absol. A. und Ä. und Versetzen der Lsg. mit einer äth. Jodlsg., metallisch glänzende Kristalle, F. 126°. — *1-Phenyl-4-äthylpyrazolon-5*, $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO}$, durch Oxydation des Pyrazolidons mittels Ferricyankalium, Kristalle, F. 78°. — Die Kondensation der α-Äthylakrylsäure mit Hydrazin führte nicht zum erwarteten Äthylpyrazolidon, eine solche mit Hydroxylamin und NH_3 gelang überhaupt nicht.

α-Propylakrylsäureäthylester, $C_8H_{14}O_2 = CH_2 : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Kp. 156°; Ausbeute 56%. — *α-Propylakrylsäure*, $C_6H_{10}O_2$, F. —17°, Kp_{15}. 101 bis 102°. $C_6H_9O_2K$, Blättchen aus A. — *α-Propyl-β-phenylaminopropionanilid*, $C_{18}H_{22}ON_2$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 118,5°.

α-Isopropylakrylsäureäthylester, $C_8H_{14}O_2 = CH_2 : C[CH(CH_3)_2] \cdot COOC_2H_5$, Fl., Kp. 153°; Ausbeute 52%. — *α-Isopropylakrylsäure*, $C_6H_{10}O_2$, Fl., Kp_{19}. 100°, erstarrt bei —40° noch nicht, swl. in W., polymerisiert sich mit der Zeit. — *α-Isopropyl-α,β-dibrompropionsäure*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 87°.

α-Butylakrylsäureäthylester, $C_9H_{16}O_2 = CH_2 : C(C_4H_9) \cdot COOC_2H_5$, Kp. 177°; Ausbeute 52—55%. Als Nebenprod. entsteht bei der Einw. von P_2O_5 auf α-Butylhydrakrylsäureäthylester ein *Polymeres der α-Butylakrylsäure*, weifses Pulver, F. 270°, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Anilin. — *α-Butylakrylsäure*, $C_7H_{12}O_2$, E. —15°, Kp_{10}. 109—110°, polymerisiert sich sehr leicht. $C_7H_{11}O_2K + C_7H_{12}O_2$, Blättchen aus absol. A., sll. in W. und A., wl. in k. absol. A. $C_7H_{11}O_2 \cdot NH_4$, Kristalle aus A., ll. in W. und A. $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$, Kristalle, wl. in W. $(C_7H_{11}O_2)_2Cu \cdot 5H_2O$, dunkel grünlichblaue Kristalle aus verd. A. — *α-Butylakrylsäurechlorid*, $C_7H_{11}OCl$, Kp_{13}. 58—59°. — *α-Butylakrylsäureanilid*, $C_{13}H_{17}ON$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 41,5°. — *α-Butylakrylsäurephenylhydrazid*, $C_{13}H_{18}ON_2$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 91,5°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. — *α-Butyl-β-brompropionsäure*, $CH_2Br \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$, kristallisierte nicht. *Äthylester*, $C_9H_{17}O_2Br$, Kp_{18}. 120 bis 121°. — *1-Phenyl-4-butylpyrazolidon-5*, $C_{13}H_{18}ON_2$, Kristalle aus Ä., F. 84°. — *α-Butyl-α'-cyanglutarsäureäthylester*, $C_{14}H_{23}O_4N = C_2H_5COO \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, aus α-Butylakrylsäureäthylester und Cyanessigester in Ggw. von Na-Äthylat und absol. A., Kp_{20}. 192°; Ausbeute 54%. — *Oktansäure-1-dimethylsäure-2,4*, $C_{10}H_{16}O_6 = COOH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, durch Verseifen des α-Butyl-α'-cyanglutarsäuseesters mittels 25%ig. Kalilauge, Kristalle aus Ä., F. 144°.

α-Heptylakrylsäureäthylester, $C_{12}H_{22}O_2$, Kp_{18}. 122°; Ausbeute 51%. — *α-Heptylakrylsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Kp_{13}. 158°, erstarrt in Chlormethyl, polymerisiert sich zum Teil bei der Dest. im Vakuum. $C_{10}H_{17}O_2K$, Blättchen aus absol. A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 760—83. 5/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch u. M. Godchot, *Über das d-Dilaktid.* Nach WISLICENUS geht die optisch-aktive Milchsäure unter dem Einfluſs der Hitze zwischen 135 und 150° vollständig in inaktives Dilaktid über. Nach den Beobachtungen der Vff. bildet sich das d + l-Dilaktid nur dann, wenn die d-Milchsäure längere Zeit der Einw. der Hitze unterworfen wird; die Umwandlung der d-Milchsäure in i-Dilaktid ist nur eine allmähliche. Erhitzt man 10 g reine, sirupöse d-Milchsäure unter 25 mm Druck auf 70°, so ist nach etwa einer Stunde sämtliches W. entfernt. Destilliert man den Rückstand jetzt rasch unter dem gleichen Druck zwischen 150 und 155° über, so erhält man ausschliefslich das d-Dilaktid, während, wenn man eine gröfsere Menge d-Milchsäure destilliert, ein Gemisch von d- und d + l-Dilaktid entsteht, welches durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden kann. Das *d-Dilaktid* bildet nach WYROUBOFF orthorhombische, das *d + l-Dilaktid* trikline Kristalle. d-Dilaktid, $C_3H_4O_4$, orthorhombische Kristalle, F. 95°, Kp_{25}. gegen 150°, sehr hygroskopisch, in Ä., absol. A., Bzl. und Chlf. leichter l., als sein Isomeres, $[\alpha]_D^{18} = -298°$ (in Bzl., c = 1,1665), —280° (c = 0,5832), —246° (c = 0,2916). In Berührung mit W. geht das d-Dilaktid bedeutend rascher als das d + l-Dilaktid zuerst in *d-Laktylmilchsäure*, darauf in d-Milchsäure über. Bei 100° ist diese Umwandlung eine noch raschere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 111—13. [10/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. Herbette, *Über eine neue Form des Thalliumtartrats und über die isomorphen Mischungen des Thallium- und Kaliumtartrats.* Indem Vf. in eine sehr konz. Lsg. von Thalliumtartrat ein Fragment Kaliumtartrat warf, erhielt er Kristalle von der nämlichen Zus. wie DES CLOIZEAUXS monoklines Salz, $2C_2H_4O_6Tl_2 \cdot H_2O$, aber mit ganz abweichenden Eigenschaften. Er bezeichnet diese Modifikation mit M. Dieselbe ist rhombisch (3,1056 : 1 : 3,9407), negativ, Achsenebene parallel {010}, spitze

Bisectrix senkrecht auf {001}. Ganz ähnliche Formen beschreibt MARIGNAC vom monoklinen Kaliumtartrat. Durch Einwerfen von Kaliumtartrat in Lsgg., welche K- und Tl-Tartrat in verschiedenen Verhältnissen enthielten, bekam Vf. 17 verschiedene Mischkristallproben, innerhalb deren der Tl-Gehalt von 71,2% allmählich auf 3,8 sank. Auf Grund der kristallographischen Unters. gelangt Vf. zu folgenden Sätzen: Zwischen dem K- und dem Tl-Tartrat herrscht, obwohl sie zu verschiedenen Kristallsystemen gehören, wirklicher Isomorphismus. Die Eigenschaften der Mischkristalle ändern sich nicht entsprechend der chemischen Zus., insbesondere wird der Winkel β von 90° beim reinen Thalliumtartrat mit abnehmendem Tl-Gehalt kleiner bis zu einem Minimum von 88° 36′, um dann wieder zu wachsen bis auf 89° 10′, welcher Wert ihm beim K-Tartrat zukommt. Einen analogen Fall hat GROTH vom K-Perchlorat u. -Permanganat beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1649—52. 19/6.) HAZARD.

Emil Fischer u. **Karl Kautzsch**, *Synthese von Polypeptiden. XII. Alanylalanin und Derivate.* Bequemer als durch SS. (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1103; C. **1902**. I. 909) läfst sich Alaninanhydrid durch kaltes Alkali (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 609; C. **1905**. I. 809) zu Alanylalanin aufspalten. Dieses Dipeptid enthält 2 asymmetrische C-Atome und könnte in einem Gemisch von 2 Racemkörpern aufgetreten sein. Bisher liegt jedoch kein Anzeichen hierfür vor; es läfst sich auch von vornherein erwarten, dafs aus dem anscheinend einheitlichen Alaninanhydrid auch nur eine racemische Form auftritt. Alanylalanin verhält sich wie Glycylglycin. Bei Einführung eines neuen asymmetrischen C-Atoms in das Alanylalanin, z. B. mittels α-Brompropionylbromid oder α-Bromisocapronylchlorid, treten abermals stereoisomere Racemverbb. auf (Verbb. A u. B; vgl. E. FISCHER, LIEBIGS Ann. **340**. 123; C. **1905**. II. 221), welche sich durch F. und durch Löslichkeit unterscheiden.

Experimenteller Teil. *Alaninester*, Darst. s. Original. — Schüttelt man 25 g feingepulvertes *Alaninanhydrid* mit 200 ccm ($1^1/_8$ Mol.) $^1/_1$-n. NaOH, so löst es sich, bald scheiden sich feine Nädelchen eines Na-Salzes (wahrscheinlich von einem Alaninanhydridderivat) aus, die bei weiterem Schütteln der alkal. Lsg. wieder klar in Lsg. gehen (Na-Salz des Alanylalanins?). Setzt man nach 4—5 Stunden 200 ccm $^1/_1$-n. HCl zu und dampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein, fügt noch in der Hitze das mehrfache Vol. von 95%ig. A. zu und filtriert nach dem Erkalten, so erhält man nach wiederholtem Lösen in W. und Ausfällen mit A. NaCl-freies *Alanylalanin*, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)CO_2H$. (Bessere Ausbeute ergibt Neutralisation mit HJ). Nädelchen, mkr. Spiefse (aus verd. A.), sll. in W., unl. in absol. A., F. 270° (korr. 276°) unter schwachem Aufschäumen, Gelbfärbung und unter Übergang in Alaninanhydrid; die wss. Lsg. ist geschmacklos u. reagiert schwach sauer. — Kupfersalz; sll. in W., l. in A. mit blauer Farbe. — *Benzoylalanylalanin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, ist stereoisomer zu dem Benzoylalanylalanin von CURTIUS und VAN DER LINDEN (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 148; C. **1904**. II. 1393), aus Alanylalanin, Benzoylchlorid u. NaOH; dargestellt direkt aus Alaninanhydrid in NaOH u. Benzoylchlorid; farblose Nadeln (aus W.), F. 199—200° (korr. 203—204°), l. in 50 Tln. h. W.; die wss. Lsg. reagiert sauer. Dessen Cu-Salz, $(C_{13}H_{15}O_4N_2)_2Cu$; mkr., kristallwasserhaltige Nadeln, ll. in A. mit grüner Farbe, swl. in W.; auf Zusatz von NaOH entsteht eine kornblumenblaue Lsg. Der *Äthylester des Benzoylalanylalanins* entsteht aus der Benzoylverb., absol. A. und HCl-Gas; farblose Nadeln (aus W.), F. 114—116° (korr.).

α-Bromisocapronylalanylalanin, $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$; aus Alaninanhydrid in verd. Alkali und α-Bromisocapronylchlorid entsteht

das Gemisch der Isomeren A und B, welche sich durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester trennen lassen.

A: in Essigester schwerer l., farblose Nädelchen (aus Essigester, W. oder Aceton, F. 188—190° (191—193° korr.) unter Braunfärbung und Zers.; 1 g löst sich in 80 ccm h. W. und in 35 ccm h. Essigester; ll. in h. A. und Eg., wl. in Ä. und PAe.;

B: leichter l.; F. 157—160° (korr. 160—163°), darüber färbt es sich braun und schäumt auf. 1 g löst sich in 25 Tln. kochendem W., in 6 ccm h. Essigester, ll. in Aceton u. A., swl. in Ä., unl. in PAe.; ist vielleicht noch nicht ganz rein.

Leucylalanylalanin A, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH(CH_2) \cdot CO_2H$, aus α-Bromisocapronylalanylalanin u. der 5fachen Menge von wss. NH_3 bei 100°; farblose, fast geschmacklose, bündelartig gelagerte Nadeln (aus h. W.), F. 260° (korr. 266°) unter schwachem Aufschäumen und Gelbfärbung; zwl. in W.; unl. in A., ll. in verd. SS. und Eg., unl. in indifferenten organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer u. gibt mit NaOH u. Kupfervitriol Violettfärbung. Cu-Salz, tiefblau, amorph; wl. in absol. A. — *Leucylalanylalanin B*, $C_{12}H_{23}O_4N_3$, aus α-Bromisocapronylalanylalanin B und der 5fachen Menge wss. NH_3 bei 75°; gelblich gefärbte, amorphe, leicht zerreibliche Masse, sll. in W., l. in A., gibt mit Alkali u. wenig Kupfervitriol eine ins Violette spielende blaue Farbe. Cu-Salz, $(C_{12}H_{22}O_4N_3)_2Cu$, ll., amorphe, dunkelblaue Masse, l. in h. A. — *α-Brompropionylalanylalanin*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, aus Alaninanhydrid in $^1/_1$-n. NaOH und $1^1/_2$ Mol. α-Brompropionylbromid bei sehr niederer Temperatur entsteht wieder das Gemisch der Isomeren:

Verb. A: Nadeln (aus 20 Tln. h. W.), F. 198—200° (korr.) unter Braunfärbung und Aufschäumen, zwl. in k. W., wl. in k. Essigester, Aceton und Eg., in Ä. und Chlf.

Verb. B: Leichter l. als A, farblose, blumenkohlartige Kristallmasse (aus warmem W.), F. 129° (korr. 131°).

Dialanylalanin, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H + {}^1/_2H_2O$, aus α-Brompropionylalanylalanin u. der 5fachen Menge von 25%ig. NH_3 bei 75°; fast geschmacklose, vorübergehend süfslich schmeckende Nädelchen (aus 6 Tln. h. W. + 6 Vol. absol. A.), schmilzt bei 215° (korr. 219°) unter Schäumen und schwacher Gelbfärbung, erstarrt dann wieder und schmilzt nochmals bei 250 bis 255° (korr. 256—261°) unter Gasentw. u. Schwarzfärbung; verliert bei 100° und 13 mm Druck $^1/_2$ Mol. Kristallwasser (die wasserfreie Substanz ist hygroskopisch); ll. in k. W.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus schwach sauer, mit NaOH und wenig Kupfervitriol entsteht eine ins Violette spielende Blaufärbung; swl. in absol. A. — Cu-Salz, amorphe Masse, sll. in W., zwl. in absol. A., unl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2375—85. 8/7. [27/6.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) Bloch.

John S. Ford und **John M. Guthrie**, *Über die Identität der hydrolytischen Produkte von Stärke verschiedener Herkunft.* J. O'Sullivan (J. Chem. Soc. London **85**. 616; C. **1904**. I. 1557) hat auf Grund von Verss. mit 7 verschiedenen Stärkearten die Ansicht ausgesprochen, dafs Kartoffelstärke eine besondere Stellung einnimmt u. bei der Hydrolyse andere Spaltungsprodd. liefert als die übrigen Stärken. Vff., von denen sich der eine schon früher (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 414; C. **1904**. II. 645) mit demselben Gegenstand beschäftigt hat, schreiben nach Unters. des ihnen von O'Sullivan überlassenen Kartoffelpräparats u. Kontrollverss. mit ihren eigenen Präparaten das von O'Sullivan beobachtete eigentümliche Verhalten der Kartoffelstärke einem Gehalt derselben an Cu zu. Bemerkenswert ist, dafs der Unterschied der optischen Drehung nach der Hydrolyse mit und ohne Cu gröfser ist bei Ver-

wendung von gefällter Diastase als von Malzextrakt. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 605 bis 606. 15/6.) LEIMBACH.

B. C. Stuer, *Notiz zur Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak.* HANTZSCH u. STUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1042; C. **1905**. I. 1097) gaben an, daſs aus trockenem NH_3 und in Lg. gelöstem Carbonylchlorid bei 0° neben Harnstoff u. Cyanursäure nur Cyamelid entsteht, nicht aber Melanurensäure, und sie bezweifelten daher deren B. nach BOUCHARDAT (LIEBIGs Ann. **154**. 354). Bei Wiederholung von dessen Vers. (Einw. beider Körper in Gasform aufeinander) bestätigte sich jedoch die B. von *Melanurensäure* (Monamid der Cyansäure) neben der von Harnstoff und Cyanursäure; doch war BOUCHARDAT die B. von *Cyamelid* hierbei entgangen. — *Melanurensäure*, Nadeln (aus kochendem W.), ll. in verd. SS. und Alkalien, wird beim Neutralisieren wieder ausgefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2326. 8/7. [24/6.].) BLOCH.

B. Flürscheim, *Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen.* (II. Mitteilung.) In der 1. Mitteilung (J. f. pr. Chem. [2] **66**. 321; C. **1902**. II. 1308) hat Vf. versucht, den Einfluſs, den ein im Benzolkern vorhandener Substituent auf die Stellung eines neu eintretenden ausübt, von einem allgemeinen Gesichtspunkt zu erklären. Er ging dabei von den zuerst von CLAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 432) entwickelten und später von WERNER auf sterische Verhältnisse etc. übertragenen Anschauungen über die Wirkungsweise der chemischen Affinität aus. In der vorliegenden Abhandlung werden die erwähnten theoretischen Anschauungen auf andere Gebiete angewandt, und es folgt aus den Ausführungen, daſs auf diese Weise mancher klarere Einblick geschaffen wird, und bisher die erwarteten Rkk. vorauszusehen sind. Die Betrachtungen erstrecken sich auf: 1. Substitution im Benzolkern, — 2. 1 : 4-Addition bei konjugierten Doppelbindungen, — 3. Triphenylmethylfrage, — 4. geometrische Isomerie, — 5. Reduktion aromatischer Nitrokörper, woran sich eine Reihe von Verss. über den letztgenannten Gegenstand anschlieſst.

ad 1. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 278; C. **1903**. II. 198) hat gegen die Anschauungen des Vfs. eingewendet, daſs der Begriff der festen oder schwachen Bindung ein willkürlicher sei. Dabei wird von HOLLEMAN übersehen, daſs Vf. die Bindungsfestigkeit eines an den Kern gebundenen Atoms aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableitet, und der Sättigungszustand sich meist direkt aus der Zus. des Substituenten ablesen läſst. Aus der Additionsfähigkeit, bezw. Fähigkeit, in einen höherwertigen Zustand überzugehen, ergibt sich z. B., daſs dreiwertiger N, zweiwertiger O u. S, einwertiges Halogen, die Äthylenbindung etc. ungesättigt sind, während fünfwertiger N, sechswertiger S als übersättigt zu bezeichnen sind. Die Frage, ob diese Gruppen und Atome fester oder schwächer wie H am Kern haften, läſst sich darum ohne Willkür ablesen. Für die Bindungsfestigkeit der Methylgruppe am Benzolkern ist zu berücksichtigen, daſs ungesättigte Atome, welche in direkter Bindung mit dem Benzolkern haften, durch das Dazwischentreten eines C-Atoms (der Methylgruppe) ihre Wirkung auf den Kern umkehren müssen, indem sie nunmehr an dem Methylkohlenstoff fest haften und dadurch die Bindung zwischen diesem und dem Kern lockern. Die o,p-Orientierung des Methyls wird demnach durch dreiwertigen N [—CN, $—CH(NH)_2CO_2H$, $—CH_2·N(C_2H_5)·C_6H_5$] ausnahmslos umgekehrt; weniger ungesättigte Atome können die o,p-Orientierung schwächen. — In demselben Abschnitt diskutiert Vf. aufserdem noch Äufserungen von H. KAUFFMANN (J. f. pr. Chem. [2] **67**. 334; C. **1903**. I. 1337) u. WERNER (Lehrbuch der Stereochemie) über die Benzolsubstitution. — ad 2. Über die Addition bei benachbarten (konjugierten)

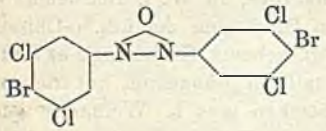
Doppelbindungen sind in letzter Zeit von MICHAEL und HINRICHSEN Beobachtungen gemacht worden, wonach bei negativer Substitution an der 4-Stellung sich negative Addenden in 1 : 2 anlagern. MICHAEL und auch HINRICHSEN (LIEBIGS Ann. **336**. 168; C. **1904**. II. 1728) haben dafür Erklärungen gegeben, welche jedoch nach Ansicht des Vfs. den Tatsachen nicht ganz gerecht werden. Vf. glaubt nun, dafs man bei einer Verknüpfung der Anschauungen von MICHAEL mit denen von CLAUS u. WERNER ein richtiges Bild des Verhaltens konjugierter Bindungen erhält. — ad 3. Auch auf die Triphenylmethylfrage glaubt Vf. mit Hilfe seiner Anschauungen eine befriedigende Antwort geben zu können, indem sie eine Polymerisation des GOMBERGschen KW-stoffs nach zwei Richtungen hin — zum Hexaphenyläthan und dem von ULLMANN u. BORSUM aufgefundenen, von TSCHITSCHIBABIN identifizierten KW-stoff — voraussehen. Die normale Polymerisation ist die zum Hexaphenyläthan; da sie, ohne H-Wanderung und an der Stelle gröfster freier Affinität erfolgend, leichter eintreten sollte, dürfte das GOMBERGsche *Triphenylmethyl*, entsprechend TSCHITSCHIBABINs Annahme, *partiell dissociiertes Hexaphenyläthan* sein. Gegen die chinoide Formel von JACOBSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 196; C. **1905**. I. 529) scheint zu sprechen, dafs ein kohlenstoffchinoider Körper, der sich durch einfache H-Wanderung zu einem echten Benzolderivat umlagern kann, bisher noch nie gefafst werden konnte. — ad 4. Von WERNER wurde bereits [Beiträge zur Theorie u. Affinität u. Valenz (Zürich 1891)] dargetan, dafs seine Theorie, auf den CLAUSschen Anschauungen fufsend, die Erscheinungen der optischen und geometrischen Theorie besser erklärt, als die Anschauungen von VAN'T HOFF-WISLICENUS. Gegen sein Modell der Äthylenbindung sind jedoch Bedenken laut geworden. Vf. glaubt nun, dafs die Äthylenisomerie einwandfreier erklärt werde, wenn man die alte Hypothese fallen läfst, dafs die Möglichkeit geometrischer Isomerie auf Verhinderung der gegenseitigen Drehbarkeit der C-Atome beruhe, u. an deren Stelle die Anziehung setzt, die die Substituenten aufeinander ausüben. — Im übrigen sei hier, wie bei den früheren Abschnitten, bezüglich der ausführlichen Begründung der vom Vf. aufgestellten Sätze auf das Original verwiesen. — ad 5. Die auf der CLAUS-WERNERschen Theorie aufgebauten Ansichten über Substitutionsrkk. bei Benzolderivaten setzen voraus, dafs substituierende Moleküle sich zunächst durch Vermittlung des am meisten ungesättigten Atoms an ein Benzolkohlenwasserstoffatom addieren. Beim Benzolkern selbst ist der unmittelbare experimentelle Beweis für eine solche Annahme nicht zu erbringen. Dagegen ist es dem Vf. gelungen, auf einem anderen Gebiete diese Annahme zu stützen, und zwar bei der Reduktion von Nitrokörpern mit sauren Substituenten. Veranlafst wurde diese Unters. durch die Beobachtung, dafs die Reduktion von symm. Trinitrobenzol mit $SnCl_2$ (ber. für die Reduktion einer NO_2-Gruppe) in alkoh. HCl nur wenig Dinitranilin, hauptsächlich Azokörper lieferte. Bisher war allgemein die Ansicht verbreitet, dafs Kondensationen zu Azoderivaten bei der rein chemischen Reduktion nur in alkal. oder neutraler Lsg. erfolgen können. Dafür sind verschiedene Gründe angegeben worden (vgl. auch GOLDSCHMIDT u. INGEBRECHTSEN, Z. f. physik. Ch. **48**. 435; C. **1904**. II. 429). Das Experiment hat nun ergeben, dafs in saurer Lsg. bei genügend saurer Kernsubstitution Azo- u. Azoxykörper unter Bedingungen gebildet worden, bei denen sonst diese Verbb. nicht entstehen. Man hat sich die Rkk. so zu denken, dafs die intermediären Zwischenprodd. (Hydroxylamine und Nitrosokörper) durch primäre, molekulare Anlagerung, vermittelt durch je ein ungesättigtes (3 wertiges N-Atom), weiter reagieren im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$RNHOH + R\cdot NO = R\cdot NHOH\cdot \overset{O}{N}R = R\cdot \overset{O}{\widehat{N-N}}\cdot R + H_2O.$$

Diese Kondensation kann nun auch in saurer Lsg. erfolgen, wenn in ihr die basischen Reduktionsprodd. (Hydroxylamin u. Amin) teilweise mit dreiwertigem N, also dissociiert, auftreten, was zu erreichen ist, wenn man in den Kern des zu reduzierenden Nitrokörpers genügend saure Gruppen einführt. — Polynitrokörper u. sauer substituierte Mononitroderivate verhalten sich den Forderungen der Theorie entsprechend gleichartig. m-Dinitrobenzol u. m-Dichlor-p-bromnitrobenzol lieferten beispielsweise in saurer Lsg. gleichviel Oxyazokörper. — Durch diese Resultate dürfte ein neuer Beweis für die Richtigkeit des HABERschen Reduktionsschemas erbracht sein, das die B. von Hydroxylamin- und Nitrosoverbb. als Zwischenprodd. sowohl in saurer wie auch in alkal. Lsg. annimmt. — Bei Körpern mit einer Sulfogruppe in m-Stellung entsteht, wie vorauszusehen war, die Aminosäure, weil hier infolge intramolekularer Salzbildung zwischen der basischen Gruppe des primär gebildeten Hydroxylaminderivates oder Amins der Sulfogruppe, deren acidifizierende Wirkung abgeschwächt wird. Hebt man jedoch die intramolekulare Salzbildung, z. B. wie bei der m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure, durch Salzbildung mit einem Metall auf, so tritt Kondensation zum Azoxyderivat ein.

Für eine Reihe von Azoxykörpern dürfte die Reduktion durch $SnCl_2$ zur Darstellungsmethode werden, namentlich für solche mit p-ständigem Halogenatom, da alkal. Reduktionsmittel Halogene in o- u. p-Stellung zur NO_2-Gruppe durch hydroxylhaltige Reste ersetzen.

Experimenteller Teil. 1. Reduktionen mit Zinnchlorür. *m-Dinitrobenzol, s-Trinitrobenzol, Nitrobenzol, m-Nitrobenzolsulfosäureester, m-Nitrobenzolsulfochlorid, p-Brom-m-dichlornitrobenzol* wurden mit $SnCl_2$ in Ggw. (wechselnder Mengen) u. auch in Abwesenheit von HCl u. unter wechselnden Bedingungen behandelt. Die Resultate aus einer grofsen Reihe von Versa. sind in einer Tabelle ausführlich wiedergegeben, können an dieser Stelle aber nicht im einzelnen besprochen werden. Es sei nur hervorgehoben, dafs in den beiden ersten u. im letzten Falle *Dinitroazoxybenzol, Tetranitroazoxybenzol* u. *Tetrachlordibromazoxybenzol* als Reaktionsprodd. neben geringen Mengen Polyazokörpern u. Aminen einwandfrei identifiziert wurden. Und zwar bilden sich Polyoxyazokörper, wenn während der Rk. zeitweise oder dauernd nur sehr wenig freie S. vorhanden war, während sich in den Fällen der Anwesenheit gröfserer Mengen freier S. neben den Monooxyazokörpern die entsprechenden Amine bilden. — *Nitrobenzol* lieferte gemäfs den Forderungen der Theorie in allen Fällen keine Spur Azo-, Azoxybenzol oder Benzidin. — *m-Nitrobenzolsulfosäureester* (vgl. oben) gab nur *Metanilsäure*, dagegen keine Azoxybenzoldisulfosäure oder deren Ester. Ebensowenig war Nitrobenzolsulfinsäure entstanden. — *m-Nitrobenzolsulfochlorid* geht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ u. HCl fast quantitativ in *Nitrobenzolsulfinsäure* (F. 95—96°) über; die S. erwies sich im Gegensatz zu den Angaben LIMPRICHTs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 75) wochenlang luftbeständig. Aufserdem bestätigte die S. die andererseits beobachtete Tatsache, dafs durch Einführung saurer Reste in den Kern die Oxydationsfähigkeit herabgedrückt wird. Nach kurzem Kochen der S. mit überschüssigem Braunstein und verd. H_2SO_4 war noch unveränderte Sulfinsäure vorhanden; durch Einw. von $FeCl_3$-Lsg. auf die Lsg. des nitrobenzolsulfinsauren Na tritt auch nach Säurezusatz keine Oxydation ein. — *p-Brom-m-dichlornitrobenzol*, $C_6H_2O_2NCl_2Br$. — B. aus 2,6-Dichlor-4-nitranilin in Eg. HBr 1,49 u. festem $NaNO_2$; farblose Kristalle aus verd. A., F. 87—88°; ll. — liefert *Tetrachlordibromazoxybenzol*, $C_{12}H_4ON_2Cl_4Br_2$ (s. nebenstehende Formel); hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 216—218°; wl. — Daneben wird erhalten: *m-Dichlor-p-bromanilin*, $C_6H_4NCl_2Br$, farblose Nadeln vom F. 126°; ll. — *m-Dinitroazoxybenzol* gab durch Reduktion mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl keine Spur

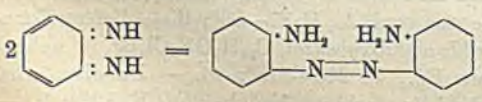


von m-Nitranilin, sondern ein in orangefarbenen Nadeln (F. 145°) kristallisierendes Prod., das wahrscheinlich ein Gemisch von 3,3'-Diaminoazoxybenzol mit dem zugehörigen Azokörper darstellte. Der Vers. wurde angestellt, um zu beweisen, daſs bei der Reduktion negativ substituierter Nitrokörper der Azoxykörper kein Zwischenprod., sondern ein neben dem Amin entstehendes Hauptreaktionsprod. darstellt; denn sonst hätte durch weitere Reduktion des Azoxykörpers glatt das Amin entstehen müssen.

2. Reduktion von Nitrokörpern durch andere Reduktionsmittel. Von anderen Reduktionsmitteln gelangten noch Zink und Salzsäure und Schwefelammonium zur Verwendung. Trinitrobenzol in Eg. gibt beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure (auch ohne Salzsäure) neben Dinitranilin einen schwarzen, in allen Lösungsmitteln unl. Körper, dessen Natur als Polyazokörper sich aus seinem Verhalten ergab. *Nitrobenzol* liefert beim Erhitzen mit Zn und HCl keine Spur Benzidin. Es konnte also auch hier der Einfluſs der Dissociation an dem verschiedenen Verhalten von Trinitrobenzol und Nitrobenzol festgestellt werden. — Durch Reduktion von *m-Dinitrobenzol* mit *Schwefelammonium* entsteht nur Nitranilin, dagegen keine Spur von Dinitroazoxybenzol. Im Sinne der im theoretischen Teil entwickelten Anschauungen muſs daher für die Wirkungsweise des Schwefelammoniums angenommen werden, daſs bei seiner Verwendung Nitroso- und Hydroxylaminderivate nicht als Zwischenprodd. entstehen können, sondern andersgeartete, bisher noch nicht erkannte Körper. — *Dinitroazoxybenzol* liefert durch Behandlung mit Schwefelammonium m-Nitranilin (ca. 40%), auſserdem m-Dinitroazo- und m-Dinitrohydrazobenzol. Der Vers. zeigt also, daſs der Azoxykörper nicht leichter reduzierbar ist, als das m-Dinitrobenzol, und als Zwischenprod. bei der Reduktion des letzteren durch Schwefelammonium leicht hätte gefaſst werden müssen.

Zum Schluſs gibt Vf. noch Vorschriften zur Darst. von *s-Dinitranilin* aus Trinitrobenzol — F. 158—159° (ohne Meniskusbildung; Acetylverb. $C_8H_7O_5N_3$, Nadeln aus W., F. 186—187° — und *s-Nitrophenylendiamin*, $C_6H_7O_2N_3$, aus s-Dinitranilin oder Trinitrobenzol u. Schwefelammoniumlsg.; rote Kristalle aus W., F. 140—141°; kuppelt ähnlich wie m-Phenylendiamin, jedoch schwieriger; Diacetylverb. $C_{10}H_{11}O_4N_3$. — Verss., das s-Nitrophenylendiamin durch Nitrierung von m-Phenylendiamin zu gewinnen, scheiterten. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 497—539. [12/6.].) HÖNIGSBERGER.

Richard Willstätter u. **Adolf Pfannenstiel**, *Über die Oxydation des o-Phenylendiamins.* (*VII. Mitteilung über Chinoide.*) Aus o-Phenylendiamin in Ä. u. Silberoxyd oder namentlich Bleisuperoxyd unter Ausschluſs von Feuchtigkeit und unter Kühlung entsteht eine in der Durchsicht hellgelbe, im auffallenden Licht rotgelbe äth. Lsg. von *o-Chinondiimin*, welche die Haut intensiv schwarz färbt u. im Wasserbade, im Vakuum oder beim Durchschütteln mit W. tiefdunkelrot wird; beim Erwärmen der Lsg. oder Schütteln mit HCl entstehen Diaminophenazin und o-Azoanilin. — *Diaminophenazin* läſst sich der äth. Lsg. vollständig durch W. entziehen. Dessen *Nitrat* entsteht beim Erwärmen der *Silbernitratverb. des o-Phenylendiamins* ($C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NH_2 + AgNO_3$, farblose, glänzende Nadeln, wl. in W., trocken beständig) mit W. neben metallischem Ag und bildet rote, in W. l. Blättchen. — *o-Azoanilin*, $C_{12}H_{12}N_4$, entsteht hauptsächlich beim Erwärmen der äth. o-Chinondiiminlsg. durch einfache Polymerisation des Imins (vgl. nebenst. Gleichung); es bildet metallisch glänzende, kupfrig rote Blättchen (aus h. Weingeist oder Bzl.), F. 134°, ist ll. in sd. A.; zll. in k. Alkohol und Benzol, sll. in Ä. und Aceton, swl. in W.; die verd. Lsgg. sind gelb, die konz. gelbrot; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangegelb



mit grünlichem Stich; löst sich in wenig verd. HCl mit Chrysoidinfarbe, in überschüssiger S. mit gelber Farbe. Mit $SnCl_2$ und HCl entsteht o-Phenylendiamin. Verhalten gegen Baumwolle siehe Original. — Saures Sulfat, $C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2H_2SO_4$; gelbe Prismen; ll. in h. W. mit gelber Farbe, die durch SS. aufgehellt wird. — *o-Azoacetanilid*, $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$, orangegelbe, seideglänzende Prismen; F. 271°; wl. in h. A.; unl. in W.

Die Prüfung der *Chinone* auf ihre *Konstitution* mittels der Methode der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4605. 4744; **38**. 2244; C. **1904**. II. 361. 362; W. und Kalb, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1232; C. **1905**. I. 1249) hat bisher überall der Ketonformel Recht gegeben; bei Resorcin und 1,4-Dioxychinon hat sie versagt, Dioxychinon ist beständig, während Oxyhydrochinon sich zu einem Chinon oxydieren läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2348—52. 8/7. [17/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Bloch.

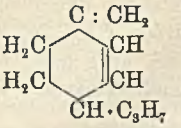
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 72. Abhandlung. *Über β-Phellandren* (Forts. von Liebigs Ann. **336**. 42; C. **1904**. II. 1468). Das *Nitrit* des *β-Phellandrens* (aus Wasserfenchelöl) entsteht, wenn man auf eine Lsg. des KW-stoffs in Lg. salpetrige S. einwirken läfst, in einer 25% nicht leicht übersteigenden Menge; wie nachgewiesen werden konnte, rührt das daher, dafs einerseits ein Teil des KW-stoffs sich der Rk. entzieht, und dafs andererseits schon während der Rk. oder der Abscheidung des Reaktionsprod. ein Teil des Nitrits sich in Nitro-β-phellandren und andere Verbb. umwandelt. Schüttelt man ganz reines β-Phellandrennitrit mit k. 10%ig. NaOH, so geht das Nitrit allmählich vollständig in Lsg.

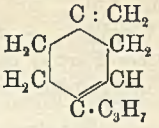
Die Reduktion des Nitro-β-phellandrens sowohl in k. essigsaurer Fl. mittels Zn-Staub, als auch in w. alkoh. Lsg. mittels Na ergibt teils basische, teils sauerstoffhaltige, den hydroaromatischen Verbb. angehörende Prodd., die leicht zu aromatischen oxydiert werden. Die bei der Reduktion mit Essigsäure u. Zn-Staub entstehenden, von basischen Bestandteilen befreiten Prodd. enthalten einen mittels Semicarbazidlsg. abtrennbaren *Dihydrocuminaldehyd*, $C_{10}H_{14}O$, Kp_{18}. 111—112°; Semicarbazon Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 200—202°, der durch Na-Hypobromit zu Cuminsäure, durch Ag_2O jedoch teilweise auch zu *Dihydrocuminsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, F. etwas oberhalb 130°, oxydiert wird. Die leichte Oxydierbarkeit des Dihydrocuminaldehyds bringt es mit sich, dafs bei der Reduktion des β-Phellandrennitrits in alkoh. Fl. mittels Na neben anderen Verbb. nicht dieser Aldehyd selbst, sondern *Cuminol* (F. des ganz reinen Aldoxims 58—59°) erhalten wird.

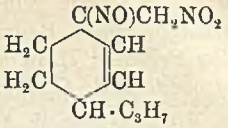
Wie nach diesen Ergebnissen nicht anders zu erwarten war, hat sich herausgestellt, dafs die aus Nitro-β-phellandren entstehende, übrigens durch das Chlorhydrat hindurch leicht zu reinigende basische Substanz (Pescis Aminophellandren) nichts anderes ist, als ein *hydriertes Cuminylamin*; aber neben dieser Verb. tritt je nach den Versuchsbedingungen in geringerer oder gröfserer Menge auch stets etwas Cuminylamin auf. Der Nachweis beider Basen gelang mit Hilfe der aus dem Chlorhydrat mittels K-Cyanat darstellbaren Carbamide; der weniger l. Harnstoff des hydrierten (Dihydro- oder Tetrahydro-) Cuminylamins, breite Lamellen (aus verd. A., Aceton oder Essigester), F. 160—161°, ist optisch-aktiv ($[\alpha]_D$ in etwa 8,44%ig. alkoh. Lsg. = +58,566°).

Nach diesen Verss. ist es nicht mehr zweifelhaft, dafs das β-Phellandren eine CH_2-Gruppe in der Seitenkette hat, aus der Umwandlung in Cuminderivate ergibt sich das Vorhandensein einer Isopropylgruppe in p-Stellung zum Methylen u. aus der Molekularrefraktion die Ggw. zweier Äthylenbindungen. Von den somit in betracht kommenden Formeln I. und II. für β-Phellandren ist indessen wegen der optischen Aktivität des KW-stoffs nur Formel I. diskutabel; dem β-Phellandren-

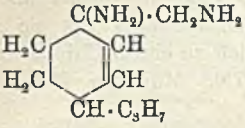
nitrit kommt die (zu verdoppelnde) Formel III. und dem durch vorsichtige Reduk-

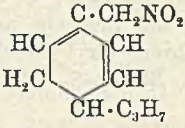
I. 

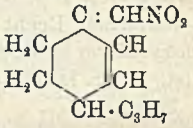
II. 

III. 

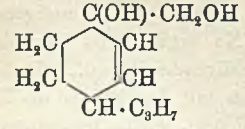
tion in saurer Lsg. daraus entstehenden *β-Phellandrendiamin* Formel IV. zu, während sich für das Nitro-β-phellandren die Formeln V. u. VI. als möglich ergeben.

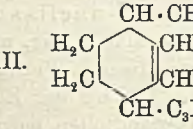
IV. 

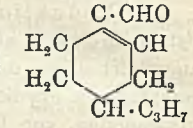
V. 

VI. 

Oxydationsprodukte des β-Phellandrens. Aus β-Phellandren entsteht bei weitgehender Oxydation mit $KMnO_4$ Isobuttersäure. Oxydiert man dagegen den KW-stoff, der stets in grofsem Überschufs vorhanden sein mufs, mit 10%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter Eiskühlung, so erhält man neben flüchtigen und reichlichen Mengen nicht flüchtiger SS. einen *Glykol*, VII., Kp_{10}. etwa 150°, als beinahe farblose, nicht erstarrende M., der beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 in einen *Tetrahydrocuminaldehyd*, $C_{10}H_{16}O$, VIII. oder IX., Kp. zwischen 220 und 230°, D^{20}. 0,93, n_D^{20} = 1,4903; Semicarbazon, Nadeln (aus h. Methylalkohol), F. 204—205°; Oxim, sechsseitige Tafeln (aus Lg. + Ä.), F. 87°, übergeht. Bei der Oxydation mit Ag_2O liefert der Aldehyd eine *Tetrahydrocuminsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, F. 143—144°.

VII. 

VIII. 

IX. 

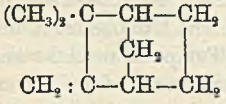
Ein in allen wesentlichen Eigenschaften mit diesem Tetrahydrocuminaldehyd übereinstimmender Aldehyd ist kürzlich von SCHIMMEL & Co. (Oktoberbericht **1904**; C. **1904**. II. 1470) in den hochsd. Anteilen des Wasserfenchelöles aufgefunden u. *Phellandral* genannt worden. (LIEBIGS Ann. **340**. 1—16. 8/6. [14/3.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

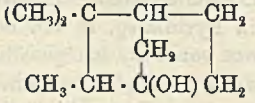
Stefan Moycho und **Franz Zienkowski**, *Beiträge zur Kenntnis des Kampfens.* Vff. bringen mit dieser Unters. eine Bestätigung und Ergänzung ihrer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1032; C. **1904**. I. 1262) über den gleichen Gegenstand. Als Formel für das Kampfen bedienen sie sich der von WAGNER zuletzt gebrauchten I.; da alle bisher für diese Formel vorgebrachten Beweise indessen indirekte sind, so versuchten Vff., direkte Beweise dafür auf dem Wege des Abbaues des KW-stoffs zu gewinnen. Im Laufe ihrer Unters. sind sie zu der Überzeugung gekommen, dafs das aus Isoborneol durch Wasserabspaltung entstehende Kampfen nicht einheitlich, sondern ein Gemisch verschiedener KW-stoffe ist; für den bei der Oxydation mit $KMnO_4$ einen Glykol liefernden KW-stoff läfst sich der Grundgedanke WAGNERS, dafs in ihm die Gruppe $>C : CH_2$ enthalten ist, als richtig erweisen; eine definitive Formel für das erstbezeichnete Kampfen läfst sich erst dann aufstellen, wenn die Atomgruppierung im Kampfenilon sicher gestellt ist. Die Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Kampfenen und Isoborneol bestehen, lassen sich mit der bisher für Isoborneol angenommenen Formel kaum deuten (die von WAGNER für diese Verb. aufgestellte Formel kommt dem Methylkampfenilol zu), Vff. schlagen daher für Isoborneol die neue Formel II. vor.

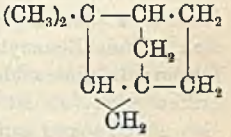
1. Oxydation des Kampfens. Aufser den bereits beschriebenen Oxydationsprodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1032; C. **1904**. I. 1262) wurden aus dem sauren Gemisch noch zwei SS. isoliert, deren Na-Salze fast ebenso wl. sind, wie das entsprechende Salz der Kampfenilsäure. Die eine dieser SS. hat die Zus. $C_{10}H_{14}O_3$, F. 139,5°, und tritt unter den Oxydationsprodd. des Kampfenglykols auf, die andere vom F. 90° ist noch nicht näher untersucht.

Bei der trocknen Dest. des nicht erstarrten Rückstandes von der Kristallisation dieser SS. erhält man ein *Lakton*, $C_9H_{14}O_2$, monokline Tafeln (aus Ä.), F. 95—96°, dessen Auftreten wahrscheinlich auf eine Oxysäure zurückzuführen ist, die bei der Oxydation des Kampfens entsteht. Aus dem Gemisch von SS., die mit dem Lakton überdestillierten, gelang es nicht, einheitliche Prodd. zu isolieren.

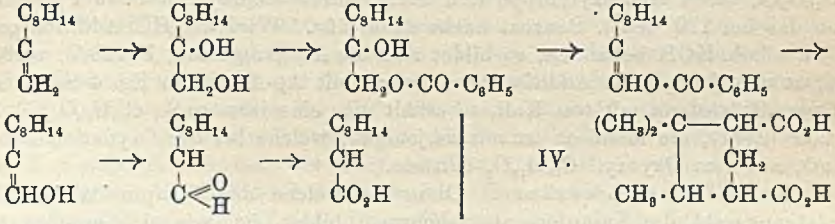
2. Cyklen. Das *Cyklen* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1035; C. **1904**. I. 1263) geht beim Erwärmen mit Eg. und H_2SO_4 in Isobornylacetat über; diesem gesättigten KW-stoffe könnte Formel III. zukommen.

I. 

II. 

III. 

3. Kampfenglykol. Völlig reiner Kampfenglykol schm. erst bei 200°, ohne Zers. Nach der Methode der Esterifizierung in Pyridinlsg. läfst sich aus ihm ein *Monobenzoat*, $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Säulen (aus A.), F. 88°, erhalten, aus dem beim Verseifen unveränderter Glykol zurückerhalten wird. Dafs aber dennoch diese Verb. $C_{10}H_{18}O_2$ zwei Hydroxyle enthält, also ein wahrer Glykol ist, ergibt sich daraus, dafs sowohl PCl_5 als auch trockner HCl in Chlf.-Lsg. wasserentziehend wirken unter B. eines ungesättigten *Monobenzoats*, $C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot C_6H_5$, Kristalle (aus A.), F. 85—86°. Dieses ungesättigte Monobenzoat läfst sich einerseits durch KOH in alkoh. Lsg. in Kampfenilanaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, überführen, andererseits liefert es bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Kampfenilon. Diese Tatsachen sprechen gegen Bredts Annahme, dafs der Übergang von Kampfen in Kampfenilanaldehyd sich unter Umlagerung vollzieht, dagegen bestätigen sie Wagners Kampfenformel, jedoch nur insofern sie die Gruppierung $>C : CH_2$ enthält:



IV.

Die Verb. $C_{10}H_{18}O_2$ ist also ein wahrer Glykol, und seine Dehydratation verläuft ohne Umlagerung.

Unterwirft man ganz reinen, aus dem Monobenzoat regenerierten Glykol der Oxydation mit $KMnO_4$ (in 4%iger, wss. Lsg.), so erhält man neben Kampfenilon und Kampfenilsäure eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_3$, Säulen (aus Ä.), F. 139°, deren Beziehung zur Kampfenilsäure noch nicht aufgeklärt ist; daneben bildet sich noch ein Gemisch von SS., die offenbar durch Ringsprengung aus Kampfen entstehen. Keinesfalls aber läfst sich die B. von *Kampfenkampfersäure* dabei nachweisen, und alle darauf bezüglichen Angaben beruhen daher auf Irrtum; offenbar ist die S. $C_{10}H_{14}O_3$, deren F. so nahe demjenigen der Kampfenkampfersäure liegt, für letztere selbst gehalten worden.

Die Tatsache des Ausbleibens der Kampfenkampfersäure unter den Oxydationsprodd. des Kampfenglykols ist für die Kampfenfrage wichtig; auf Grund desselben und unter Berücksichtigung des Vorhandenseins von Cyklen im Kampfen gelangt man zur Überzeugung, dafs das Kampfen aus Isoborneol ein Gemisch von wahrscheinlich drei isomeren KW-stoffen ist, und zwar von: 1. Kampfen, das bei der Oxydation Kampfenglykol und dann Kampfenilsäure und Kampfenilon liefert; 2. Kampfen, aus welchem Kampfenkampfersäure entsteht, und 3. Cyklen, F. 68°, Kp. 152,8°, das gesättigt ist, und dessen Oxydationsprodd. unbekannt sind.

Wenn man die Schlüsse, die sich aus der Oxydation des Kampfenglykols ergeben, mit denen zusammenfafst, die sich aus der Unters. seiner Dehydratation ziehen lassen, so kommt man zu der Überzeugung, dafs die Doppelbindung in der Seitenkette nur demjenigen Kampfen zuzuschreiben ist, welches Kampfenilsäure u. Kamphenilon liefert.

4. Über die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$. Dieses neutrale Oxydationsprod. des Kampfens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1034; C. **1904**. I. 1262), F. 169—170°, läfst sich mittels Benzoylchlorid in Pyridinlsg. in ein bei 71° schm. Monobenzoat überführen; da dieses Monobenzoat von PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, so ist in der Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ nur ein Hydroxyl vorhanden, sie mufs also als Oxyoxyd aufgefafst werden. Da es bis jetzt nicht gelungen ist, unter den Oxydationsprodd. des fertigen Kampfenglykols das Oxyoxyd oder die ihm entsprechende S., $C_{10}H_{14}O_3$, F. 198—200° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1034), aufzufinden, so ist es wahrscheinlich, dafs das Oxyoxyd nicht aus dem Kampfenglykol entsteht, wiewohl sich ein gewisser Zusammenhang zwischen beiden Verbb. daraus ergibt, dafs sich die S. $C_{10}H_{14}O_3$, F. 138,5°, aus Kampfenglykol in die isomere S. vom F. 198—200° aus dem Oxyoxyd umwandeln läfst. Es ist möglich, dafs das Oxyoxyd aus dem Cyklen entsteht.

5. Über eine neue Säure von der Zus. $C_{10}H_{14}O_3$. Es ist dies die neben Kampfenilsäure und der vom F. etwa 90° aus Kampfen entstehende S., die ebenfalls in Form ihres wl. Na-Salzes isoliert werden kann; grofse, vierseitige Prismen (aus Ä. und Lg.). Die S. reagiert nur mit 1 Mol. PCl_5 und ist indifferent gegen Semicarbazid, sie kann also das dritte O-Atom nur in Form von Oxydsauerstoff enthalten; in äth. Lsg. lagert sie 1 Mol. trocknen HCl an unter B. einer *Verb.* $C_{10}H_{15}O_3Cl$, deren Hydroxylgruppe sich leicht mittels Benzoylchlorid in Pyridinlsg. durch das bei 110° schm. Benzoat nachweisen läfst. Wird das HCl-Additionsprod. mit sd. alkoh. KOH behandelt, so bildet sich die Ausgangssäure, F. 138,5°, zurück; erwärmt man jedoch das Additionsprod. zuerst mit Ag-Acetat in Eg. 4 Stdn. lang und verseift alsdann mit wss. Kali, so erhält man eine isomere S., $C_{10}H_{14}O_3$, F. 198 bis 200° (Zers.), die identisch ist mit derjenigen, welche bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ aus dem Oxyoxyd $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht.

6. Kampfenkampfersäure. Diese S., welche den Hauptbestandteil der Oxydationsprodd. des Kampfens aus Isoborneol bildet, ist, wie sich ergeben hat, kein Oxydationsprod. des Kampfenglykols, resp. des eigentlichen Kampfens, sowie des Oxyoxyds, $C_{10}H_{16}O_2$, F. 169—170°. Es ist also anzunehmen, dafs die nach dem Isolieren des Kampfenglykols u. des Oxyoxyds zurückbleibenden, neutralen Nebenprodd. die Zwischenprodd. bei der Entstehung der Kampfenkampfersäure aus dem entsprechenden Kampfen enthalten, und dem ist auch tatsächlich so. Bei längerem Stehen dieser Prodd. tritt allmählich saure Rk. auf, und die isolierte S. erwies sich als Kampfenkampfersäure. Die S. ist unfähig, bei der Dest. ihres Ca-Salzes in ein Ringketon überzugehen; zu ihrer Charakterisierung wurden folgende Derivate dargestellt: *Diamid*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$, Schuppen (aus sd. W.), F. 222°, daraus mit Brom u. Na-Methylat das *Urethan*, $C_8H_{14}(NHCOOCH_3)_2$, Tafeln, F. 114°; *Dianilid*, Nädelchen, F. 210°; *Dinitril* (aus dem Diamid durch trockne Dest.), schwach riechende Fl.,

Kp_{14}. 173—175°, daraus durch Reduktion mit Na und A. das *Kampfenkampferyldiamin*, $C_8H_{14}(CH_2NH_2)_2$.

Die Kampfenkampfersäure könnte, da sie bei der trocknen Dest. ihres Ca-Salzes kein Ringketon liefert, der Glutarsäurereihe angehören u. Formel IV. haben.

7. Über die Kampfenilsäure. Diese als Oxysäure bereits charakterisierte S. läfst sich acetylieren und benzoylieren, wenn man den Äthylester mit 1 Mol. CH_3COCl bei Zimmertemperatur oder mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Pyridin behandelt; Acetylverb., Kp_{12}. 138,5—139,5°; Benzoylverb., F. 168°. Erwärmt man die S. etwas über ihren F., so zerfällt sie in CO_2, H_2O und einen *KW-stoff*, C_9H_{14}, Kp. 137,5—138,5°, der mit dem *Kampfenylen* von JAGELKI identisch zu sein scheint; nebenher entsteht auch etwas Dihydrokampfenilsäure.

8. Kampfenilon. Wie schon hervorgehoben (a. a. O.), liefert *Kampfenilon* nach der CLAISENschen Methode mit Na u. Amylformiat keine Oxymethylenverb., die CO-Gruppe in ihm ist also nicht mit einer Methylengruppe verbunden; die entstehenden Rk.-Prodd. sind Pinakone des Kampfenilons der Zus. $C_{18}H_{30}O_2$, F. 173 bis 173,5°, resp. 172,5—173°.

Ein Abbau des Kampfenilons läfst sich, da es sehr beständig ist gegen Oxydationsmittel, auf dem Umwege über das mit PCl_5 in Chlf. entstehende *Kampfenilondichlorid*, $C_9H_{14}Cl_2$, weiche federartige Kristalle (aus A.), F. 174°, erreichen; behandelt man dieses in äth. Lsg. mit Na-Draht, so entsteht *Apobornylen*, Kp. 136 bis 137°, F. 34°, neben anderen Prodd.

9. Methylkampfenilol (Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aus Kampfenilon). Das *Methylkampfenilol*, das durch Einw. von $CH_3 \cdot MgJ$ auf Kampfenilon entsteht, u. das schon beschrieben worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1036; C. **1904**. I. 1263), scheint dem Isoborneol nicht physikalisch isomer zu sein, da beide Alkohole sich bei der Oxydation mittels CrO_3 vollkommen verschieden verhalten; die Oxydationsprodd. des Methylkampfenilols sind jedoch noch nicht genau bekannt. Vff. halten daher beide Alkohole für völlig verschieden, betrachten aber nicht das Isoborneol, sondern das Methylkampfenilol als Grundlage des Kampfens. (LIEBIGs Ann. **340**. 17—63. 8/6. [14/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

J. **Herzog**, *Über Caryophyllin.* Aus Caryophyllin u. Diphenylharnstoffchlorid in Pyridin entsteht *Diphenylcarbaminsäurecaryophyllinester*, dessen Zus. der Formel $C_{40}H_{63}O_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ entspricht. Nadeln aus h. Lg., F. 137—138°. Gibt beim Verseifen Caryophyllin und Diphenylamin. Durch 12-stdg. Erhitzen von Caryophyllin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein aus verd. A. kristallisierendes *Acetylprod.*, das sich bei 210° bräunt und bei 255° ganz geschmolzen ist. Die Analyse spricht für ein Diacetylprod. der Verb. $C_{40}H_{64}O_4$. Während die Zus. dieser 2 Verbb. die Formel des Caryophyllins von MEYER und HÖNIGSCHMID $C_{40}H_{64}O_4$ (78,92% C, 10,53% H) (Monatshefte f. Chemie **26**. 379; C. **1905**. I. 1467) zu bestätigen scheint, weist Vf. darauf hin, dafs sich Caryophyllin durch Umkristallisieren aus sd. A. nicht vollständig reinigen läfst; es enthält eine amorphe, in A. schwerer l. Verunreinigung, die beim Behandeln mit k. Ä. als brauner Rückstand bleibt. Das Prod. aus der alkoh. Mutterlauge, sowie vorsichtig im Vakuum sublimiertes Caryophyllin enthält 75,7% C u. 10,38% H. Mit k. Bzl. oder Ä. entstehen Prodd. von wechselnder Zus., aber geringerem C-Gehalt als 78,9%.

K-Salz des Caryophyllins entsteht aus KOH u. Caryophyllin in Ä.; Kristalle; unl. in W.; l. in A. Das Ba-Salz kristallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol in feinen Nadeln. — Ein *Oxydationsprod.* entsteht aus Caryophyllin in Essigsäure mit CrO_3 bei 80°; unl. in NaOH; l. in W. Die Lsg. gibt mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, mit Semicarbazid ein Semicarbazon. — *Benzoylprod.* aus Caryophyllin und Benzoesäureanhydrid bei 200°, kristallisiert aus verd. A.; es sickert bei 173°

zusammen u. ist bei 185° geschmolzen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 121—24. 4/5. Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. Walbaum u. **O. Hüthig**, *Über das Gingergrasöl.* Eine Zusammenfassung der von den Vff. früher schon veröffentlichten Ergebnisse ihrer Unters. (C. **1904**. I. 1264; II. 1469; **1905**. I. 256 und 1469). Nachzutragen wäre, dafs die physikalischen Konstanten des jetzt im Handel vorkommenden *Gingergrasöls* zwischen folgenden Werten schwanken: D^{15}. 0,9277—0,9458, α_D = —29° 25′ bis +22° 40′, u. dafs der darin aufgefundene *Dihydrocuminalkohol* je nach der Drehung des Ausgangsmaterials links- oder rechtsdrehend ist. (J. f. pr. Chem. [2] **71**. 459—73. 9/6. [31/3.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

A. Tschirch und **E. Schereschewski**, *Über Balata.* Die zu der vorliegenden Unters. benutzte Balata, ein von der Sapotacee Mimusops globosa Gärtn. stammender Guttaperchaersatz, war in sd. W. zu 5,7, in sd. A. zu 41,5, in sd. Aceton zu 42,5, in sd. Ä. zu 87,0, in w. Chlf. zu 86,8% l. u. enthielt 1,72% W., 0,96% Asche, 41,5% Harz und 45,3% Gutta. — Durch sd. W. wurden der Balata Gummi und Eiweifsstoffe entzogen; Gerbstoff und Oxydasen enthielt die Balata nicht. Der wss. Auszug reduzierte FEHLINGsche Lsg. sehr stark. — Durch Extraktion des mit W. ausgekochten und darauf wieder getrockneten Materials mit sd. A. wurde neben einem hellgelben Öl ein Gemisch von α- und β-Balalban erhalten, welches durch 50° w. A. getrennt werden konnte. — *β-Balalban*, $C_{27}H_{40}O_3$, mkr. rhombische, silberglänzende Täfelchen aus A., F. 108—109°, leicht löslich in 50° warmem A. — *α-Balalban*, $C_{27}H_{42}O_2$, Nadeln aus Ä.-A., F. 230—231°, sehr wenig löslich in 50° warmem A., entsteht in bedeutend geringerer Menge, als das β-Balalban. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge lieferte die Balata keine Zimtsäure, doch ist, wie eine in dieser Richtung unternommene Unters. der in der TSCHIRCHschen Sammlung enthaltenen Guttaperchasorten ergeben hat, die An-, bezw. Abwesenheit von Zimtsäureestern kein sicheres Merkmal zur Unterscheidung zwischen Balata u. Guttapercha. — Die alkoh. Mutterlauge der in öliger, bezw. kristallinischer Form abgeschiedenen Albane enthielt das *Balafluavil*, $C_{10}H_{16}O$, welches durch Konzentrieren der Lsg., Aufnehmen des harzig klebrigen Rückstandes in k. A. und wiederholtes Eingiefsen der alkoh. Fluavillsg. in salzsäurehaltiges W. als gelbes, dickes Extrakt isoliert wurden; Ausbeute 1,5%

Durch Auflösen der mit W. und A. erschöpften Balata in Chlf. u. Eingiefsen der klar filtrierten, farblosen Fl. in die 4—5fache Menge A. wurde die *Balagutta* in Form einer schneeweifsen, festen, elastischen M. abgeschieden, während aus der trüben Mutterlauge nach längerer Zeit das Balalbanan flockig ausfiel. Wurde die klare Chlf.-Lsg. der Rohgutta mit dem halben Volumen Ä. u. darauf bis zur bleibenden Trübung mit A. versetzt, so kristallisierte nach längerem Stehen der Fl. die Gutta in mkr., sichel- oder kommaförmig gekrümmten Nädelchen aus, die auf der Fl. schwammen und sehr bald durch die Einw. der Luft verändert wurden u. in ein in A. l., dem Fluavil entsprechendes Prod. übergingen. Eine Reindarst. der Gutta und Entfernung des beigemengten Albanans gelingt am schnellsten durch Behandeln der Rohgutta mit sd. Ä., in dem die Gutta sich löst, beim Erkalten aber wieder auskristallisiert, während das Albanan gelöst bleibt. Die Analysen stimmten leidlich auf die Formel $C_{10}H_{18}$. Der isolierte, von den sog. Harzbestandteilen befreite KW-stoff, die Gutta, ist also ein schon an der Luft rasch veränderlicher Körper. — *Balalbanan*, $C_{20}H_{32}O$ oder $C_{19}H_{32}O$, mkr. Nadelbüschel oder Aggregate kleiner, derber Kristalle aus Ä. + A., F. 55—56°, oxydiert sich ebenfalls sehr rasch an der Luft und ruft dadurch anfänglich eine Zunahme, späterhin eine Abnahme des C-Gehaltes hervor. — Mit den aus der Balata isolierten Körpern stellten die

Vff. die bekannten Chlolesterinrkk. an. (Arch. der Pharm. **243**. 358—77. 15/7. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

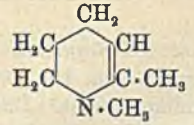
A. Tschirch u. E. Schereschewski, *Über das sogenannte Chiclegummi.* Das sogen. Chiclegummi ist der eingedickte Milchsaft von Achras Sapota L., der fast ausschliefslich in Amerika zur Herst. von Kaugummi Verwendung findet. Das zur vorliegenden Unters. benutzte Chiclegummi war in sd. W. zu 16,8%, in sd. A. zu 59,7%, in sd. Aceton zu 61,7%, in sd. Ä. zu 76,2%, in k. Chlf. zu 77,2% l.; es enthielt 2,33% W. und 4,85% Asche. Der Gang der Unters. war derselbe, wie bei der Balata. — Durch sd. W. wurden dem Chiclegummi 9% Gummi mit einem Aschegehalt von 3,76% entzogen; Eiweifsstoffe u. Oxydasen waren nicht vorhanden. — Durch Erschöpfen des mit W. ausgekochten Chiclegummi durch A. wurden drei Albane u. ein Fluavil erhalten. — *γ-Chiclalban*, $C_{15}H_{28}O$, farblose, kugelige, stark lichtbrechende Körper, F. 86—87°, swl. in A.; Ausbeute gering — *α-Chiclalban*, $C_{24}H_{40}O$, Nadeln aus sd. A., F. 219—221°, unl. in 50° w. A.; Ausbeute sehr gering. — *β-Chiclalban*, $C_{18}H_{30}O$, farblose bis gelbliche Sphärite oder farblose prismatische Kristalle, F. 158—159° unter vorherigem Zusammenziehen, F. geht bei längerer Aufbewahrung des Präparates herunter, sll. in w. A.; liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge eine aus sd. Aceton in langen Nadeln vom F. 152—153° kristallisierende *Verb.* (keine S.) $C_{24}H_{41}O$. Das Chiclegummi enthält keine Zimtsäure. — *Chiclafluavil*, $C_{10}H_{20}O$ oder $C_{10}H_{18}O$, hygroskopische, kolophoniumähnliche M., F. 65—66°, ll. in k. A.; Ausbeute 1,5%.

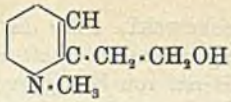
Die mit W. u. A. erschöpfte M. lieferte bei der weiteren Aufarbeitung Gutta und Albanan. — *Chiclagutta*, $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$, weifse, kaum gekrümmte Nadeln aus sd. Ä., swl. in k. Ä. — *Chiclalban*, mkr. Nadelbüschel aus Ä. + A., F. 55 bis 57°, ll. in k. Ä.; Ausbeute sehr gering. — Die aus dem Chiclegummi isolierten Körper gaben die Cholesterinrkk. (Arch. der Pharm. **243**. 378—93. 15/7. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

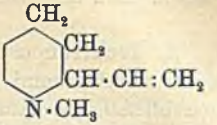
Carl Thomae, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. IV. Benzophenonammoniak (Iminobenzophenon).* (Vergl. S. 540.) Läfst man eine mit NH_3 gesättigte Lösung von Benzophenon in der dreifachen Menge A. entweder mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen oder erhitzt sie 30 Stunden im Rohr auf 150—180° und verdunstet darauf das Reaktionsprod. auf flachen Tellern, so erhält man ein Gemisch von Benzophenon und Benzophenonammoniak. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorhydrat der Base dargestellt, dasselbe in wenig absol. A. suspendiert und durch festes KOH zers. Das Benzophenonammoniak bildet ein nicht erstarrendes Öl, welches mit dem von HANTZSCH und KRAFT dargestellten Iminobenzophenon, $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$, identisch ist. Pikrat, hellgelbes, sandiges Pulver, F. 170°, zers. sich beim Umkristallisieren in Ammoniumpikrat u. Benzophenon. Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}N \cdot HCl$, kleine Nadeln, zers. sich in Berührung mit W. in NH_4Cl und Keton. Bromhydrat, erhalten beim Vers., die Base in CS_2-Lsg. zu bromieren, weifser Nd. oder Nadelbüschel. Die bromierte Base stellt ein sehr zers. Öl dar. (Arch. der Pharm. **243**. 395—98. 15/7. Gieſsen.) DÜSTERBEHN.

A. Lipp und **E. Widnmann**, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyl-Δ^2-tetrahydropikolin. (1. Mitteilung.)* LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2197; LIEBIGS Ann. **294**. 135; C. **92**. II. 416. 417; **97**. I. 386) hatte angenommen, daſs die Einw. von Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropikolin (I.) zu einem *α*-Alkin führte (II.), da einerseits die angewandte Base dem Chinaldin und Pikolin ähnlich konstituiert ist, andererseits das Endprod. mit Na u. Alkohol in ein Piperidinderivat übergeht, das identisch scheinen mufste mit LADENBURGS N-Methylpipekolinalkin,

da es das gleiche N-Methyl-α-vinylpiperidin (III.) lieferte, das LADENBURG (Ber.

I. 

II. 

III. 

Dtsch. chem. Ges. **26**. 1061; C. **93**. II. 51) aus N-Methylpipekolylalkin, konz. H_2SO_4 + Eg. erhielt. Die Tatsache, das LADENBURG (LIEBIGS Ann. **289**. 173; C. **96**. I. 365) beim Abbau des Endprod. β-Äthylpyridin auffand, desgleichen eine berichtigende Angabe LADENBURGS (LIEBIGS Ann. **301**. 117; C. **98**. II. 715) über die Wasserabspaltung aus N-Methyl-α-pipekolylalkin veranlafste die erneute Prüfung der Konstitution des Einwirkungsprod. Bei den angewandten Rkk. (Reduktion mittels Na und Alkohol, Wasserabspaltung mittels HCl, Reduktion der entstandenen Vinylbase mit Sn und HCl), bei welchen eine Wanderung der Seitenkette im Pyridin- oder Piperidinkern ausgeschlossen war, zeigte sich, dafs das Einwirkungsprod. ein β- oder α,β-Derivat des Pyridins, bezw. Piperidins ist; denn die daraus auf eben bezeichnetem Wege erhältliche Base ist identisch mit N-Methyl-β-äthylpiperidin, welches aus β-Äthylpiperidin synthetisiert worden war.

Experimenteller Teil. *β-Äthylpiperidin*, $C_7H_{15}N$; wasserhelle, leicht bewegliche, eigentümlich ammoniakalisch riechende Fl., Kp_{721}. 149—154° (korr.); *Au-Salz*, glatte, gelbe Nadeln oder rhombische, orangegelbe Täfelchen, F. 105—107°. — *N-Methyl-β-äthylpiperidin*, $C_7H_{14}N \cdot CH_3$; aus dem Chlormethylat des Äthylpiperidins bei 240—250°; wasserhelle, leicht bewegliche, piperidinartig riechende Fl.; D^0_0. 0,8433; Kp_{738}. 148—151° (korr.); swl. in k. W., noch schwerer l. in h. W. — *Chlorhydrat*, aus dem Quecksilberdoppelsalz; etwas hygroskopische Nadeln und Prismen (aus A.); F. 170—172°; ll. in W. u. absol. A. — *Goldsalz*, Nadeln; F. 100 bis 101°; wl. in k. W.; l. in h. W. — *Platinsalz*, orangerote, prismatische Kristalle (aus A.); F. 145—148°; ll. in W.; wl. in k. absol. A. — *Hg-Salz*, $(C_8H_{17}N)_2 \cdot 3HgCl_2$, schwach glänzende Nadeln; F. 91—92°; l. in h. W. und A. — *Pikrat*, $C_8H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln (aus Ä.); F. 133—134°; zll. in h. W.; ll. in A.; swl. in Ä. — *Chlormethylat*, $C_7H_{14}N \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl$, aus dem Jodmethylat; Nadeln (aus A.); zerfliefslich. Dessen *Au-Salz*, $C_9H_{20}NCl \cdot AuCl_3$, atlasglänzende, gelbe Blättchen; F. 135 bis 137°; wl. in k. W.; schmilzt beim Erhitzen unter W.; *Pt-Salz*, $(C_9H_{20}NCl)_2 \cdot PtCl_4$, glänzende Nadeln oder Prismen (aus W.); F. 250° unter Aufschäumen; unl. in absol. A. und Ä. — *Jodmethylat*, $C_9H_{20}NJ$; glänzende Oktaeder oder matte Nadeln (aus absol. A.); F. 194—195°; sll. in W.; l. in absol. A.; fast unl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2276—83. 8/7. [24/5.] München. Gasanalyt. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Pinner, *Über Pilocarpin und dessen Umwandlung in eine neue Modifikation.* Wie PETIT u. POLONOWSKI gefunden haben, geht Pilocarpin sowohl durch Kochen mit alkoh. KOH, als auch durch Schmelzen seines Chlorhydrats in Isopilocarpin über. Vf. wählte stets den letzteren Weg zur Darst. des Isopilocarpins. Dabei wurde folgende Beobachtung gemacht. Wird das Chlorhydrat nur kurze Zeit ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stde. lang) eben zum Schmelzen erhitzt (auf etwas über 200°), das salzsaure Salz in wenig W. gelöst und mit dem doppelten Volumen 50%iger Pottaschelsg. versetzt, so wird als Öl fast reines Isopilocarpin erhalten, das in Chlf. in allen Verhältnissen so gut wie vollkommen l. ist. Wird dagegen nach dem Schmelzen noch 1—2 Stdn. lang auf 225—235° erhitzt, so wird bei gleicher Behandlungsweise ein Öl erhalten, das nur teilweise in Chlf. l. ist. Es bleibt um so mehr ungelöst, je länger auf 230° erhitzt worden ist. Der in Chlf. unl. Anteil ist eine neue Modi-

fikation des Pilocarpins, die vom Vf. als *Metapilocarpin* bezeichnet wird. Es unterscheidet sich von den anderen Modifikationen dadurch, daſs die Salze bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten und weit leichter l. sind, als die der beiden anderen Modifikationen. Das Pt-Salz wurde kristallisiert erhalten, aber in ganz anderen Formen, u. zers. sich schon bei 200°. Der Hauptunterschied besteht aber darin, daſs Metapilocarpin beim Kochen mit KOH schon in nicht alkyliertem Zustande unter Abspaltung von Aminbase leicht zers. wird, was bei den beiden anderen Modifikationen erst nach der Alkylierung der Fall ist. Beim Erhitzen von alkyliertem Pilocarpin oder Isopilocarpin mit starken Basen werden gleichzeitig beide N-Atome als Amine abgespalten, und es entstehen N-freie SS., beim Metapilocarpin dagegen und ebenso beim alkylierten Derivat desselben wird auffallenderweise nur ein N-Atom als Methylamin abgespalten, und es werden N-haltige SS. erhalten. In freiem Zustande enthält Metapilocarpin 1 H_2O mehr, als seine beiden Isomeren, so daſs die Zus. $C_{11}H_{18}N_2O_3$ beträgt. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. — Jodmethylat, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot CH_3J$. — Bromäthylat, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$.

Diese Umwandlung des Pilocarpins erklärt auch die vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1510; C. **1905**. I. 1568) mitgeteilte, auffallende Tatsache, daſs bei Einw. von Brom und W. auf Isopilocarpin bei 100° zuweilen ein eigentümliches Reaktionsprod., ein Perbromid, $C_{11}H_{15}BrN_2O_2 \cdot HBr_3$, erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2560—61. 22/7.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Ernst Schmidt, *Über die Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen.* Vf. berichtet zunächst kurz über die Resultate der von KIRCHER und FELDHAUS (s. die 2 folg. Reff.) ausgeführten Unterss. einiger Daturaarten und weist dabei auf die praktische Bedeutung von Datura Metel hin, welche Pflanze in ihren krautigen Teilen als Hauptalkaloid reines l-Scopolamin in beträchtlicher Menge enthält. Nach den neuesten Unterss. von R. KOBERT wird den Augenärzten reines l-Scopolamin dringend zur ausschlieſslichen Benutzung empfohlen. — Die nicht miteinander in Übereinstimmung stehenden Beobachtungen von W. SCHÜTTE (Arch. der Pharm. **229**. 492; C. **92**. I. 87) u. O. HESSE (LIEBIGS Ann. **261**. 106; C. **91**. I. 222) über die Qualität und Quantität der in der Belladonnawurzel enthaltenen Mydriatika haben den Vf. veranlaſst, in Gemeinschaft mit KIRCHER die einzelnen Organe der *Belladonnapflanze* von neuem in dieser Richtung zu untersuchen. Es ergab sich, daſs die Atropa Belladonna in allen ihren Organen als Mydriatikum im wesentlichen nur *Hyoscyamin* enthält, und zwar wurden gefunden: in trockenen reifen Früchten: 0,476%, in unreifen Früchten: 0,884%, in Kelchen mit jungen Fruchtknoten: 0,797%, in reifen Samen des Handels: 0,831%, in der Blumenkrone: 0,39% Alkaloid. Ob die abweichenden Resultate von SCHÜTTE und HESSE auf besondere Vegetationsbedingungen zurückzuführen sind, muſs dahingestellt bleiben. (Arch. der Pharm. **243**. 303—9. 5/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adolph Kircher, *Über die mydriatisch wirkenden Alkaloide einiger Daturaarten.* (Vgl. vorst. u. folg. Ref.). Die Unters. der verschiedenen Organe von Datura Metel, D. quercifolia, D. arborea und D. stramonium, letzterer als Vergleichsobjekt, hatte folgendes Ergebnis. *Datura Metel* ist eine typische Scopolaminpflanze; die Blätter enthalten im Mittel 0,55, die Samen im Mittel 0,50% dieses Alkaloids. $[\alpha]_D^{15,8}$. des wasserfreien Scopolaminhydrobromids $= -25,52°$ in W. ($p = 6,4978$). Neben Scopolamin enthält die Pflanze etwas Hyoscyamin u. Atropin. Ob letzteres

bereits als solches in der Pflanze vorhanden oder erst aus dem Hyoscyamin durch Umlagerung entstanden ist, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. Bei Datura quercifolia ist das Mengenverhältnis von Scopolamin und Hyoscyamin ein anderes, wie bei Datura Metel; hier halten sich beide Mydriatika in Bezug auf Quantität das Gleichgewicht. Die Alkaloide der Samen bestehen sogar nur zum kleineren Teil aus Scopolamin, zum weitaus gröfseren Teil dagegen aus Hyoscyamin. Die Blätter enthalten im Mittel 0,41875, die Samen 0,29279% Gesamtalkaloide, berechnet als Scopolamin. Datura arborea dürfte ähnlich wie Datura Metel als eine typische Scopolaminpflanze anzusprechen sein, da diese Base, soweit es sich bis jetzt beurteilen läfst, die Hauptmenge der darin enthaltenen Alkaloide ausmacht. Datura Stramonium endlich ist eine typische Hyoscyaminpflanze.

Nach J. Feldhaus tritt in den Mittelnerven u. Blattstielen von Datura Stramonium, welche nach dem Entfernen der Blattspreite noch einige Zeit an der lebenden Pflanze verbleiben, eine auffällige Abnahme im Alkaloidgehalt ein. Vf. hat diese Angabe systematisch nachgeprüft und bestätigt gefunden. (Arch. der Pharm. **243**. 309—28. 5/6. u. 15/7. Marburg. Pharm.-Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Julius Feldhaus, *Quantitative Untersuchung über die Verteilung des Alkaloids in den Organen von Datura Stramonium L.* (Vgl. die beiden vorst. Reff.) Vf. hat die einzelnen Teile der Datura Stramonium qualitativ und soweit als möglich auch quantitativ auf den Alkaloidgehalt hin untersucht und dabei in der Hauptsache folgendes festgestellt. Die aus Samen von 0,33% Alkaloidgehalt gezogenen Pflanzen der gleichen Rasse und desselben Jahres enthielten: in den Hauptwurzeln: 0,10%, in den Wurzelzweigen: 0,25%, in der Hauptachse: 0,09%, in den Achsenzweigen höchster Ordnung: 0,36%, in den Blättern: 0,39%, in den Stempeln: 0,54%, in den Blumenkronen: 0,43%, in den Kelchröhren: 0,30%, in den reifen Perikarpien: 0,082%, in den Plazenten der reifen Früchte: 0,28%, in den reifen Samen: 0,48%; die aus diesen Samen erwachsenen Keimlinge enthielten 0,67% Alkaloide. In den Blättern von Pflanzen des folgenden Jahres fand Vf.: im Assimilationsgewebe: 0,48%, in den Mittel- und Sekundärnerven: 1,39%, in den Blattstielen: 0,69% Alkaloide.

Die Hauptmenge der Alkaloide findet sich in der Nähe der Vegetationspunkte, in den Parenchymzellen, in der nächsten Umgebung der Siebteile und in den peripheren Gewebeteilen. Nur das Assimilationsparenchym hatte einen verhältnismäfsig geringen Alkaloidgehalt, der vielleicht ganz auf die beigemischte Nervatur zurückzuführen ist. Die zarten Keimpflänzchen zeigen den höchsten Alkaloidgehalt. — Bezüglich der weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Arch. der Pharm. **243**. 328—48. 15/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Louis, E. Levi und **J. Fred Sigel**, *Analysen von Hölzern und Rinden aus Nicaragua* (vgl. die gleichen Vff. C. **1905**. I. 1716). Vff. geben von einer grofsen Anzahl nicaraguanischer Gewächse den Gehalt an l. Extraktstoffen, Nichtgerbstoff und Gerbstoff an. (Collegium **1905**. 218—20. 8/7. und 222—24. 15/7. [30/5.] Milwaukee. Pfister & Vogel Leather Co.) Woy.

Jules Lefèvre, *Über die Entwicklung grüner Pflanzen im Licht bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure in einem Amide enthaltenden Nährboden.* Grüne Pflanzen wachsen auf einem Gemisch von Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Oxamid, Leucin bei Abwesenheit von CO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211—13. [17/7.*].) Abderhalden.

M. Geiser, *Welche Bestandteile des Kaffees sind die Träger der erregenden Wirkung?* Aufgufs von geröstetem, gutem Kaffee in einer Menge von 15 g auf 150

W. verkürzt im allgemeinen die Farbenreaktionszeit und ruft eine charakteristische Veränderung am Sphygmogramm hervor, die vollkommen identisch ist mit der Wrkg. des reinen Koffeïns, sowie eine geringe Steigerung des arteriellen Blutdruckes. Der Aufguſs des gerösteten koffeïn- und ölfreien Kaffees ist ohne jeden Einfluſs sowohl auf die psychischen Vorgänge, wie auch auf die Pulskurve. Der Aufguſs des gerösteten koffeïnfreien, aber ölhaltigen Kaffees ist ohne Einfluſs auf das Sphygmogramm und den Blutdruck, läſst dagegen in groſsen Dosen eine Verkürzung der Reaktionszeit erkennen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 112—36. 18/7. Zürich. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Erich Herrmann, *Über das Vorkommen von Lithium im menschlichen Organismus.* Lithium findet sich regelmäſsig im menschlichen Organismus, und zwar schon in einem Entwicklungsstadium, in dem die Ernährung einzig und allein durch das Blut der Mutter stattfindet. Besonders reichlich fand sich Lithium in der Lunge. (PFLÜGERs Arch. **109**. 26—50. 19/7. Greifswald. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Auguste und L. Lumière und J. Chevrotier, *Über die Darstellung und die Eigenschaften protoplasmatischer Extrakte aus roten Blutkörperchen.* Frisches, durch Aderlaſs gewonnenes Blut wird sofort mit einer Mischung einer isotonischen Fl. versetzt, um zu verhindern, daſs Substanzen aus den Blutkörperchen in das Serum übergehen. Die Mischung wird so ausgeführt, daſs auf 1 l Blut 20 l Fl. kommen. Die Gerinnung wird so verhindert. Dieses Gemisch wird centrifugiert, und so die Blutkörperchen gewonnen. Nun füllt man den Blutkörperchenbrei mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen auf, läſst die M. wiederholt gefrieren und erwärmt dann wieder auf 35°. Nun centrifugiert man wieder und bewahrt die von den Zelltrümmern befreite Lsg. in sterilisierten Flaschen auf. Vff. nennen diese Fl. *Hämoplasma.* Sie verliert im Vakuum O, zeigt oxydasenartige Eigenschaften und besitzt eine nur schwach toxische Wrkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 142—43. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

A. Falloise, *Über das Vorhandensein eines hämolytischen Alexins im Blutplasma.* Im Anschluſs an eine frühere Mitteilung (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 521; C. **1903**. II. 732) weist Vf. nach, daſs mit möglichst wenig Veränderung der Leukocyten einhergehend gewonnenes Plasma hämolytisch wirkt und sogar hämolytischer wirkt als durch Gerinnung und Centrifugieren gewonnenes Serum. Der Gehalt an Alexinen hängt nicht vom Grad der Veränderung der Leukocyten und auch nicht von deren Zahl ab. Das hämolytische Alexin stammt nicht von den Leukocyten ab, sondern findet sich frei im Blut. Werden in den Blutstrom fremde, rote Blutkörperchen eingespritzt, so tritt Hämolyse derselben im Inneren der Gefäſse ein. In gleicher Zeit verändert sich die Alexinmenge mit der Zahl der injizierten roten Blutkörperchen. Man kann mit einer genügenden Blutkörperchenzahl alles Alexin aus der Blutbahn entfernen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 230—53. Liège. Lab. physiol.) ABDERHALDEN.

Raoul Bayeux, *Blutkörperchenzählung auf dem Gipfel des Mont Blanc, zum ersten Male ausgeführt am 20. August 1904.* Aus den Beobachtungen des Vfs. geht hervor, daſs beim Übergang von einer Höhe zu einer noch gröſseren eine rasche Zunahme der Blutkörperchenzahl erfolgt. Nach einiger Zeit fällt die Zahl der roten Blutkörperchen etwas. Nach dem Abstieg sinkt die Blutkörperchenzahl wieder, ohne jedoch ganz die frühere Zahl zu erreichen. Wird der Aufstieg wiederholt, dann tritt eine noch gröſsere Vermehrung der Blutkörperchenzahl ein als beim ersten Aufstieg. Akklimatisierte Personen zeigen diese Einflüsse weniger als nicht

akklimatisierte. Vf. faſst die Bergkrankheit auf als das Resultat einer verminderten Verbrennung im Organismus „*dyspyrie*“. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 134 bis 136. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

Andrew Hunter, *Die chemische Spezifität der Präzipitine.* Albumin, Euglobulin u. Pseudoglobulin des Ochsenserums vermögen, jeder Eiweifskörper für sich, Präzipitine zu erzeugen. Diese sind in bestimmten Grenzen spezifisch. Die so erhaltenen Präzipitine stellen Gemische von mindestens vier abgrenzbaren Antikörpern dar, von denen dem Albumin nur einer entspricht, dem Euglobulin und dem Pseudoglobulin jedoch drei zukommen. Die B. der Präzipitine erfolgt wellenartig und wird von einer intermittierenden Leukocytose begleitet. Die Zahl der Leukocyten steht in umgekehrtem Verhältnis zum Gehalt an Präzipitin. (Journ. of Physiology **32**. 327—42. 13/7. Edinburgh. Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERH.

P. Bermbach, *Über Antipräzipitine.* Vf. weist an Hand seiner Verss. nach, wie aufserordentlich schwer, ja unmöglich es ist, im speziellen Falle „Antipräzipitine“ in einem Serum nachzuweisen. (PFLÜGERs Arch. **109**. 73—77. 19/7.) ABDERHALDEN.

E. Macé, *Abbau der Eiweifskörper durch Cladothrix (Actinomyces).* Auf flüssigem Blutserum wächst Cladothrix chromogenes (alias Actinomyces chromogenes) gut unter Entw. eines eigenartigen Geruchs. Nach einiger Zeit findet man in der Fl. NH_3, Propeptone, kein Indol, ferner Tyrosin, Leucin, Glykokoll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 147—48. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

P. Schürhoff, *Über die Ursache der oxydierenden Wirkung des Harns.* Die oxydierende Wrkg. des Harns wird hervorgerufen durch die Nitrate der Nahrung bei gleichzeitiger Anwesenheit saurer Phosphate und durch Spuren von H_2O_2. Der Nachweis der oxydierenden Fähigkeit des Harns kann qualitativ durch die Oxydation der Ferrosalze nachgewiesen werden, ohne Indigozusatz. (PFLÜGERs Arch. **109**. 83—94. 19/7. Bonn. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Larguier des Bancels, *Aktivierung des reinen Pankreassaftes unter der gemeinsamen Einwirkung von Kolloiden und Elektrolyten.* Inaktiver Pankreassaft wird nach Zusatz gewisser Elektrolyte fähig, Eiweifs zu verdauen, das mit einem Kolloid imprägniert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 144—45. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

F. Battelli und **L. Stern**, *Der Aktivator der Philokatalase in den tierischen Geweben.* Aus tierischen Geweben kann man eine Substanz „Aktivator“ isolieren, die die Philokatalase (vgl. S. 60) aktiviert. Am besten läfst sich die Wrkg. demonstrieren, wenn man aus der Milz eine Antikatalase darstellt. Zu diesem Zwecke säuert man das Milzextrakt mit Essigsäure (3 ‰) an. Man hält das Gemisch 48 Stunden bei 10°. Die Philokatalase geht zu Grunde, während die Antikatalase erhalten bleibt. Nun wird das Extrakt im Vakuum bei 45° auf $^1/_{10}$ Volumen eingeengt. Diese Antikatalase läfst man auf Katalase in Ggw. von einer kleinen Menge von Muskelextrakt (das reich an Philokatalase ist) wirken. Die Wrkg. der Antikatalase ist durch die geringe Menge von Philokatalase wenig gehemmt. Wenn man nun etwas Pankreasextrakt zufügt oder Leberextrakt (gekocht und filtriert), so findet man, dafs die Katalase gegen die Wrkg. der Antikatalase fast völlig geschützt ist. Die Wrkg. der Philokatalase des Muskels ist offenbar durch einen im Pankreasextrakt oder Leberextrakt enthaltenen Aktivator gesteigert worden. — Man kann auch eine konz. Lsg. von Antikatalase erhalten, die Philokatalase enthält. Man zerreibt zu diesem Zwecke die Milz eines Pferdes, fügt 3 Volumina einer 1‰ Essig-

säure hinzu, filtriert schnell und konz. die Lsg. bei 45° im Vakuum. — Die Philokatalase vermag auch inaktiv gewordene Katalase zu regenerieren. — Macht man ein wss. Extrakt der Leber des Meerschweinchens, und bestimmt man die Katalase, so findet man nach Zusatz von gekochten Extrakten der Leber, des Pankreas etc. nach 15 Min. langem Stehen im Thermostaten eine bedeutende Zunahme der Katalase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 139—42. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

H. Bierry und **E. F. Terroine**, *Über die Maltase des durch Sekretin hervorgerufenen Pankreassaftes.* Während Pankreassaft in relativ grofsen Dosen Maltase nicht angreift, geschieht dies bei relativ kleinen Dosen, wenn man den Saft leicht mit Essigsäure ansäuert. Unter denselben Bedingungen erfolgt die Umwandlung der Stärke in Glucose sehr rasch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 146—47. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

S. G. Hedin, *Beobachtungen über die Wirkung des Trypsins.* Durch Verss. mit Kaseïn, Serumalbumin, Eiereiweifs und WITTES Pepton stellt Vf. fest, dafs derselbe Effekt bei gleicher Substanzmenge u. wechselnder Trypsinmenge erhalten wird, wenn die Zeitdauer der Verdauung in umgekehrtem Verhältnis zur Fermentmenge wechselt. Wenn Serumalbumin, Eiereiweifs oder WITTES Pepton in neutraler Lsg. benutzt werden, wird der Gesamteffekt nicht durch Verdünnen mit W. beeinflufst, d. h. die Wrkg. gleicher Volumina ist der Konzentration proportional, wenn das Verhältnis zwischen Trypsin u. Substanz konstant bleibt. Beim Kaseïn kann dieser Befund nicht direkt geprüft werden, weil der Einfluſs des Alkalis stört. Bei sehr kleinen Trypsinmengen und einer genügenden Quantität von Kaseïn ist die Wrkg. proportional der Zeit. (Journ. of Physiology **32**. 468—85. 13/7. LISTER Inst. of Prevent. Med.) ABDERHALDEN.

S. G. Hedin, *Die antitryptische Wirkung von Serumalbumin.* Wenn Trypsin und Antitrypsin zu einer Substanz zugegeben werden, ist die Reihenfolge der Zufügung gleichgültig. Werden beide vorher gemischt, so ist der neutralisierende Effekt des Antikörpers gröfser, als wenn sie einzeln zugesetzt werden. Je länger das Gemisch vorher hergestellt wird, um so gröfser ist bis zu einem gewissen Punkte die Menge des neutralisierten Trypsins. Dieses Maximum des neutralisierten Trypsins ist verschieden je nach der Temperatur. Der Antikörper neutralisiert bei höherer Temperatur mehr Trypsin als bei niedrigerer. Bei höherer Temperatur neutralisiertes Trypsin wird beim Abkühlen nicht zum Teil wieder aktiv, während umgekehrt die Menge des neutralisierten Trypsins beim Ansteigen der Temperatur wächst, jedoch wird nicht dasjenige Maximum erreicht, welches erhalten wird, wenn das Gemisch von Trypsin u. Antitrypsin von Anfang an bei der betreffenden höheren Temperatur gehalten wird. (Journ. of Physiology **32**. 390—94. 13/7. London. LISTER Inst. of Prevent. Med.) ABDERHALDEN.

Charrin und **Le Play**, *Intestinale Gifte* (*Wirkung, Wechsel, Verteilung, Art; Art der Abwehr*). Vff. stellen fest, dafs die Giftstoffe des Darmes variabel sind, auch deren Menge schwankt und nimmt vom Magen ab gerechnet zu bis zum Cöcum. Der Darm selbst ist gegen diese Gifte geschützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 136—39. [10/7.*].) ABDERHALDEN.

Martin Krüger u. **Alfred Schittenhelm**, *Die Menge und Herkunft der Purinkörper in den menschlichen Fäces.* II. Mitteilung. (Vgl. SCHITTENHELM, Arch. f. klin. Med. **81**. 423; C. **1905**. I. 271.) In ihrer ersten Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 153; C. **1902**. I. 1240) hatten die Vff. darauf hingewiesen, dafs die von

Weintraud nach dem Cu-Verf. für die tägliche Basenmenge im Kot ermittelten Werte zu hoch, die nach dem Ag-Verf. erhaltenen Petrénschen Zahlen dagegen wahrscheinlich zu niedrig sind. — Letztere Annahme erweist sich aus den Petrénschen Arbeiten (Skandinav. Arch. f. Physiol. **8**. 315; **9**. 412) als unzutreffend, da genannter Forscher den störenden Einfluſs des Eiweiſses auf die Ag-Fällung nicht berücksichtigt hat. — Aus einer 1%ig. Lsg. von Wittes Pepton, welche mit 15 g *Adenin* versetzt wurde, konnten Vff. durch ammoniakal. Ag-Lsg. nur den 10. Teil des Adenins wiedergewinnen. Da nun Peptone und Albumosen in den H_2SO_4-haltigen Organextrakten reichlich vorhanden sind, muſs von einer Anwendung der Ag-Methode für die Basenbest. abgesehen werden. Durch das Cu-Reagens werden allerdings mit den Basen gleichzeitig Eiweiſskörper gefällt. Ein geeignetes Trennungsverf. für Eiweiſs und Basen ist nicht vorhanden. — Vff. haben nun versucht, durch eine zweimalige Cu-Fällung oder durch eine an zweiter Stelle angewendete Ag-Fällung die Basen eiweiſsfrei zu erhalten. Es wurden in gemessenen Portionen eines nach Weintraud bereiteten Kotextraktes die Basen u. ein Teil des Eiweiſses durch $CuSO_4$ + $NaHSO_3$ gefällt, der Cu-Nd. durch Na_2S zerlegt u. in dem Filtrat vom CuS die Basen nach dem Cu-Verf., sowie durch Fällung mit ammoniakal. Ag-Lsg. bestimmt. Es wurden so gut übereinstimmende Werte erhalten, welche die zweite Fällung frei von fremden Beimengungen erscheinen lassen u. die richtigen Zahlen für den Purinbasen-N sind. Derselbe Extrakt ergab nach Weintraud einen bedeutend höheren Wert; die Petrénschen Werte stehen hinter den hier ermittelten um ein beträchtliches zurück. — Vff. haben eine Reihe von Fäcesunterss. ausgeführt und auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen eine Bestimmungsmethode für Purinbasen ausgearbeitet, deren sehr ins einzelne gehende Angaben im Original einzusehen sind. — Nach Weintraud stammen die Purinbasen in den Fäces von der Darmwand u. den groſsen, in den Darm mündenden Drüsen; von diesen ist die Galle auszuschlieſsen, da sie nach Unterss. Petréns und der Vff. keine Basen enthält. Daſs die Basen gröſstenteils aus den erwähnten Organen stammen können, zeigt die qualitative und quantitative Zus. des Basengemisches. Dasselbe enthält die vier *Nukleïnbasen* in der Verteilung, daſs *Guanin* und *Adenin* die Hauptmenge ausmachen. Die gleichen Basen haben Vff. in derselben Verteilung bei der Unters. von Leber, Milz, Pankreas und Darmschleimhaut des Rindes, sowie von Kalbsthymus gefunden. — Das *Hypoxanthin* des Muskels ist in diesen Organen ebensowenig wie in den Fäces nachgewiesen worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 14—27. 5/7. [23/4.] Breslau. Med. Univ.-Klinik.) Stelzner.

Mabel Purefoy Fitzgerald u. **J. S. Haldane**, *Der normale alveolare Kohlensäuredruck beim Menschen.* Aus den in ausgedehnten Tabellen niedergelegten Befunden seien hervorgehoben, daſs beim Manne der alveolare CO_2-Druck etwa um 8% höher ist als beim Weibe u. bei Kindern. Dies hängt wahrscheinlich mit dem höheren Hämoglobingehalt des Mannes zusammen. Bestimmte tägliche Schwankungen des CO_2-Druckes lieſsen sich nicht feststellen. Muskelarbeit hatte keine ausgesprochene Nachwirkung. (Journ. of Physiology **32**. 486—94. 13/7. Oxford. Physiol. Lab.) Abderhalden.

R. Burton-Opitz, *Veränderung der Viskosität des Blutes in der Narkose.* Vf. prüfte an Hunden den Einfluſs leichter und tiefer Narkosen mit Morphium und Ä. oder mit Morphium und Chlf. auf die Viskosität des Blutes. Die Verss. ergaben, daſs die Viskosität des Blutes während der Narkose nicht konstant bleibt. Sie steigt bei tiefer u. fällt bei leichter Narkose (Journ. of Physiology **32**. 8; C. **1905**. I. 392). (Journ. of Physiology **32**. 385—89. 13/7. New-York. Physiol. Lab. of Columbia Univ.) Abderhalden.

Ch. Herzig, *Leukocytose unter Einwirkung der Bestandteile der Folia Digitalis.* Bei Kaninchen schwankt die Gesamtzahl an Leukocyten sehr. Eine Vermehrung von 1—2500 in den Morgenstunden bildet eine physiologische Erscheinung. Der Grad der Empfindlichkeit für den chemotaktischen Reiz der Bestandteile der Digitalis ist bei den Kaninchen individuell verschieden. Das kristallisierte Digitoxin, das Digalen (Digitoxin solubile) und das amorphe Digitonin verursachen stets in 24 Stdn. eine mehr oder weniger starke Leukocytose. Deren Stärke ist der Gröfse der Dosis nicht proportional. Die leukocytäre Wrkg. des Digitalinum verum ist gering. Das kristallisierte Digitonin besitzt keinen chemotaktischen Reiz auf die Leukocyten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 157—71. 18/7. Zürich. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Carl Alsberg und **Otto Folin**, *Der Eiweifsabbau bei Cystinurie.* NEUBERG u. LOEWY (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 338; C. **1905**. I. 273) hatten anläfslich der Unters. eines Cystinurikers gefunden, dafs dieser eingeführte freie Aminosäuren zum gröfsten Teil unverändert ausscheidet u. auch Eiweifscystin glatt der Verbrennung entgeht, dagegen wurde Steincystin total verbrannt. Vff., welche eingehende Stoffwechselunterss. an einem Cystinuriker angestellt haben, können die Resultate von NEUBERG und LOEWY nicht bestätigen. Sie verglichen den Eiweifsstoffwechsel des Cystinurikers mit demjenigen normaler Personen. Beim Cystinuriker war die Ausscheidung des neutralen S vermehrt, der Harnstoffgehalt war gegenüber den Werten von n. Personen erniedrigt. Die NH_3-Ausscheidung war auch verringert. Die Kreatinin- und Harnsäureausscheidung war normal. Der undefinierte N-Rest des Harns blieb auch vorhanden, wenn N-freie Kost verabreicht wurde (verglichen mit dem N-Gehalt von n. Personen und derselben Diät). Vff. verabreichten ferner dem Cystinuriker 10 g Asparaginsäure. Im Harn erschien eine entsprechende Harnstoffvermehrung. Aus Haaren dargestelltes Cystin wurde glatt verbrannt. — Der Patient schied auch Cystin aus, nachdem er 13 Tage lang sozusagen N-freie Kost erhalten hatte. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 54—72. 1/7. Chem. Lab. of HARVARD Medical School. Boston und MC LEAN Hospital for the Insane. Waverley. Mass.) ABDERH.

A. E. Boycott, *Beobachtungen über den Gaswechsel im Dünndarm des Kaninchens.* O verschwindet im Dünndarm des Kaninchens teils durch Diffusion, teils durch Verbrauch in der Mucosa. Mit dem Blut findet direkt wenig Austausch statt. O findet sich normaler Weise im Dünndarm. CO_2 wird sehr leicht durch die Darmwand durchgelassen. N in den Dünndarm eingeführt, zeigte wenig Veränderungen. Es findet eine geringe, zum Teil zweifelhafte Diffusion statt. Die verbrennbaren Bestandteile der Gase des Dünndarms bestehen aus einem komplizierten, unbekannten Gemisch. Sie können vom Blut aus in das Darmlumen eintreten. (Journ. of Physiology **32**. 343—57. 13/7. GORDON Lab. GUYS Hospital.) ABDERHALDEN.

A. E. Guenther, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung von KCl, NaCl und $CaCl_2$ auf Skelettmuskeln und auf den Herzmuskel.* Vf. gibt an Hand ausgedehnter Experimente die Beziehungen der K-, Na- und Ca-Ionen unter sich u. ihre Beeinflussung der Skelettmuskeln und des Herzmuskels speziell, bezüglich deren Tätigkeit wieder. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 73—104. 1/7. Baltimore. Md. Physiol. Lab. of the JOHNS HOPKINS Univ.) ABDERHALDEN.

Percy W. Cobb, *Einige Beobachtungen über den Kohlehydratstoffwechsel von Hunden mit partieller Pankreasexstirpation.* An einem nach WITZEL operierten Hunde, der längere Zeit beobachtet werden konnte, wurde die Zuckerausscheidung im Hunger und nach Fütterung von Eiweifs beobachtet. Letztere erzeugte eine

Steigerung der Zuckerausscheidung. Bestimmte Schlüsse über die Herkunft der Mehrausscheidung von Zucker nach der Eiweifsfütterung werden nicht gezogen. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 12—15. 1/7. Cleveland. Ohio. Physiol. Lab. of the Western Reserve Univ.) ABDERHALDEN.

G. H. Parker, *Die Umkehrung der Schlagrichtung der labialen Cilien der Medusen durch organische Substanzen.* Die Cilienschlagrichtung der labilen Cilie von Metridium marginatum wird durch Harnsäure und Kreatinin nicht umgekehrt, wohl aber durch Kreatin. $^5/_8$-mol. Lsg. von NaCl, enthaltend *m*/15- oder *m*/30-Kreatin, bewirkt diese Umkehr, nicht aber eine *m*/45-Lsg. Milchzucker, Maltose, Trauben- und Rohrzucker zeigten keine Wrkg., dagegen WITTES Pepton, Deuteroalbumose und Asparaginsäure. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 1—6. 1/7. Zoological Lab. of the Mus. at HARVARD College.) ABDERHALDEN.

T. R. Elliot, *Wirkung des Adrenalins.* Das Adrenalin hat, abgesehen von seinen bekannten Wrkgg., noch ganz besondere Eigenschaften. Bei allen Wirbeltieren ist die Rk. irgend eines glatten Muskels auf Adrenalin ähnlich, solange die Innervation durch den Sympathicus erhalten ist. Fällt diese weg, dann sind glatte Muskeln indifferent gegen Adrenalin. Die Ausdehnung der Rk. hängt direkt mit der Zahl der normalen physiologischen Impulse, die durch den Sympathicus vermittelt werden, zusammen. Man kann das Adrenalin direkt als ein Reagens auf das Vorhandensein, resp. auf die Intaktheit sympathischer Nervenfasern in Organen benutzen. Sympathische Nervenzellen und -fasern und die glatte Muskelfaser selbst werden von Adrenalin nicht beeinflufst. Der Angriffspunkt des Adrenalins liegt offenbar an der Verbindungsstelle von Muskel und Nerv. (Journ. of Physiology **32**. 401—67. 13/7. Cambridge. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Rud. Ehrmann, *Über die Wirkung des Adrenalins auf die Hautdrüsensekretion des Frosches.* Adrenalin ruft bei Fröschen eine starke Steigerung der Hautsekretion hervor. Durch Atropin läfst sich diese Drüsenwirkung nicht unterdrücken. Das injizierte Atropin wird durch die Hautdrüsen zur Ausscheidung gebracht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 137—39. 18/7. Heidelberg. Pharm. Inst.) ABDERH.

Rud. Ehrmann, *Über eine physiologische Wertbestimmung des Adrenalins und seinen Nachweis im Blut.* Adrenalin erweitert die Pupille. Man kann diese Beobtung und den Schnelligkeitsgrad der Rk. zur Wertbest. des Adrenalins verwerten. — In die Blutbahn injiziertes Adrenalin wird verhältnismäfsig langsam eliminiert. Auch nach dem Wiederabsinken des Blutdruckes zur normalen Höhe kann in der Blutbahn die mehrfach blutdrucksteigernde Minimaldosis vorhanden sein. — Vf. weist ferner nach, dafs Adrenalin ein physiologisches Sekret der Nebennieren in den Kreislauf darstellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 97—111. 18/7. Heidelberg. Pharm. Inst.) ABDERHALDEN.

Külbs, *Experimentelle Studien über die Wirkung des Nebennierenextraktes.* Unterss. über anatomische durch Adrenalinwirkung hervorgerufene Veränderungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 140—56. 18/7. Kiel. Med. Univ.-Klinik.) ABDERHALDEN.

Arthur R. Cushny u. **A. Roy Peebles**, *Die Wirkung optischer Isomeren. II. Hyoscine.* Das linksdrehende Hyoscin wirkt zweimal stärker als die racemische Base auf die Endigungen der sekretorischen Nervenfasern der Speicheldrüsen und die hemmenden Herznerven. Auf das centrale Nervensystem des Menschen u. der Säugetiere wirken die linksdrehende und die racemische Base gleich ein. Dasselbe

ist der Fall bei den motorischen Nerven des Frosches. (Journ. of Physiology **32**. 501—10. 13/7.) ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Carlo Formenti, *Über die braune kieselsaure Ablagerung, welche sich auf dem Aluminium durch Kochen mit Wasser bildet.* Kocht man in einem Aluminiumgefäfs gewöhnliches W., so zeigt sich nach einigen Minuten Kochen auf der inneren Oberfläche eine dünne, braune Schicht, die aus graphitischem Silicium besteht. Diese Schicht ist in hygienischer Beziehung ganz unschädlich und wirkt als vorzügliche Schutzschicht für das Al, weshalb man sie nicht entfernen sollte, wenn auch das Gefäfs unansehnlich wird. Man vermeidet die B. dieser Schicht, der ein elektrolytischer Vorgang zu Grunde liegt, dadurch, dafs man im Gefäfs erst fettige Fll., wie Milch, Fleischbrühe, kocht. Die Schicht ist durch Kochen von W. mit 2—3 Löffeln $KHSO_4$ leicht zu entfernen. (Chem.-Ztg. **29**. 746—47. 12/7. Mailand.) WOY.

A. Trillat, *Die antiseptischen Eigenschaften des Rauches. Versuche über Desinfektion mit durch Zuckererhitzung erzeugtem Rauch.* Erhitzt man Zucker in einem Kolben auf 105° während mehrerer Stunden, so entweichen Spuren von Formaldehyd. Bei 125° kann man schon nach 1 Stunde Formaldehyd nachweisen, bei 150° nach wenigen Minuten. Neben Formaldehyd findet man Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Phenolderivate, Bittermandelöl. Diese Prodd. wirken antiseptisch (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 742; **140**. 797; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 386. 393; C. **1905**. I. 18. 1178. 1311. 1423). Coli-, Typhus-, Milzbrandbacillen und Staphylokokken wurden in ihrem Wachstum gehemmt oder doch verlangsamt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 215—17. [17/7.*].) ABDERHALDEN.

Franz Schmidinger, *Über die Aufnahme von Blei durch Speisen bei Verwendung schlecht glasierter Tongeschirre.* Da die in Österreich geltende Best., dafs glasierte Efs-, Trink- und Kochgeschirre bei halbstündigem Kochen mit 4%iger Essigsäure kein Blei abgeben dürfen, von den Fabrikanten als zu streng hingestellt wird, prüft Vf. eine Anzahl derartiger Gefäfse in der Weise, dafs er in einigen derselben säurehaltige Speisen (Sauerkraut, Zwetschenmus) küchenmäfsig zubereitet und in anderen saure Getränke (in Säuerung übergehende Milch, Apfelmost) aufbewahrt. Es ergibt sich, dafs schlecht glasierte Gefäfse auch bei gewöhnlicher, küchenmäfsiger Behandlung Blei in zum Teil beträchtlichen Mengen an die Speisen abgeben, und dafs das Verhalten der Glasur gegen saure Speisen u. Getränke dem gegen 4%ige Essigsäure ganz ähnlich ist; zur Milderung der gesetzlichen Best. liegt also kein Grund vor. (Z. Österr. Apoth.-V. **43**. 677—80. 15/7. Wien. K. K. allgem. Untersuchungsanst. f. Lebensmittel.) BLOCH.

F. Strube, *Ein flüssiger Anteil der Kakaobutter.* Beim langsamen Erkalten gröfserer Blöcke von Kakaobutter der Provenienz „Samana“ schieden sich dann und wann leichtflüssige Fraktionen des Fettes aus, die sich dadurch von gewöhnlicher Kakaobutter unterscheiden, dafs sie selbst nach wochenlangem Stehen im Keller nicht erstarren. Dieser fl. Anteil hatte Jodzahl 53,6—58,8, Refraktometerzahl bei 40° 50,45, F. etwa 12°, $D^{17,5}$. 0,906. Die Reinheit der untersuchten Proben war völlig gesichert. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 215—16. 30/6. [17/5.] Halle a. S. Kakao- u. Schokoladenfabrik DAVID Söhne, A.-G.) WOY.

Rudolf Hefelmann, *Über borsäurehaltiges Kochsalz.* In der Schweiz sind Auslandswurstwaren wegen angeblichen Borsäurezusatzes beanstandet worden, die

mit Kochsalz aus den Königl. italienischen Salzwerken in Salsomaggiore bei Parma zubereitet worden waren. Nach LAUBE enthielt Kochsalz gleicher Quelle 0,116% B_2O_3. Aus Anlafs dieses Falles hat man die Befürchtung ausgesprochen, auch deutsches Kochsalz, namentlich Stafsfurter, könnte derartig borsäurehaltig sein, dafs bei seiner Verwendung zu Fleischwaren bei der amtlichen Prüfung die Borsäurerk. einträte, und daran die Forderung geknüpft, Borsäure sollte stets quantitativ bestimmt werden. Vf. weist darauf hin, dafs bei Fleisch allerhöchstens 10% Salz verwendet wird, so dafs bei der amtlichen Probe höchstens 3 g Kochsalz zur Prüfung kämen. Bisher hat Vf. bei einer sehr grofsen Zahl Kochsalzproben auch bei Verarbeitung von 30 g mit der Kurkumapapierrk. niemals B_2O_3 nachweisen können. Stafsfurter Kochsalz enthielt 0,0006—0,003% B_2O_3, welche Menge bei der Prüfung nach amtlicher Vorschrift sich dem Nachweis entzieht. Vf. hält die geäufserten Bedenken für unbegründet. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 231—34. 15/7. [29/6.] Dresden.)

WOY.

Medizinische Chemie.

Martin H. Fischer, *Über die Hervorrufung und Hemmung von Glucosurie in Kaninchen durch Salze.* Vierte Mitteilung. Vf. gibt in dieser Mitteilung eine ausführliche Schilderung der bereits veröffentlichten Verss. über die künstliche Erzeugung und Hemmung von Glucosurie bei Kaninchen (vgl. PFLÜGERS Arch. **106**. 80; C. **1905**. I. 282). Als wichtigste Resultate sind hervorzuheben: Einspritzungen von 75—100 ccm pro 15 Minuten einer $^1/_6$-molekularen NaCl-, NaBr-, NaJ- oder $NaNO_3$-Lsg. in die Ohrvenen oder in die oberflächlichen Venenzweige der Hüfte von Kaninchen ruft eine Polyurie und Glucosurie hervor. Erstere kommt 10 bis 15 Minuten nach Beginn der Einspritzung zum Vorschein und dauert so lange, als die Einspritzung fortgesetzt wird. Die Glucosurie tritt erst zwei Stunden nach Anfang der Salzinfusion auf und hält 6—8 Stunden an. Die Menge des zuerst ausgeschiedenen Zuckers ist klein und wächst dann schnell zu einem Maximum an, um dann wieder allmählich auf Null zurückzugehen. Der Prozentgehalt an Zucker im Harn beträgt beim Maximum der Ausscheidung über 0,4%. Ist die Glucosurie auf Null gesunken, so bringt weitere Einflöfsung von Salzlsg. keine weitere Zuckerausscheidung hervor. Bei der Betrachtung des Prozentgehaltes des ausgeschiedenen Zuckers im Harn mufs die Polyurie in Betracht gezogen werden. Rechnet man die erhaltenen Werte auf die n. Harnmenge um, dann kommt man auf 8% Zucker. Enthält die injizierte Lsg. weniger als $^1/_6$-mol. NaCl, so tritt wohl Polyurie ein, eine Zuckerausscheidung unterbleibt entweder oder macht sich später und in kleineren Mengen geltend. Wird die Salzlsg. konzentrierter als $^1/_6$-mol. gewählt, dann tritt die Glucosurie um so früher ein, je höher die gewählte Konzentration ist. Die durch Einspritzung einer $^1/_6$-mol. NaCl-, NaBr-, NaJ- oder $NaNO_3$-Lsg. hervorgerufene Glucosurie kann herabgesetzt oder gehemmt werden durch Zusatz von $CaCl_2$ zu den reinen Natriumsalzlsgg. (975 ccm $^1/_6$-mol. Na-Salz + 25 ccm $^3/_8$-mol. $CaCl_2$). Verschiedene Kaninchen verhalten sich verschieden. Es existiert eine gewisse Latenzzeit, bevor die spezifischen Wrkgg. der verschiedenen Salze zum Vorschein kommen. Wenn z. B. eine Glucosurie durch eine reine $^1/_6$-mol. NaCl-Lsg. hervorgerufen ist, hört sie nicht früher auf als ein oder zwei Stunden nach Anfang der Einspritzung der 975 ccm $^1/_6$-mol. NaCl- plus 25 ccm $^3/_8$-mol. $CaCl_2$-Lsg. Hat die Zuckerausscheidung aufgehört, so kann sie erst nach 1 bis 2 Stunden von neuem durch NaCl-Lsg. hervorgerufen werden. Der Angriffspunkt der wirksamen Salze scheint in der Medulla oblongata zu liegen. Nach dieser Auffassung ist die hier besprochene Glucosurie als ein Diabetes anzusehen, der durch Reizung des „Diabetes centrum" verursacht ist. Wird die Wrkg. der Salze

lokalisiert, d. h. ist die Einführung eine direkte, so genügen wenige ccm der Salzlsg., um die Glucosurie zu bewirken, und es erweisen sich manche Salze als wirksam, die, in den grofsen Kreislauf eingeführt, durch anderweitige Schädigungen die spezielle Wrkg. auf die Medulla oblongata nicht zum Vorschein kommen lassen, so LiCl, KCl, $SrCl_2$. Unwirksam ist NH_4Cl, stets tödlich $CaCl_2$ und $MgCl_2$. Die Wrkg. dieser Salze auf die Medulla ist nicht eine osmotische, sondern eine chemische oder physiko-chemische, denn die Einspritzung von Glycerin-, Harnstoff- oder A.-Lsgg. von derselben osmotischen Konzentration und in denselben und gröfseren Beträgen als die Lsgg. der wirksamen Salze bringt keine Glucosurie hervor. — Oft ist die Glucosurie von einer Albuminurie begleitet. (Pflügers Arch. **109**. 1—25. 19/7. San Francisco. Calif. U. S. A. San Francisco Polyclinic.) Abderhalden.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Gaubert, *Über die Synkristallisation zweier verschiedener Substanzen.* Aus der früheren Unters. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 211—21; C. **1901**. I. 415) ergab sich, dafs bei nicht demselben System angehörigen Substanzen Synkristallisation eintreten kann. Man kann das mit einem farblosen u. einem färbenden Stoff versuchen. Vf. gibt neue Beispiele für den Fall, in dem der Polychroismus des künstlich gefärbten Kristalles mit dem der Kristalle der färbenden Substanz übereinstimmt. Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, an sich sehr wenig polychroitisch, nimmt durch Methylenblau dessen Farbe an u. wird stark polychroitisch. Der Polychroismus ist derselbe wie der des Blau in Kristallen, so dafs die Achsen *c* beider Substanzen zusammenfallen müssen, die Vertikalachse der gefärbten Kristalle ist allemal auffällig verlängert. — Wasserhaltiges Strontiumnitrat wird gleichfalls durch Methylenblau stark polychroitisch, die Färbung erfolgt so, dafs *c* des Methylenblau mit *a* des Nitrats zusammenfällt, letztere Achse erscheint alsdann verlängert. — Thalliumsulfat zeigt mit Methylenblau den Polychroismus, dafs die Vertikalachsen beider zusammengefallen sind. — Das Gleiche ist bei den rhombischen Kristallen des Morphiums der Fall. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 180—84.) Hazard.

Viktor Achtner, *Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität.* Von den drei üblichen Methoden eignen sich für die Unters. von schwach aktiven Mineralien nur die radiographische und elektrische, nicht die fluoroskopische. Man hat neuerdings U- und Th-freie, aktive Mineralien gefunden, die Vf. zusammenstellt. Vf. arbeitet nach den üblichen Methoden mit nur 0,1 g Substanz. Die sehr empfindliche photographische Platte wird mit Seidenpapier bedeckt, auf das die Mineralien gelegt werden. Die Intensitäten der Schwärzung werden mit einer Intensitätsskala verglichen und auf Pechblende (= 100) bezogen. Die Intensitätsskala wird dadurch hergestellt, dafs 0,1 g Pechblende 1—12 Stunden auf die Platte gelegt wird (s. Abb.). 50 Mineralien werden nach beiden Methoden untersucht. Inaktiv sind nur Polykras (7,7% UO_2), Wiserin, Orthit und Columbit aus Grönland. Columbite anderer Provenienzen sind schwach aktiv. Die Aktivität wächst anscheinend mit dem U- und Th-Gehalt. Nach dem Uranpecherz rangieren Gummierz und Uranotit von Alexander County, Uranocker aus Joachimsthal und Uranocierit aus Bergen i. S., dann Kupferuranit. Bezüglich der beiden Methoden äufsert sich Vf. dahin, dafs die photographische Methode die einfachere ist, wenn Radioaktivität nur konstatiert werden soll, die elektrische sich mehr zu Intensitätsbestst. eignet. Zur Kontrolle ist die Anwendung beider zu empfehlen. Sehr selten geben beide Methoden Resultate, die nicht miteinander im Einklang stehen. (Sep. Karlsbad 1905.) W. A. Roth-Berlin.

R. J. Strutt, *Nachtrag zur Abhandlung: Radioaktive Mineralien* (S. 163). Die in der ersten Abhandlung begründete Annahme, dafs sämtliche Thoriummineralien auch *Radium* und *Uranium* enthalten, wurde durch die Analyse von 16 weiteren Erzen bestätigt. Vf. beschränkte sich auf den chemischen Nachweis des Th u. die Prüfung auf Ra durch Best. der Emanationsfähigkeit. Sämtliche Th-haltigen Erze gaben Ra-Emanation ab. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 312. 10/7. [8/6.*].) SACKUR.

A. Lacroix, *Das neue Mineral Giorgiosit.* (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 198 bis 200. — C. **1905**. II. 71.) HAZARD.

Wyndham R. Dunstan u. **G. S. Blake**, *Thorianit.* Thorianit ist ein bisher unbekanntes, in Ceylon gefundenes Mineral, welches hauptsächlich *Thoriumdioxyd* enthält u. nach einer Entdeckung RAMSAYs bedeutende Mengen von *Helium* beim Erhitzen abgibt. Das Mineral kommt in kleinen kubischen Kristallen von dunkelgrauer oder schwarzbrauner Farbe vor. Die Analyse von drei Proben ergab:

Löslich in Salpetersäure:	I. %	II. %	III. %
Thoriumdioxyd	72,24	76,22	78,86
Uraniumdioxyd	11,19	12,33	6,02
Uraniumtrioxyd	—	—	9,07
Ceriumdioxyd	6,39	8,04	1,02
Lanthan- u. Didymoxyde	0,51		
Yttriumoxyd	—	—	—
Bleioxyd	2,25	2,87	2,59
Eisenoxyd	1,92	0,35	0,46
Calciumoxyd	—	—	1,13
Helium	—	—	0,39
Phosphorsäure	—	—	Spuren
Unlöslich in Salpetersäure:			
Zirkonoxyd	3,68	—	0,20
Kieselsäure	1,34	0,12	
Unl. Rückstand nach Schm. mit $KHSO_4$	0,41	—	—

Die Differenzen zwischen I., II. und III. zeigen, dafs die Zus. des Thorianits variiert. Möglicherweise stellt er eine isomorphe Mischung von ThO_2 u. UO_2 dar; seine Konstitution ist der der Pechblende ähnlich. Seine Radioaktivität ist etwas geringer, als die der stärksten Pechblende. Die Emanationsmessungen geben Resultate, die durch das Auftreten von Ra- und Th-Emanation erklärt werden. Der Preis des Thorianits stellt sich in Ceylon auf 30000 Mark pro Tonne. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 253—65. 10/7. [18/5.*].) SACKUR.

P. Gaubert, *Über die Mineralien der homöogenen Einschlüsse von Mayen.* Die Augitandesitlava vom Bellenberg, nahe bei Mayen in Rheinpreufsen, ist reich an enallogenen u. homöogenen Einschlüssen, die man in den Abfällen der Mühlsteinbrüche leicht sammeln kann, u. die von LACROIX bereits beschrieben worden sind. An Einschlüssen homoeogener Natur sammelte Vf. folgendes: 1. Grofse gerundete, isolierte Olivine. 2. Spaltstücke grofser Hauyne. 3. Oligoklase. 4. Hornblenden. 5. Olivine umschliefsende Hauynkristalle. 6. Aus Hornblende, Oligoklas u. Andesin mit Kristallen von Apatit, Titanit u. Magnetit zusammengesetzte Gesteine. 7. Gesteine, die aus den genannten Mineralien und Hauyn bestanden. 8. Einschlüsse, die Pyroxen, Amphibol, Hauyn und Oligoklas enthielten. 9. Solche aus Augit, Oligoklas, Apatit, Titanit und Magnetit mit oder ohne Hauyn. 10. Lediglich aus

Feldspat u. Magnetit zusammengesetzte MM. Aufserdem sind noch Ausscheidungen aus Hornblende- oder aus Augitkristallen vorhanden, so dafs alle Zwischenglieder zwischen hololeukokraten u. holomelanokraten Einschlüssen sich finden lassen. Im allgemeinen ist die Kristallisationsfolge: Apatit, Titanit, Amphibol, Hauyn, Pyroxen, Feldspat. Diese Reihenfolge entspricht derjenigen der FF. nicht. Von den Konstituenten der Einschlüsse werden die physikalischen u. kristallographischen Eigenschaften eingehend beschrieben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 184—98.) HAZARD.

Th. Nicolau, *Das Kupferpecherz von Amzalar.* In einem von Quarzitadern durchzogenen Quarzporphyrgang findet sich Chalkopyrit in inniger Verwachsung mit einem dem Stilpnosiderit ähnlichen Minerale. Letztere Substanz erwies sich als Kupferpecherz, dem stets etwas Chalkopyrit innig beigemengt war. Die Analyse ergab nach Abzug des S und der durch die Chalkopyritformel geforderten Mengen von Cu und Fe folgende Zahlen: 16,37 SiO_2, 0,93 Al_2O_3, 47,64 Fe_2O_3, 7,39 FeO, 0,82 CaO, 12,46 Cu, 14,39 H_2O. Nach diesem Resultat können nicht Kupfergrün und Limonit vereint in dem Pecherz vorhanden sein. (Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **3**. 103—5. 20/7.) HAZARD.

Th. Nicolau, *Titanit in den Gesteinen des Massivs von Urotva.* Das syenitische Massiv ist ziemlich reich an Titanit, von dem Vf. 2 Proben analysierte.

TiO_2	SiO_2	CaO	MnO	Al_2O_3	Na_2O	Summe
42,24	31,10	24,30	2,09	0,64	0,06	100,43
42,65	31,03	24,19	2,34	0,55	Sp.	100,76.

(Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **3**. 169—70. 20/7.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Haupt, *Farblos haltbare alkoholische Kalilauge.* Zur Herst. einer derartigen Kalilauge löst man 35 g KOH (Kali causticum fusum alcohole depuratum Kahlbaum) in 100 ccm absolutem A. durch längeres Umschütteln in einem verschlossenen Standcylinder, filtriert durch ein trockenes Filter vom unl. Carbonat ab und verd. das Filtrat mit 90%ig. A. oder einem A. beliebiger Konzentration zu 1 l. Man erhält so eine ungefähr $^1/_2$-n. Kalilauge, welche sich in mit neuen Gummistopfen verschlossenen Literflaschen lange farblos hält. — Zur *Herstellung der wässerigen Natronlauge 1 + 1*, wie sie zur Verseifung nach LEFFMANN-BEAM gebraucht wird, läfst Vf. die Lsg. mehrere Wochen in gut verschlossener Flasche absitzen und gieſst sie dann klar vom Carbonatbodensatz ab. (Pharm. Centr.-H. **46**. 569. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Remo Corradi, *Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz in Nahrungsmitteln.* Vf. beschreibt die heute üblichen N-Bestst.-Methoden a) nach VARRENTRAPP-WILL und b) nach KJELDAHL samt ihren Modifikationen. Nach eigenen Erfahrungen des Vfs. liefert die VARRENTRAPP-WILLsche gute Resultate, wenn man trockene Substanz, trockenen, völlig nitratfreien, reinen Natronkalk anwendet und für gleichmäfsiges, vorsichtiges Erhitzen sorgt. Das KJELDAHLsche Verf. ist allerdings in seiner Ausführung weit einfacher; man mufs aber auch bei diesem, am besten durch einen blinden Vers., sich von der Reinheit der Reagenzien überzeugen u. auch die im Ofen getrocknete Substanz zu den Beststt. benutzen. Von *Milch* nimmt man zweckmäfsig 15 g, von *Mehl* 1—2 g, von *Brot* 3 g, von *Fleisch* oder *Käse* $^1/_2$ g. Gegenüber der direkten Best. des *Legumins* in Hülsenfrüchten durch 10stündige Einw. von 2%ig. Na_2CO_3-Lsg. unter öfterem Schütteln, Fällen des Filtrats mit

HCl u. Wägen des mit HCl-haltigem W. und dann mit Ä. gewaschenen Nd. nach dem Trocknen ergab die KJELDAHLsche Methode um 0,5—0,8, die VARRENTRAPP-WILLsche um 0,3—0,5% höhere Werte. Bei Milch erhielt Vf. bei der direkten Best. des *Kaseïns* durch Fällen mit Essigsäure, Behandeln mit Ä. und Wägen des getrockneten Nd. 0,4—0,9 niedrigere Zahlen als mit der Methode VARRENTRAPP-WILL, während die KJELDAHLsche Methode — Differenzen bis zu $1^1/_2$% — hierbei ganz versagte. Bei Mehl ist die von MONNIER angegebene Methode zur Best. des *Glutins* ganz unzuverlässig; die KJELDAHLsche Methode lieferte 0,2—0,5% höhere Zahlen als die VARRENTRAPP-WILLsche. (Giorn. Farm. Chim. **54**. 289—95. 15/7. Palermo. Militärhospital.) ROTH-Breslau.

Albert Gautié, *Zur quantitativen Bestimmung von Colibacillen in Trinkwasser.* Das V. von Colibacillen in Trinkw. wird sehr verschieden beurteilt. Ein Teil spricht ihm bei der allgemeinen Verbreitung des Bacillus coli jede diagnostische Bedeutung ab. Andere sehen im V. dieses Bacillus sofort den sicheren Beweis einer Verunreinigung des W. mit animalischen Abgängen. Vf. steht in der Mitte, indem er nur von einer gewissen Menge ab den Colibacillus in letzterem Sinne deutet, weshalb die Best. der vorhandenen Menge nötig wird. Vf. bedient sich hierzu der Methode PÉRÉ, jedoch in der Abänderung, daſs er statt 100 ccm W. verschiedene Mengen gleichzeitig ansetzt, etwa 80—50—20—10—1 ccm, ferner 20—15—5—1 Tropfen W. und die Zusätze von Peptonbouillon u. 5%ig. Phenollsg. entsprechend abstuft. Die Verss. werden je doppelt oder dreifach angesetzt, um Unterschiede der Verteilung der Bacillen im W. möglichst auszugleichen. Meist genügt zur Beurteilung, in welchen Mengenverhältnissen der Bacillus coli vorhanden ist, mit 100—10—1 ccm und 1 Tropfen zu arbeiten. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 254—57. 15/7. Toulouse. Med. Fakultät.) WOY.

M. Scholtz, *Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate.* (Vgl. JANNASCH u. JAHN, C. **1905**. I. 1546.) Säuert man eine verd. wss. Lsg. von $KClO_3$ mit HNO_3 an und setzt etwas $NaNO_2$ hinzu, so ist das Chlorat in 10 Minuten vollständig zu Chlorid reduziert, so daſs das Cl quantitativ durch $AgNO_3$ gefällt wird. 0,2—0,3 g des Salzes löst man in 100 ccm W., setzt der Lsg. 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) und 10 ccm einer 10%ig. $NaNO_2$-Lsg. zu, läſst 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, gibt 30 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und 5 ccm gesättigte Eisenalaunlsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. zurück. 1 ccm Silberlsg. = 0,012245 g $KClO_3$. Der geringe Überschuſs an HNO_2 beeinfluſst die Schärfe der Titration nicht; eventuell ist er durch $KMnO_4$ zuvor zu entfernen. Ist das $KClO_3$ chloridhaltig, so ermittelt man den KCl-Gehalt des Chlorats am besten in einer besonderen Probe des Salzes durch Silberlsg. in Ggw. von $K_2Cr_2O_7$. Etwa vorhandenes Perchlorat wird in wss. Lsg. durch HNO_2 nicht reduziert. — Die Reduktion der Bromate geht wesentlich schneller vor sich als die der Chlorate, so daſs die Titration hier bereits nach 5 Minuten ausgeführt werden kann. — Jodsäure wird durch HNO_2 nicht reduziert. (Arch. der Pharm. **243**. 353—58. 15/7. Greifswald. Pharm. Abt. des Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Henrik Enell, *Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl.* Vf. kritisiert zunächst die Verff. von STICH und STRAUB-KATZ und schlägt dann folgenden Weg zur Best. des freien P im Phosphoröl vor. Etwa 1 g des Öles löst man in einer Glasstöpselflasche in einem Gemisch von 10 ccm A. und 20 ccm Ä., setzt einen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. und 12 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu, schüttelt 3—5 Minuten lang, entfernt den Jodüberschuſs unter Schütteln genau mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. und titriert sogleich mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge, bis die rote Farbe der

Fl. auf Zusatz von 2 Tropfen Lauge nicht weiter zunimmt. Nunmehr löst man abermals 1 g Phosphoröl in 10 ccm A. und 20 ccm Ä., gibt 30 ccm destilliertes W. und 1 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. hinzu und titriert wiederum mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge. Der Unterschied in der Acidität vor und nach der Jodbehandlung gibt den Gehalt des Öles an freiem P an. 0,01 g P entspricht 16,12 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH. — Da es sich herausgestellt hat, dafs schon bei der Herst. des Phosphoröles 4—5% des angewandten P zu H_3PO_3 oxydiert werden, so könnte diesem Mangel von Anfang an durch entsprechende Vermehrung der Phosphormenge abgeholfen werden. In Anbetracht der Empfindlichkeit des Phosphoröles sollten die Pharmakopöen eine ziemlich weite Grenze für den Phosphorgehalt, z. B. von 0,9—1,05%, zulassen. (Pharm. Zeitung **50**. 601—3. 19/7.) DÜSTERBEHN.

R. Lobello, *Empfindlichkeit des Bettendorfschen Reaktivs zum Nachweis von Arsen.* Dieses Reagens bereitet man sich am einfachsten in der Weise, dafs man 1 kg reines kristallisiertes Stannochlorid unter Schütteln mit 1 kg reiner, rauchender HCl, D. 1,19, stehen läfst u. dann mit HCl derselben D. zu 2 l auffüllt. Mit diesem Reagens läfst sich noch 0,01‰ As_2O_3 in HCl bei Anwendung gleicher Mengen S. und Reagens, in H_2SO_4 bei Zusatz von 3 ccm des Reaktivs etc. nachweisen, u. wird man zum Vergleich zweckmäfsig notorisch reine SS., Präparate etc. unter gleichen Bedingungen prüfen. (Boll. Chim. Farm. **44**. 445—46. Juli. Neapel. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

H. Frerichs und **G. Rodenberg**, *Über elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.* Vff. haben das Verf. von MAI und HURT (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 9. 193; C. **1905**. I. 958) nachgeprüft und die Brauchbarkeit desselben bestätigt gefunden. Als besonders praktisch erwies sich das Absorptionsrohr. Wenig vorteilhaft erschien den Vff. dagegen die lange Zeit, welche zur vollständigen Reduktion nötig ist, was sie veranlafste, den App. in folgender Weise abzuändern. Eine Tonzelle von ca. 3—4 cm Durchmesser wurde in der Höhe von etwa 5 cm abgeschnitten und alsdann ein passendes Glasrohr von 20 cm Länge mit einem Kautschukkitt eingekittet. Die Röhre wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den Tropftrichter, Kathode und Gasableitungsrohr führten. Im übrigen wurde die Anordnung des TROTMANschen App. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 177; C. **1904**. I. 1295) mit kleinen Änderungen (Abbildung im Original) beibehalten. Das Gasgemisch wurde durch ein Glasröhrchen geleitet, welches mit Bleiessig getränkte Bimssteinstückchen enthielt, und dann die von MAI u. HURT empfohlene Absorptionsröhre gebraucht. — Unter Anwendung von 2—3 Amp. bei 16 Volt wird As_2O_3 auch in Mengen von 20 mg in $^1/_2$ Stunde quantitativ in AsH_3 übergeführt. Liegt As_2O_5 vor, so ist es zweckmäfsig, dieses zunächst durch SO_2 zu As_2O_3 zu reduzieren, weil die quantitative Überführung von beispielsweise 15 mg As_2O_5 in AsH_3 3 Stunden erfordert. Der App. von MAI und HURT ohne Diaphragma arbeitet wesentlich langsamer. (Arch. der Pharm. **243**. 348—53. 15/7. Braunschweig. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Percy E. Spielmann, *Zur Untersuchung von Silicium und Siloxicon.* Technisches Silicium, D. 1,90, enthielt 93,91% Si, 2,57% Fe, 0,41% Al, 2,65% SiO_2, 0,46% Al_2O_3 (als Differenz). Vf. erhitzt es zur Analyse in einem Porzellanschiffchen im Chlorstrome und fängt das Destillat in U-Röhren auf, die mit feuchter Baumwolle beschickt sind, nachdem die Dämpfe über die Oberfläche einer nur mit W. beschickten Flasche gestrichen sind. Es gehen die Chloride von Si, Fe und Al über, während im Schiffchen SiO_2 und Al_2O_3 verbleiben. HF + H_2SO_4, Brom-

wasser, schm. KNO_3 greifen Silicium gar nicht an. Eine alkal. Schmelze ist nicht anwendbar, da jedes Material, auch Platin, hierbei stark beschädigt wird.

Siloxicon, eine leicht zerreibliche, graugrüne M. der D. 2,52, bestand aus 71,39% Si_2C_2O, 10,81% $SiCO_3$, 5,81% SiC, 10,06% Graphit, 1,07% Fe, 0,19% flüchtige Substanz, 0,67% Al_2O_3 + Si_3N_4 als Differenz. Der Gesamt-Si-Gehalt wurde durch Schmelzen mit Na_2O_2 in einem Ni-Tiegel bestimmt. Der Gesamt-C-Gehalt wurde durch Glühen in einem eisernen Schiffchen mit Na_2O_2 im Verbrennungsrohr und Auffangen der gebildeten CO_2 durch eine Mischung von $CaCl_2$ + NH_3 erhalten. Na_2O_2 ist CO_2-frei. Durch Behandlung im Chlorstrome wie oben werden Si, Fe und Al abgetrieben. Im Rückstand verblieb reines Si_3C_2O. Der Gehalt an $SiCO_3$ wurde durch Rechnung ermittelt. Auf Siloxicon wirken alkal. Schmelzen und KNO_3 kräftig ein, ohne es aber ganz zu zers. HF + H_2SO_4 bewirkt nur geringe Zerss., NH_4F ist ganz wirkungslos. PbO_2 wirkt stark ein, greift aber den Tiegel ebenso an. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 654—55. 30/6. Niagara-Falls. ACHESON Carborundum Works.) WOY.

Emile Jaboulay, *Die Bestimmung des Siliciums in hochprozentigem Ferrosilicium.* Bei Best. von Si in hochprozentigem Ferrosilicium liegt eine oft nicht beachtete Fehlerquelle darin, daſs SiO_2 durch einmaliges Eindampfen mit HCl und Trocknen, mag letzteres auch beliebig lange ausgedehnt werden, nicht völlig unl. wird. Bei nochmaligem Eindampfen des ersten Filtrats fand Vf. noch SiO_2-Mengen bis 31 mg bei 1 g Einwage. Vf. schm. 1 g Substanz mit 10 Teilen eines Gemisches von 5 Teilen Na_2CO_3 + 2 Teilen $NaNO_3$, bringt die Schmelze mit HCl zur Trockne, filtriert, versetzt das Filtrat mit 40 ccm H_2SO_4 1 : 1, dampft bis zur B. reichlicher Nebel ein, nimmt jetzt wieder mit HCl und einigen Tropfen HNO_3 auf, um vorhandenes Pt zu lösen, und bringt nochmals zur Trockne.

Zu einer recht genauen, aber schnellen Best. behandelt Vf. 0,5 g Substanz mit 25 ccm H_2SO_4 1 : 4 und 5—6 ccm HF in einem 250 ccm-Kolben, der mit einer Kautschukkappe überzogen ist, setzt zur Verdrängung der Luft etwas $NaHCO_3$ zu, erwärmt erst gelinde, kocht schlieſslich, verd. mit h. W. und titriert das gebildete $FeSO_4$ mit $KMnO_4$, bis die Rötung, wenn auch nur einige Sekunden, bestehen bleibt. Bei der Berechnung ist die Wahl des Atomgewichts für Si schon von Bedeutung, ob man 28 oder 28,4 wählt. (Revue générale de Chimie pure et appl. **8**. 245—46. 9/7. Ugine-Savoyen.) WOY.

L. L. de Koninck, *Über die Genauigkeit des Nachweises und die Bestimmung von Strontium durch Ammoniumsulfat.* Die bisher vorliegenden, stark voneinander abweichenden und sich zum Teil widersprechenden Angaben über die Löslichkeit von Strontiumsulfat geben keinen Anhalt für die Empfindlichkeitsgrenze der Fällung des Sr als $SrSO_4$. Fällungsverss. mit Strontiumchloridlsg. (76,2 g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ pro l., entsprechend 0,05 g $SrSO_4$ pro ccm) und Ammoniumsulfat (71,96 g pro l., entsprechend 0,1 g $SrSO_4$ pro ccm) ergaben folgendes: Zur Erzielung der maximalen Empfindlichkeit der Fällung ist mindestens das 4-fache der theoretischen Menge $(NH_4)_2SO_4$ nötig; Steigerung des Überschusses bis zum 200-fachen der Theorie ist ohne Einfluſs, ein noch gröſserer Überschuſs vermindert aber die Empfindlichkeit etwas, bezw. verlangsamt die Fällung. In der Kälte setzt sich der Nd. erst nach mindestens 4-stdg. Stehen völlig ab; Kochen beschleunigt die Fällung beträchtlich. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einem Gehalt von 5,93 mg $SrSO_4$ in 100 ccm, entsprechend einer Löslichkeit 1 : 20 000. Strontium und Calcium sind durch Fällung des Sr mit $(NH_4)_2SO_4$ und Auswaschen des Nd. mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. nicht trennbar, da der Nd. beträchtliche Mengen $CaSO_4$, das Filtrat $SrSO_4$ enthält. Vf. führt dies auf die Existenz eines Doppelsalzes von $SrSO_4$ und $CaSO_4$ zurück,

dessen Löslichkeit zwischen der von $SrSO_4$ und $CaSO_4$ steht. — *Strontiumsulfit*, nach AUTENRIETH und WINDAUS in 30000 Tln. W. l., hat bei Ggw. eines Überschusses von Natriumsulfit ungefähr dieselbe Löslichkeit wie $SrSO_4$ bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 86—91. April.) BLOCH.

P. Truchot, *Zum Nachweis von Molybdän.* Erhitzt man Molybdänsäure, wie man sie durch Rösten des Molybdänits oder irgend eines anderen Minerals erhält, in einer Porzellanschale mit konz. H_2SO_4 bis fast zum völligen Verjagen der H_2SO_4-Dämpfe, läfst erkalten und haucht die Schale wiederholt an, so entsteht eine prachtvolle, blaue Farbe, deren Stärke mit der vorhandenen Mo-Menge im Einklang steht. Ist auch Vanadin vorhanden, so entsteht durch Mischung von Gelb und Blau eine Grünfärbung. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 254. 15/7.) WOY.

R. Peters, *Die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Fuselölen.* Wie Vf. durch diesbezügliche Verss. festgestellt hat, kann der A. aus dem Fuselöl durch Ausschütteln mit $CaCl_2$- und NaCl-Lsg. nicht quantitativ abgeschieden werden. Dagegen kann man den A. durch wiederholtes Ausschütteln mit W. aus dem Fuselöl entfernen; allerdings erhält man auf diese Weise ein reichlich Fuselöl enthaltendes W.-A.-Gemisch, aus dem man das Fuselöl nach dem Destillieren durch Aussalzen mit konz. $CaCl_2$-Lsg. entfernen mufs. Man verfährt zu diesem Zweck am besten wie folgt: 100 g alkoholhaltiges Fuselöl versetzt man mit 50 ccm PAe., schüttelt das Gemisch dreimal je 2 Minuten lang mit je 100 ccm W. kräftig aus u. destilliert von den vereinigten, klaren, wss.-alkoh. Auszügen unter Zusatz von Kohlepulver ca. 150 ccm ab. Das Destillat versetzt man mit 50 ccm PAe., schüttelt es zweimal mit je 100 ccm konz. $CaCl_2$-Lsg. (D^{15}. 1,40) je 2 Minuten lang aus und destilliert von den so gewonnenen alkoholhaltigen $CaCl_2$-Lsgg. nach Zusatz von Kohlepulver genau 100 g ab. Man ermittelt die D^{15}. des Destillats und hieraus mit Hilfe der Tafeln von WINDISCH den Alkoholgehalt desselben. — Um die Trennungsfläche zwischen der $CaCl_2$-A.- und Fuselöl-PAe.-Schicht deutlicher zu machen, kann man dem zum Ausschütteln dienenden W. eine kleine Menge Fuchsin zusetzen. (Pharm. Centr.-H. **46**. 563—68. 20/7. Techn. Prüfungsstelle d. Kgl. Sächs. Zoll- u. Steuerdirektion.) DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Zur Bestimmung reduzierender Zucker und Dextrine in Gegenwart von Stärkemehl und löslicher Stärke.* Vf. hat Ann. Chim. anal. appl. **10**. 193; C. **1905**. I. 1743 die Best. von Maltose u. Glucose bei Ggw. von Stärkemehl behandelt. Die Schwierigkeiten steigern sich erheblich, wenn es gilt, die schliefslichen Zersetzungsprodd. einer längeren Einw. eines Gerstenauszuges auf verschiedene Stärkearten zu untersuchen. Bei derartigen Unterss. ist es von höchster Wichtigkeit, dafs man tatsächlich ausschliefslich Gerstenkörner anwendet. Schon ein einziges Hafer- oder Malzkorn verändert die Ergebnisse völlig. Vf. liefs auf 25 ccm einer gleichmäfsigen 4,5%ig. Stärkeaufschlämmung 5 oder 10 ccm eines frischen 10%ig. Gerstenauszuges 3—5 Stunden lang bei 45 oder 60° einwirken. Er begnügte sich zunächst, die der grofsen Gruppen der Zucker, Dextrine unl. gebliebenen und l. gewordenen Stärke zu bestimmen. Man füllt auf 50 ccm auf, bestimmt in 100 ccm die reduzierenden Zucker, die man als Dextrose oder Maltose in Rechnung setzt. 25 ccm bringt man mit gesättigter Barythydratlsg. auf 50 ccm, wodurch die Stärke völlig ausgefällt wird, Dextrine aber in Lsg. bleiben. Man schüttelt kräftig, filtriert, fällt in 20 ccm den Baryt durch 0,25 ccm H_2SO_4, erhitzt 15—20 Minuten im Autoklaven auf 120°, neutralisiert, verd. auf 50 ccm, filtriert und bestimmt die Zucker mit FEHLINGscher Lsg. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 233—35. 15/6.) WOY.

J. Bellier, *Eine neue Methode der Milchanalyse.* Als Aufsaugungsmaterial

benutzt Vf. Badeschwamm minderer Qualität, die besser geeignet ist als feinporige, teure Qualitäten. Man zerschneidet den Schwamm in prismatische Stücke von etwa 0,2 g Gewicht, drückt die Stücke so lange mit W., das mit HCl schwach angesäuert ist, aus, bis sich kein Sand mehr zeigt, wäscht dann gut mit W. aus, drückt gut aus und maceriert etwa $^1/_2$ Stunde lang mit konz. A., dann ebenso mit Ä., wäscht schliefslich mit W. und trocknet. Ein derartig vorbereiteter Schwamm verändert sich bei den nachfolgenden Operationen nicht mehr.

Zur Analyse trocknet man das Schwammstück bei 80° und wägt es mit einem bei gleicher Temperatur getrockneten Filter, mifst 5 ccm Milch in ein Porzellanschälchen ein, macht den Schwamm mit W. nafs, drückt ihn gut aus und läfst ihn jetzt die Milch aufsaugen, indem man ihn mit einem Stabe drückt. Schälchen und Stab spült man mit etwas W. ab, das der Schwamm gleichfalls aufsaugt. Der an einem Faden aufgehängte Schwamm wird bei 80° getrocknet, wobei 3 Stunden meist reichlich genug sind. Man legt ihn in das Filter ein und wägt nach dem Erkalten. Gewichtszunahme × 20 = g Extrakt in 100 ccm Milch. Jetzt extrahiert man den Schwamm im Soxhletapp. mit wasserfreiem Ä. Nach etwa fünfmaligem Überhebern ist das Fett schon sicher gel. Man drückt den Schwamm aus, trocknet und wägt und erhält als Differenz das Fett. Nunmehr macht Vf. die Eiweifsstoffe völlig unl., indem er den Schwamm in einem Becherglase den Dämpfen einer Formollsg. aussetzt. Man läfst die Formollsg. etwa 20—30 Minuten gelinde kochen und hängt den Schwamm so auf, dafs er von der sd. Fl. nicht bespritzt wird. Nunmehr läfst man den Schwamm $^1/_4$ Stunde in 50%ig. A., der 5% Essigsäure enthält, wäscht dann mit W. aus, indem man ihn in W. einhängt, etwa fünfmal das W. wechselt und dabei den Schwamm schüttelt. Im Schwamm verbleiben nur noch sämtliche Eiweifsstoffe und höchstens 0,01 g Mineralbestandteile, auf 100 ccm Milch berechnet. Man trocknet wieder bei 80° und erfährt die Menge der Eiweifsstoffe — 0,01 Mineralbestandteile, die man als Konstante in Abzug bringen kann. Der Unterschied dieser und der vorigen Wägung × 20 gibt Milchzucker + Asche — 0,01 g. Die Asche bestimmt man direkt durch Veraschung von 10 ccm Milch. Da die Asche aber bei unverfälschter Kuhmilch sehr konstant 0,7 g in 100 ccm beträgt, kann man bei Schnellanalysen einfach diesen Wert zur Berechnung des Milchzuckers abziehen. Frauenmilch hat ebenso konstant 0,19 g Asche. Durch die Behandlung mit Formoldämpfen wird das Gewicht der Eiweifsstoffe nicht im geringsten verändert. Eine B. von in A. unl. Trioxymethylen hat Vf. bei seiner Arbeitsweise niemals beobachtet.

Diese Methode, die also Fett, Milchzucker indirekt gibt, läfst diese Bestandteile ebenso genau finden, als wenn man die betreffenden Körper direkt in Substanz zur Wägung bringt, ja noch genauer. Unter sich stimmen die analytischen Zahlen sehr gut überein. Das Verf. eignet sich besonders für Massenanalysen, indem man die Operationen mit einer gröfseren Zahl von Schwammstücken gleichzeitig ausführen kann. Die einzelnen Proben kennzeichnet Vf. durch Knoten im Aufhängefaden, der nach Vorbehandlung mit A. und Ä. gleich mit zur Wägung kommt. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 268—76. 15/7. Lyon. Städt. Lab.) Woy.

L. de Koningh, *Zur Bestimmung des Fettes in Milch nach Leffmann-Beam.* Bei der Methode Leffmann-Beam wird die Ablesung oft durch eine Schaumschicht zwischen Fett und S. erschwert. Diese Schicht läfst sich durch einen sehr feinen Metalldraht leicht beseitigen. (Chem. News **92**. 4. 7/7.) Woy.

Ed. Schaer, *Zur Frage des Blutnachweises durch Wasserstoffperoxyd.* In einem in der Pharm. Centr.-H. **46**. 509 erschienenen Artikel über Blutnachweis war gesagt

worden, dafs die bisher empfohlenen Guajak- oder Aloin-Terpentinölproben wegen des Verschmiereus der Reagensgläser mit Harz und wegen des Terpentinölgeruches in ihrer Anwendung nicht immer angenehm seien, und dafs daher die von F. Schilling empfohlene Anwendung des H_2O_2, welche auf der durch Blutbestandteile bewirkten charakteristischen Schaumbildung beruhe, den Vorzug verdiene. Im Anschlufs hieran weist Vf. darauf hin, dafs er bereits vor Jahren (Arch. der Pharm. **236**. 576; **238**. 42; Z. f. anal. Ch. **42**. 7; C. **99**. I. 151; **1900**. I. 630; **1903**. I. 362) gezeigt habe, dafs bei dem Blutnachweis mittels Guajakharz oder Barbaloin und Terpentinöl letzteres durch H_2O_2 ersetzt werden könne. Auch die Verschmierung der Reagensgläser durch Harz lasse sich in erheblichem Grade vermindern, wenn man als Lösungsmittel des Guajakharzes und Blutfarbstoffs hochkonz. Chloralhydratlsgg. verwende. Vgl. auch Rossel, Schweiz. Wchschr. **39**. 557; Arch. f. klin. Med. **76**. 505; C. **1902**. I. 142; **1903**. II. 400. (Pharm. Centr.-H. **46**. 568—69. 20/7. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Hugo Ditz, *Über die oxydierende Wirkung des unreinen (superoxydhaltigen) Äthers und den Einfluſs derselben bei Durchführung der Kreisschen Reaktion.* (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1409; C. **1905**. I. 1367.) Nachzutragen ist folgendes: Vf. erhielt beim Schmelzen von ranzigen *Ölen*, den flüchtigen *Fettsäuren* eines solchen Öles und 5 Jahre alter Ölsäure mit Resorcin auf Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 eine der Kreisschen Rk. (Chem.-Ztg. **28**. 956; C. **1904**. II. 1522) ähnliche *Farbenrk.* Die Kreissche Rk. hingegen gab keine übereinstimmenden Resultate und fiel bei Anwendung einer 1‰ig. äth. Phloroglucinlsg. stets negativ aus. Der Grund hiervon war das Vorhandensein von Superoxyden in dem zur Lsg. verwandten, mehrere Monate alten Ä. Wurden diese durch zweitägiges Stehenlassen des Ä. über festem KOH entfernt, so trat die Kreissche Rk. stets in normaler Weise ein; auf Zusatz von ungereinigtem Ä. verschwinden die normalen Färbungen schon nach 1 Minute u. es treten andere an ihre Stelle. Auf Zusatz wss. H_2O_2-Lsg. verschwinden sie jedoch erst nach 12 Stunden. Das im unreinen Ä. enthaltene Äthylperoxyd wirkt demnach weit stärker oxydierend als H_2O_2 (vgl. Rossolimo, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 774; C. **1905**. I. 859). Hierbei dürften nicht nur in den ranzigen Fetten enthaltene Aldehyde oxydiert werden, sondern auch noch andere Rkk. eintreten, da superoxydhaltiger Ä. mit HCl u. Resorcin eine intensive Gelbfärbung gibt. Nimmt man Phloroglucin statt Resorcin, so tritt eine intensive gelbe bis dunkelrotbraune Färbung auf, die so empfindlich ist, dafs sie zur Prüfung des Ä. auf Superoxyde dienen könnte. Wird zu mit Phloroglucin versetzter konz. HCl wss. H_2O_2-Lsg. gefügt, so entsteht erst nach längerer Zeit eine äufserst schwache, gelbliche Färbung, desgleichen auch auf Zusatz von reinem Ä., so dafs auf diese Weise vielleicht H_2O_2 neben Äthylperoxyd qualitativ unterschieden werden könnte. Verd. HCl darf zu dieser Rk. nicht verwendet werden. Die Anwesenheit von Aldehyd im Ä. scheint ohne Einfluſs zu sein.

Schmelzen ranziger Fette mit Resorcin etc. gab bisweilen eine deutlichere Färbung als die Kreissche Rk. Auch bei der Bishopschen Rk. auf Sesamöl verschwand auf Zusatz von superoxydhaltigem Ä. die zuerst entstandene blaugrüne Färbung. Wurde das Öl zuerst mit solchem Ä. und dann mit HCl versetzt, so entstand eine grüngelbe, später eine rein gelbe Färbung der HCl, die vielleicht auf der Einw. des Äthylperoxyds auf das im Sesamöl enthaltene, phenolartige *Sesamol* beruht. Die olivgrüne Färbung, die man beim Schütteln von Sesamöl mit H_2O_2-haltiger 75%ig. H_2SO_4 erhält, entsteht auch, wenn man superoxydhaltigen Ä. statt H_2O_2 verwendet.

Vf. hat an zahlreichen ranzigen Fetten, Fettsäuren und Wachsarten Rkk. mit konz. HCl u. 1‰ig. Phloroglucinlsg. in reinem, bezw. unreinem Ä., mit Resorcin

und 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4, bezw. HCl, mit konz. HCl und kalt gesättigter Resorcinlsg. in Bzl., sowie mit 0,1%ig. Phloroglucinlsg. in Aceton u. 2—3 Tropfen H_2SO_4 (WIEDMANNsche Rk.) durchgeführt, deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt sind. Das zur letztgenannten Rk. verwandte Aceton mufs frei von Aldehyd sein, da dieser mit Phoroglucin und H_2SO_4 allein schon eine Rotfärbung gibt; es kann durch Stehenlassen über KOH u. Dest. gereinigt werden. Vielleicht dürfte sich in Aceton bei längerem Lagern neben dem Aldehyd ein Superoxyd bilden, und zwar vermutlich durch Autoxydation, die auch beim Ranziditätsprozefs der Fette eine Rolle spielen könnte, da ranzige Fette, mit wss. KJ-Stärkelsg. geschüttelt, Blaufärbung gaben. Bei Prüfung des Acetons auf Aldehyd mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. trat auf Zusatz von wss. H_2O_2 Blaufärbung, dann Ausscheidung eines schwarzen Nd., sowie Gasentw. ein. Dieselbe Rk. fand auch statt, wenn man Äthyl- oder Methylalkohol statt Aceton anwandte, und bedarf noch der Aufklärung.

Das verschiedene Verhalten der untersuchten Fette und Wachsarten deutet darauf hin, dafs der Verlauf der erwähnten Rkk. von verschiedenen Faktoren abhängt. Nach WINCKEL (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 1123; Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 90; C. **1904**. II. 1522; **1905**. I. 696) tritt die KREISsche Rk. infolge der Ggw. freier Ölsäure u. oft erst nach etwa einstündiger Belichtung durch direktes Sonnenlicht auf. Vf. hat tatsächlich mit freier Ölsäure die Rk. erhalten. Die zum deutlichen Eintritt der Rk. erforderliche Belichtungsdauer betrug bei Butter u. Kokosfett 3 Stdn. Möglicherweise ist die notwendige Belichtungsdauer bei verschiedenen Fetten verschieden grofs, wodurch man vielleicht gewisse Verfälschungen erkennen könnte. Bei Wachsarten wird durch Belichtung der Grad der Ranzidität anscheinend nicht vergröfsert, so dafs man vielleicht speziell im Bienenwachs Verfälschungen, wie z. B. durch Rindstalg, nachweisen könnte.

Die KREISsche Rk. tritt ein mit Phenolen, die mindestens 2OH-Gruppen in Metastellung enthalten, und wird auf die Ggw. von Aldehyden oder Ketonen in den ranzigen Fetten zurückgeführt. So gab Resorcin in wss. Lsg. mit Formaldehyd beim Ansäuern u. Erwärmen ein wasserunl. Prod.; die 3 Kresole gaben eine weifse oder schwach bräunliche Färbung. Bei anderen Phenolen zeigten sich die entstehenden Färbungen abhängig von der Art der Durchführung der Rkk. Die Rotfärbung speziell bei Formaldehyd war aber nicht immer an das Vorhandensein von 2OH-Gruppen in Metastellung geknüpft, da sie unter gewissen Umständen mit Salicylsäure und mit Brenzkatechin erhalten werden konnten. Auch wurde bei Fetten, welche die KREISsche Rk. nicht zeigten, durch Zusatz geringer Mengen von Aldehyden der Fettreihe u. der aromatischen Reihe mit verschiedenen Phenolen Farbenrkk. erzielt. Mit der zur Erkennung von Sesamöl dienenden BELLIERschen Rk. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 217; C. **99**. II. 453) konnte Vf. bei Verwendung gröfserer Mengen Formaldehyd auch bei anderen Ölen, z. B. Hanföl, charakteristische Färbungen erhalten. (Chem.-Ztg. **29**. 705—10. 1/7. Brünn. Chem.-technol. Lab. d. Dtsch. Techn. Hochschule.) HAHN.

Martin Krüger und **Julius Schmid**, *Zur Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im menschlichen Harn.* Veranlafst durch die Einwände, welche von STRAUSS (Berl. klin. Wchschr. **1896**. 970), SALKOWSKI (Deut. med. Wochenschr. **1897**. 213; C. **97**. I. 1076; PFLÜGERs Arch. **69**. 287; C. **98**. I. 274), HUPPERT (Ztschr. f. physiol. Ch. **22**. 556; C. **97**. I. 523) und ZÜLZER (Berl. klin. Wchschr. **1896**. 74) gegen die KRÜGER-WULFFsche Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. **20**. 176; C. **94**. II. 933) erhoben worden sind, haben Vff. die Bestst. der Purinkörper durch $CuSO_4$ + $NaHSO_3$ und durch ammoniakal. Ag-Lsg. systematisch nachgeprüft. — Die Fällung der *Harnsäure* u. der im Harn vorkommenden *Purinbasen*, sowie des

Theophyllins aus wss. Lsgg. durch das Cu-Reagens ist auch bei Ggw. von NaCl oder von NaCl und Na-Acetat quantitativ. Die verzögernde Wirkung des NaCl, besonders bei der Fällung des *Paraxanthins*, wird durch 3 Min. langes Sd. oder sofort durch Zusatz von Na-Acetat aufgehoben. — Die Vollständigkeit der Fällung durch ammoniakal. Ag-Lsg. wurde an dem Paraxanthin geprüft u. für dieses eine beträchtliche Löslichkeit seiner Ag-Salze in NH_3 festgestellt. — Die Best. der Harnsäure im Harn ergab die gleiche Brauchbarkeit des KRÜGERschen Cu-Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **20**. 172; C. **94**. I. 919) und der SALKOWSKI-LUDWIGschen Ag-Methode. — Der Best. der Purinbasen neben Harnsäure wurde das von KRÜGER und P. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2681; C. **99**. II. 903) bei ihren Fütterungsverss. benutzte Verf. zu Grunde gelegt: Fällung mit $CuSO_4$ + $NaHSO_3$, Zers. des Nd. durch Na_2S, Einengen des mit H_2SO_4 angesäuerten Filtrats, Abfiltrieren der ausgeschiedenen Harnsäure und — nach Oxydation der im Filtrat gel. Harnsäure durch MnO_2 + Essigsäure — nochmalige Fällung mit dem Cu-Reagens. — Bei der zweiten Kupferfällung haben KRÜGER und P. SCHMIDT stets nur Purinbasen gefunden. Es kann daher angenommen werden, dafs bei der Behandlung des Cu-Nd. mit Na_2S, beim Eindampfen mit SS. und der Oxydation mit MnO_2 beigemengte N-haltige, der Puringruppe nicht angehörige Stoffe zerstört oder so weit verändert werden, dafs sie nicht mehr durch Cu_2O gefällt werden. — Bei der quantitativen Best. nach den oben angegebenen Verff. wurden nur 29,5% des nach KRÜGER-WULFF bestimmten Basenstickstoffs erhalten. Der durch die zweite Cu-Fällung ermittelte Wert mufste den richtigen Gehalt an Basenstickstoff angeben, wenn in dem Cu-Nd. keine fremden Beimengungen enthalten waren, u. die Purinbasen selbst durch die verschiedenen Operationen keine Veränderung erfuhren. Eine Zers. beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Ggw. geringer Mengen S. scheint ausgeschlossen. Durch Kochen mit 0,15—0,2%ig. Na_2S werden weder Basen, noch Harnsäure verändert. Letztere wurde bei 1—3 Min. langem Kochen mit MnO_2 und 10%ig. Essigsäure vollständig in Allantoin übergeführt, während Xanthin, Heteroxanthin und Paraxanthin unter gleichen Bedingungen nicht oxydiert wurden. Auf Grund ihrer Verss. haben Vff. eine Methode zur Best. der Harnsäure u. Purinbasen ausgearbeitet, die ausführlich in THIERFELDER, HOPPE-SEYLERS Handbuch der physiologischen und pathologischen Analyse, 7. Aufl. S. 436 mitgeteilt ist. Die Brauchbarkeit des Verf. zeigen Vff. durch eine Reihe von Harnanalysen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 1—13. 5/7. [23/4.] Breslau. Med. Universitätsklinik.) STELZNER.

H. Wislicenus, *Gerbstoffbestimmung und Hautpulverfrage.* Vf. beantwortet die Richtigstellung von PAESSLER (Collegium **1905**. 125; C. **1905**. I. 1763) und weist die Unbegründetheit der PAESSLERschen Ausführungen nach, indem er zugleich die vielfachen Schwächen des Hautpulververf. vorführt. (Collegium **1905**. 213—18. 8/7. Tharandt.) WOY.

Éd. Nihoul, *Einfluſs des Vakuums auf die Fixierung des Tannins durch Hautpulver.* Nach FAHRION verbindet sich Tannin mit der Hautsubstanz nur, wenn beide Stoffe vorher der Oxydation ausgesetzt wurden. Vf. stellt dagegen fest, dafs eine Absorption des Gerbstoffs bei Gerbstofflsgg., die vorher durch ein PARKERsches Wachsfilter filtriert worden waren u. auch während des Vers. durch partielle Evakuierung des Gefäfses vor Luftzutritt geschützt wurden, in demselben Grad erfolgt wie bei solchen, die Gelegenheit zur Oxydation hatten. Dafs der Sauerstoff bei der Gerbung eine Rolle spielt, ist nach diesen Verss. nicht ausgeschlossen. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 95—97. April. Lüttich. Chem.-techn. Univ.-Laboratorium.) BLOCH.

Technische Chemie.

J. D. Pennock, *Der Mondgenerator.* In Detroit (U. St. A.) hat die Solvay Process Co. 1898 sechs Mond- u. zwei modifizierte Mondgeneratoren aufgestellt, die täglich 110 Tonnen Kohle verarbeiten, Hocking Valleykohle, die im Vergleich mit der engl. Mondgeneratorkohle (in Klammern) folgende Zus. in Prozenten hat: W., chemisch gebunden, 7,84 (6,85). Flüchtige Substanz 27,95 (33,14). Gebundener Kohlenstoff 50,75 (48,93). Asche 13,46 (11,10). S 1,50 (1,68). N_2 1,45 (1,35). Der N_2-Gehalt ist wichtig für die reichliche Gewinnung von NH_3 als wertvolles Nebenprod. Die gewonnenen Gase haben folgende Zus.: CO_2 14,6 (16,5) %, O_2 0,5 (0,0), CO 10,3 (11,0), CH_4 5,3 (2,0), H_2 23,5 (27,5), N_2 55,8 (43,0) %. Der Heizwert pro cb-Fuſs beträgt 163,5 (145,5). NH_4-Sulfat werden 70—75 Pfund, Teer bis zu 65 Pfund pro Tonne Kohle gewonnen. Eine Anlage mit 30 Taylorgeneratoren ist von der Solvay-Process Co. in Syracuse gebaut worden und erzeugt ein Gas mit 8,4 % CO_2, 0,2 O_2, 22,7 CO, 1,0 CH_4, 16,2 H_2, 51,5 N_2 und einem Heizwert von 136,4 B. T. U. pro cb-Fuſs.

Vf. knüpft an diese Mitteilungen einige theoretische Betrachtungen über die Zus. des Taylor- und Mondgeneratorgases, des Koks- und Hochofengases und des natürlichen Pittsburg- und Ohiogases, über ihren Heizwert, über die nach der Theorie zur Verbrennung nötige Luftmenge, wozu auch praktische Verss. mitgeteilt werden, über Druck und Volumen der Gase bei konstanter Temperatur vor und nach der Verbrennung, über Entzündungstemperaturen, die bei Gemischen ganz anders liegen können als bei den Bestandteilen.

Eine Tabelle gibt die verschiedene Zus. eines Koksofengases nach 8, 16, 24 Stdn. Dest. und zeigt, daſs das Gas nach 8-stdg. Dest. in Anbetracht seines verhältnismäſsig niedrigen H_2-Gehaltes u. der damit geringeren Gefahr einer Frühentzündung für Kraftzwecke am geeignetsten ist: CO_2 1,7, bezw. 1,9; 1,8 %. Bzl. 0,5; 0,2; 0,3. Äthylen 4,7; 1,5; 2,9. O_2 0,4; 0,5; 0,5. CO 4,8; 4,5; 4,6. CH_4 42,0; 32,0; 36,5. H_2 35,0; 51,0; 43,8. N_2 10,9; 8,4; 9,5 %. Heizwert: 683, 565, 618 B. T. U. pro cb-Fuſs oder 6078, 5027, 5500 Kal. pro cbm. Ein bei einem Gas gefundener hoher CO_2-Gehalt (8 %) lieſs sich aus einem hohen O_2-Gehalt (12 %) der verwendeten Kohle, einer Illinoiskohle, Big Muddy, erklären.

Nach einigen Angaben über das Koksofengas von Detroit und Milwaukee schlieſst Vf. mit einer kurzen Betrachtung der in ihrem Zusammenhang mit der Zus. noch unerklärten Frühentzündung der Gase, die aber nicht speziell gegen die Verwendung des Koksofengases für Kraftzwecke angeführt werden darf. Wo Hochofen- oder Naturgas nicht zu erlangen ist, wird Koksofengas allem anderen vorzuziehen sein, weil es einen hohen Heizwert hat, frei ist von Schmutz und Teer und in verhältnismäſsig dünnen Röhren unter Druck über groſse Strecken gepumpt werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 599—604. 15/6. [24/3.*] New-York.) LEIMBACH.

J. Grossmann, *Die Gewinnung von verwertbaren Produkten aus dem Schlamme von Sielwässern.* Vf. behandelt das Problem, den bisher eine Last bildenden Schlamm von Sielwässern so auszunützen, daſs verkäufliche Prodd. erhalten werden, indem er hauptsächlich die trockene Dest. ins Auge faſst. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 655 bis 659. 30/6. [5/5] Manchester.) WOY.

V. Hölbling, *Bericht über Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung von Bleichmaterialien.* In dem Bericht bespricht Vf. zunächst die Neuerscheinungen auf dem Gebiete der Darst. von Chlor und chlorhaltigen Verbindungen, sodann auf dem Gebiete der Darst. von Wasserstoffsuperoxyd u. Peroxyden, der Persulfate,

Permanganate und schliefslich des Schwefeldioxyds, der Sulfite und Bisulfite, der hydroschwefligen S. und der Hydrosulfite. (Die Chem. Ind. **28**. 365—70. 1/7. und 397—402. 15/7. Wien.) Roth-Breslau.

Richard Lucas, *Beiträge zum Schwefelsäurekontaktprozefs.* Die Verss. wurden nach der manometrischen Methode in dem von Bodländer und Köppen (Z. f. Elektrochemie **9**. 787; C. **1903**. II. 1028) benutzten App. aus Quarzglas ausgeführt. Das Gleichgewicht stellte sich nach 4—5 Stdn. ein, die Konstanten waren unabhängig von den Anfangskonzentrationen und hatten die folgenden Werte:

Temperatur	$K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$	Temperatur	$K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$
500°	0,000 001 646	700°	0,000 2525
600°	0,000 027 20	800°	0,001 548

Die Zahlen sind von derselben Gröfsenordnung, wie bei Knietsch u. Bodländer und Köppen, jedoch etwas kleiner. Die freie *Bildungsenergie A* des *Schwefeltrioxyds* kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$A = 18\,840 - 11{,}1\,T + 2{,}292 \log. \frac{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}^2}{P_{SO_3}^2}.$$

(Z. f. Elektrochemie **11**. 457—61. 21/1. [9/6.*] Braunschweig. Techn. Hochschule.) Sackur.

Emil Opl, *Arsen als Kontaktgift.* Nach Knietsch übt Arsen bei dem Kontaktverf. eine spezifisch giftartige Wrkg. auf Platin als Katalysator aus. Diese Giftwrkg. des Arsens ist verschieden gedeutet worden, teils wird sie mit der Wrkg. organischer Fermente verglichen, teils ist, so von Kraus, eine Bindung von Sauerstoff angenommen worden. Die verunreinigte Kontaktmasse enthält nun stets einen hohen Gehalt an As_2O_3 und SO_3, welche Stoffe sich auch durch starkes und andauerndes Erhitzen nicht völlig entfernen lassen. In den Staubkammern der Kiesöfen finden sich weifsglänzende, anscheinend rhombische Täfelchen der Zus. 59,7 bis 64,3% As_2O_3, 33,9—32,4% SO_3, annähernd der Formel $As_2O_3 \cdot SO_3$ oder $3\,As_2O_3 \cdot 4SO_3$. Diese M. zieht an der Luft lebhaft W. an, zerfliefst, bildet aber beim Erhitzen unter reichlicher Entw. von SO_3- und As_2O_3-Dämpfen eine zähe, glasige M., die sich nicht völlig verflüchtigt. In den Staubkammerkanälen findet sich eine ähnliche harte, glasige M. der Formel $3\,As_2O_3 \cdot 2SO_3$. Wenn derartige Verbb. auf den platinierten Asbest gelangen, so bewirken sie infolge der glasigen Beschaffenheit ihres Rückstandes eine gründliche Einhüllung des Platins und vernichten damit seine Wirksamkeit. Hierauf führt Vf. die Giftwrkg. des Arsens auf Platin zurück. As_2O_3 allein schadet dem Platin gar nicht. Diese Verunreinigungen der Kontaktmasse lassen sich durch HCl entfernen. Nach Fällung dieser Lsg. durch H_2S und Glühen erhielt Vf. 12,3% Rückstand, während sich 87,7% As_2S_3 verflüchtigten. Der As-freie, nicht aktive Rückstand enthielt 2,00% Pb, 0,32% Cu, 0,89% Bi, Spuren Sb, 5,84% Pt, 3,23% SiO_2 und Verunreinigungen. Nach Entfernung der Hauptmenge Cu durch HNO_3 wurde der Rückstand aktiv. Ein an den Ofentüren der Röstöfen gebildeter Beschlag enthielt 24,00% SO_3, 2,67% Fe, 64,17% Pb, 0,02% Cu, 3,37% Sb. Die Erscheinung, dafs bei der erwähnten Reinigungsmethode mit Salzsäure stets Platin in gröfserer Menge in Lsg. geht, legt den Gedanken nahe, dafs auf diese Weise ein indirekter Beweis für die Existenz einer intermediären Platinverb. von vielen Forschern zur Erklärung der katalytischen Wrkg. des Platins herangezogen wird. (Chem.-Ztg. **29**. 757—58. 15/7. Hruschau.) Woy.

Bernhard Osann, *Ist es vorteilhaft, den Hochofengebläsewind zu trocknen?* Der

von GAYLEY (S. 175) erstattete Bericht ist lückenhaft und enthält nach Vf. soga. Unrichtigkeiten. (Vergl. auch folg. Ref.) Auch raten die kurzen Versuchszeiten, über die bisher Mitteilung gemacht, zur Vorsicht. Denn es kommt nicht nur auf die Gleichmäfsigkeit des Wassergehaltes der Luft in der Praxis an; weit mehr wird der Gang eines Hochofens durch die verschiedene Erz- und Koksbeschaffenheit in chemischer und physikalischer Beziehung, durch die wechselnde Erz- und Koksfeuchtigkeit und vor allem auch durch die sehr beträchtlichen Schwankungen der Windtemperatur beeinflufst. Nach Berechnungen des Vfs. kann es sich wohl um eine Koksersparnis von rund 4, nicht 20%, wie GAYLEY annimmt, handeln. Eine Erhöhung der Windtemperatur um 140° würde der Einw. der GAYLEYschen Kältemaschine gleichkommen. Die von GAYLEY berichteten Zahlen sind nur so zu erklären, dafs ein schlecht gehender Ofen nach Einführung der Kältemaschine eine gröfsere Gewichtsmenge Wind und dadurch eine günstigere Durchsatzzeit erhielt. Der gut in Hitze stehende Hochofen konnte alsdann auch die Koksentziehung bis unterhalb der n. Grenze ganz gut ertragen. Bei n. Ofengang wird man daher von dem GAYLEYschen Vorschlage absehen, aber auch, wenn die Gebläsekraft unzureichend ist, und man vor der Frage steht, entweder eine oder mehrere neue Gebläsemaschinen zu beschaffen oder die Kältemaschinen einzuführen, wird man den Bau der ersteren befürworten, wie ein Kostenüberschlag zeigt. Eine Kältemaschine ist eine sehr teure Anlage, deren etwaige Vorteile allein schon durch schwierige Kühlwasserverhältnisse in Frage gestellt werden können. (Stahl u. Eisen **25**. 73 bis 81. 15/1.) ROTH-Breslau.

Alfred Lindner, *Das Gayleysche Verfahren der Trocknung des Gebläsewindes für den Hochofen, kritisch beleuchtet.* Der Bericht von GAYLEY (vgl. vorst. Ref. u. S. 175) über seine Erfolge mit dem Windvortrocknungsverfahren auf dem Isabellahochofen zu Etna bei Pittsburg ist nach Vf. in vielen Beziehungen lückenhaft. So macht GAYLEY z. B. keine Angaben über die Höhe des Kohlenverbrauches, der doch bei einem Vergleich von verschiedenen Ofengängen von wesentlichem Einflufs ist. Vf. zeigt rechnerisch, dafs die Brennmaterialersparnis nach GAYLEY sich auf etwa 11% stellen dürfte, die Leistung des Gebläses durch Verwendung von auf —5° abgekühlter Luft um ebensoviel gesteigert würde, dafs aber eine Neuanlage nach GAYLEY weit teurer als die bisherigen Einrichtungen ausfallen würde. In Deutschland wenigstens, wo auf den modernen Anlagen mit auf 800° und mehr erhitztem Winde gearbeitet wird, wo durch Anlage von Centralkondensationen und Gasmaschinen die Luftfeuchtigkeit bedeutend verringert wird, werden die GAYLEYschen Kühlanlagen auf den Hochofenwerken keinen Eingang finden. Als eine epochemachende Neuerung kann der GAYLEYsche Vorschlag überhaupt nicht betrachtet werden, da eine Neuerung, die nichts weiter bezweckt, als 21 kg W. auf die Tonne Eisen unschädlich zu machen, unmöglich eine gröfsere Bedeutung für die Eisenindusrie besitzen kann. Von Wert ist es allerdings, dafs durch GAYLEY die Frage der Luftfeuchtigkeit gründlich studiert worden, und dafs so der Praxis die Vorteile der k. und trockenen Luft, wie sie sich in den Wintermonaten kostenlos darbieten, veranschaulicht worden sind. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 219—23. 29/4. und 375—76. 22/7.) ROTH-Breslau.

Léon Guillet, *Ternäre Stahle.* Die Unterss. des Vfs. umfassen jetzt die Legierungen des Fe und C mit Ni, Mn, Cr, Bi, Mo, Si, Va, Al, Ti, Sn u. Co. Alle diese Stahle lassen sich in fünf Klassen einteilen; sie enthalten entweder Perlit, Martensit, γ-Eisen, Kohlenstoff oder Graphit. Aus der Mikrostruktur kann man Schlüsse auf ihre mechanischen Eigenschaften und daher auf ihre industrielle Verwertbarkeit ziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 107—8. [10/7.*].) SACKUR.

Gustav Kroupa, *Einige neuere Bleihüttenprozesse.* Einer der wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet des Bleihüttenwesens ist der die Entschwefelung von Bleiglanz bezweckende HUNTINGTON-HEBERLEIN-Prozefs, der auf folgendem beruht: Erhitzt man ein Gemisch von Bleiglanz mit *Kalk* bei Luftzutritt auf 700° u. läfst bis 500° abkühlen, so wird O und SO_2 entwickelt; beim Durchpressen von Luft steigt die Temperatur wieder, der Prozefs wird kontinuierlich, und der O wirkt so lange auf das Erz ein, als Schwefel vorhanden ist. Die Erfinder nehmen an, dafs bei 700° aus CaO und O Calciumsuperoxyd, CaO_2, entsteht, das beim Abkühlen wieder in CaO und O zerfällt, wodurch ein Teil des PbS zu $PbSO_4$ oxydiert wird: $4CaO_2 + PbS = 4CaO + PbSO_4$; das $PbSO_4$ setzt sich dann mit PbS zu PbO und SO_2 um. CLARK findet die B. von CaO_2 bei dieser Temperatur unwahrscheinlich; er nimmt an, dafs aus CaO und PbS zunächst CaS und PbO entsteht; das CaS oxydiert sich mit der Luft rasch zu Sulfit und Sulfat, welches mit dem PbO *Calciumplumbit* oder *-plumbat* bildet: $PbO + CaSO_4 = CaPbO_3 + SO_2$. Das $CaSO_4$ wirkt auch auf das PbS unter B. von CaS u. $PbSO_4$ ein; das CaS oxydiert sich zu $CaSO_4$, und die Endrk. ist wieder $PbS + CaSO_4 + O = CaPbO_3 + SO_2$. FeO und MnO wirken in den Mischungen bis zu einem gewissen Grad ähnlich wie CaO.

Beim BRADFORD-CARMICHAEL-Prozefs, einer Modifikation des HUNTINGTON-HEBERLEIN-Prozesses, wird von vornherein statt Kalk *Gips* angewendet; beim Blasen eines Luftstromes durch ein erhitztes Gemenge von Bleiglanz und Gips steigt die Temperatur, und die M. wird entschwefelt. Die entweichende SO_2 wird auf H_2SO_4 verarbeitet, welche im DELPRATschen Aufbereitungsprozefs verwendet wird. Bei diesem trennt man Schwefelmetalle von der Gangart dadurch, dafs man die feinzerkleinerten Erze in ein warmes, freie S. enthaltendes Bad bringt; die Sulfidteilchen werden an der Oberfläche angegriffen u. von den entstandenen Gasblasen in die Höhe getragen. Macht man die saure Lsg. nach DELPRAT durch Zusatz von Natriumdisulfat oder Natriumsulfat dichter, so wird das Aufsteigen der Erzteilchen erleichtert und der Säureverbrauch herabgesetzt. — Der SAVELSBERG-Prozefs besteht im Verblasen des Bleiglanzes mit *Kalkstein* u. *Wasser*. Das W. soll eine Entmischung des Bleiglanz-Kalk-Gemenges verhüten, die B. von H_2SO_4 fördern und ihr Entweichen zurückhalten. Wie beim HUNTINGTON-HEBERLEIN-Prozefs bildet sich zunächst $CaSO_4$, das entweder wie oben mit dem PbS reagiert oder mit der Kieselsäure der Gangart Calciumsilikat u. kräftig oxydierende H_2SO_4 gibt. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 250—53. 13/5. 266—68. 20/5.) BLOCH.

F. Rothenbach, *Die Vorgänge in den Schnellessigbildnern.* Die B. von Aldehyd ist in normal arbeitenden Schnellessigbildnern äufserst gering. In etwas gröfseren Mengen entsteht ein sehr angenehm, nicht nach Essigäther riechender Äther. Um die Überoxydation bis zu CO_2 u. H_2O zu vermeiden, mufs man dafür sorgen, dafs der Alkoholgehalt in den Schnellessigbildnern nicht zu gering ist, und die Luftzufuhr nicht zu stark. Beim Nachweis der bei der Überoxydation entstehenden CO_2 mit dem brennenden Holzspan mufs man sich vor einer Verwechslung mit N_2 hüten, der nach dem Verbrauch des O_2 von der Luft übrig bleibt, also gerade ein Beweismittel für den richtigen Verlauf des Gärprozesses wäre. Die Enzyme der Essigpilze, die zu den Oxydasen zu rechnen sind, lassen sich durch die Guajakrk. nicht nachweisen; dafs sie aber im Essig vorhanden sein müssen, das beweisen Verss., bei denen mit abgetöteten Bakterien Gärung hervorgerufen wurde.

Aufser chemisch-enzymatischen spielen auch osmotische Vorgänge in den Schnellessigbildnern eine Rolle. Vf. hat einen Bildner, der zuvor mit Schnellessigmaische bedient worden war, mit Weinmaische beschickt und gefunden, dafs der Extraktgehalt des Essigs wie am Anfang des Vers. so auch nach 24 Stunden 0,720 g in

100 ccm betrug, am 4. Tage erst auf 0,8058 g gestiegen war, am 6. und 8. Tag 0,8875 g war, am 10. Tag auf 1,0472, am 13. auf 1,1531, am 14. auf 1,2100 u. am 18. Tag auf das Maximum 1,2873 g stieg. Dieses langsame Ansteigen des Extraktgehaltes erklärt Vf. damit, dafs die Weinmaische von den Holzspänen, mit denen der Gärapp. gefüllt ist, aufgesaugt und nach osmotischen Gesetzen langsam weitergegeben wurde. (Die deutsche Essigindustrie **9**. 217—20. 7/7. [18/6.*].) LEIMB.

E. **Hoyer**, *Neues aus der Praxis des fermentativen Fettspaltungsverfahrens.* (Vgl. Seifenfabrikant **23**. 1093; C. **1903**. II. 1479; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1436; C. **1904**. I. 1375.) Die Haupterrungenschaft ist die Anwendung eines angereicherten Ferments aus dem Ricinussamen, des sogenannten Ricinussamenextrakts, an Stelle des Samens selbst, zur Spaltung. Da hierbei nur noch 10% der im Samen enthaltenen Eiweifsstoffe mit in das zu spaltende Öl hineingebracht werden, so ist weder die Mittelschicht zwischen Glycerinwasser und Fettsäure zu grofs, noch ist das Glycerinwasser minderwertig. Erstere ist qualitativ und quantitativ ganz bedeutend von der früheren verschieden und läfst sich zu vollwertiger reiner Kernseife verarbeiten. Das Glycerinwasser ist wasserhell und liefert ohne Anwendung von Knochenkohle, Spodium etc. ein dem Saponifikationsglycerin völlig gleichwertiges Rohglycerin. Die Mittelschicht läfst sich auch jetzt nicht absolut vermeiden u. wird um so kompakter, je gröfser der Fettansatz ist. Enthält das zu spaltende Fett an sich schon Eiweifs, so treten die früheren Übelstände zum Teil wieder ein. Ältere Fette und Öle können durch ihre Zersetzungsprodd. die Höhe der Spaltung verringern und müssen vorher geläutert werden. Die Ansatztemperatur soll für Öle bei ca. 23°, für Fette 1—2° über dem E. des betreffenden Fettes liegen. Über 42° verliert das Ferment seine spaltenden Eigenschaften. Bei hochschm. Fetten mufs der E. durch Mischen mit niedriger schm. Fetten oder Ölen herabgedrückt werden, da die Fette nur im geschmolzenen Zustande gespalten werden. Die Ansatztemperatur mufs vor Zugabe des Ferments erreicht sein. Die Menge des Ansatzwassers, dessen Qualität gleichgültig ist, soll ca. 35% vom Öl betragen. Als Aktivator zur Beschleunigung und Erhöhung der Spaltung dient $MnSO_4$ (0,15—0,2% vom Öl), in wenig h. W. gel. Die Fermentmenge scheint der Verseifungszahl der Fette und Öle direkt proportional zu sein. So erfordert Kokosfett mindestens 8%, Talg 8—10%, Leinöl 5—6% Ferment, etc. Der Ansatz mit Ferment geschieht in dem näher beschriebenen Spaltkessel, indem man zu dem Öl das W. setzt, zugleich die nötige Temperatur einstellt und dann unter Luftrührung die $MnSO_4$-Lsg. und das Ferment einträgt. Dann läfst man die entstandene Emulsion gut bedeckt stehen. Nach 24 Stunden sind etwa 80%, nach 48 Stunden 90% des Fettes gespalten. Beim Ansatz mit Ricinussamen mahlt man diesen zweckmäfsig sofort mit der zum Ansatz nötigen Menge W. an, läfst absitzen und benutzt die überstehende Samenmilch, unter Zusatz von 0,06% Essigsäure vom Ölansatz, zur Spaltung. Zur Trennung des fertig gespaltenen Ansatzes erwärmt man diesen binnen 1—2 Stunden unter Luftrührung auf 80—85°. Kurz bevor diese Temperatur erreicht ist, wird durch Zusatz von verd. H_2SO_4 von bestimmter Konzentration die Trennung der Emulsion bewirkt. Dann stellt man Luft und Dampf ab, deckt den Ansatz zu und kann nach 2 bis 3 Stunden die Hauptmenge Glycerinwasser abziehen. Über Nacht tritt völlige Klärung ein; man erzielt dann 95% und mehr der theoretischen Glycerinwasserausbeute und völlig wasserfreie Fettsäure. Die besonders aufgefangene Mittelschicht liefert bei mehrtägigem Stehen noch etwas Glycerinwasser und wird dann gewaschen und verseift. Da ihre Menge im Verhältnis zur Fettsäure gering ist (3 : 100), wird sie wohl auch zugleich mit letzterer verseift. Die Verarbeitung des Glycerinwassers durch Konzentrieren in offenen Pfannen lohnt nicht, wohl

aber durch Konzentrieren im Vakuum. Das fermentative Glycerinwasser mufs zuvor von H_2SO_4 befreit werden u. liefert dann beim Eindampfen direkt ein Rohglycerin von der oben angegebenen Beschaffenheit. — Die Spaltungsresultate der Charlottenburger Versuchsanlage, sowie diejenigen der betriebsmäfsigen Spaltungen bei D. Chr. Kuntze-Aschersleben werden in mehreren Tabellen mitgeteilt. Die Glycerinbestst. wurden von LANDSBERGER ausgeführt. (Seifensiederzeitung **32**. 509—10. 530—31. 546—48. 5/7. 12/7. 19/7. Charlottenburg. Lab. der Vereinigten Chem. Werke, Akt.-Ges.) HAHN.

H. Antony, *Die Verwendung von Floricinöl in der Kosmetik.* Floricinöl, ein nach DRP. 104499 von der Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. NÖRDLINGER in Flörsheim a/M. in den Handel gebrachtes präpariertes Ricinusöl, lichtgelbe, dicke klare Fl., E. —20°, läfst sich mit *Vaselinöl*, *Vaseline*, *Paraffin* und *Ceresin* vermischen. Es eignet sich daher zur Darst. von Harzölen, Pomaden, Brillantinen, Hautsalben etc., und gibt Vf. nähere Vorschriften für seine Anwendung. (Seifensiederzeitung **32**. 532—33. 12/7.) ROTH-Breslau.

Adolf Hand, *Zur Kenntnis des Cyanschlammes.* Cyanschlamm, das Rohprod. der Abscheidung des HCN aus Gasen der trockenen Dest. auf nassem Wege nach dem BUEBschen Verf., D.R.P. 112549, ist von FELD (J. f. Gasbel. **46**. 561; C. **1903**. II. 1398) eingehend untersucht worden. Normaler Cyanschlamm ist eine schlammige M. der D. 1,130, enthält in Lsg. Ammoniumsulfat, -chlorid, -carbonat u. -dicarbonat, geringe Mengen Schwefelammonium, Ammoniumthiosulfat, durchschnittlich 0,13% Rhodanammonium. Im unl. Anteil sind vorhanden Schwefeleisen, Teer, ölige Körper und mechanische Verunreinigungen wie Sand. Naphtalin findet sich meist nur noch in Spuren. Die Ggw. von NH_4CN konnte Vf. niemals feststellen. Der Gehalt an Cyan, ausgedrückt als Blau, $Fe_7(CN)_{18}$, ist 8—15%. Der hiervon l. Teil schwankt von 0,0—7%. Das Verhältnis von unl. $Fe_7(CN)_{18}$ zu unl. NH_3 ist 100 : 16,8 bis 18,6, während FELD ein Verhältnis von 100 zu 6,30—11,84 fand. Vf. sucht diesen Unterschid zu erklären und findet die Erklärung darin, dafs die beiderseitig befolgten Untersuchungsmethoden bezüglich Best. des Gesamtferrocyans u. Gesamt-NH_3 übereinstimmen, dagegen für wasserl. Ferrocyan und NH_3 auseinandergehen. Das von FELD zur Erhaltung klarer Filtrate zugesetzte $MgCl_2$ wirkt offenbar zers. ein, wozu noch die lösende Wrkg. starker Verdünnung tritt. Dem BUEBschen Cyanschlamm ist nach Vfs. Auffassung eine unl. Doppelverb. von *Ferrocyan und Cyanammonium* eigen, $2NH_4CN \cdot Fe(CN)_2$, die gewöhnlich von mäfsigen Mengen l. Ferrocyanammoniums begleitet wird. Es gelang, diese Verb. aus Blausäure, NH_3 und Eisenvitriol herzustellen. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1098—1106. 14/7. Niederschöneweise. Chem. Lab. von KUNHEIM & Co.) WOY.

Alfred Abt, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Färberei.* In der Wollfärberei kann die *Ameisensäure* mit Vorteil an Stelle der Essigsäure verwendet werden, weil sie als stärkere S. der Fällung der Farbstoffe durch den Kalkgehalt des W. in höherem Mafse entgegenwirkt. Auch tritt eine gröfsere Anzahl von Farbsäuren, die durch Essigsäure nur unvollständig aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden, in Ggw. von Ameisensäure in höherer Konzentration auf u. zieht somit leichter und vollständiger auf die Faser, ohne dafs wie bei Verwendung von Schwefelsäure das Egalisieren beeinträchtigt würde. Ein fernerer Vorteil liegt in der Fähigkeit der Ameisensäure, reduzierend zu wirken; sie kann daher häufig den Weinstein etc. ersetzen. Sie reduziert Chromsäure, und die entstehenden Chromoxydverbb. finden sich nachher in sehr gleichmäfsiger Verteilung in der Faser vor. Bemerkenswert ist indessen, dafs die Fähigkeit des Weinsteins, die Fülle u. Leb-

haftigkeit der Farben zu heben, der Ameisensäure abgeht. Diese Tatsache beweist, daſs bei den Färbungen auf Chrombeize entgegen der allgemeinen Anschauung nicht nur die Reduktion der Chromsäure, sondern noch andere, bisher unbekannte Einflüsse von Bedeutung sind. (Färberzeitung **16**. 209—10. 15/7.) PRAGER.

Arthur Weinschenk, *Eine von der Indulinschmelze prinzipiell sich unterscheidende Beziehung zwischen aromatischer Azoverbindung und aromatischem Amin.* Vf. beschreibt eine zwischen einer *aromatischen Azoverb.* und einem *aromatischen Amin* sich vollziehende Rk., die sich von der Indulinschmelze dadurch unterscheidet, daſs keine Farbstoffe, sondern farblose Basen als Reaktionsprodd. auftreten. Die Rk. erfolgt beim Erhitzen der genannten Körper (in äquimolekularem Verhältnis) mit starker Schwefelsäure. Die Stärke der S. wird so gewählt, daſs sie hinreichende Mengen der Azoverb. zu lösen vermag, andererseits aber auf das Amin unterhalb 100° noch nicht sulfierend wirkt. Näher beschrieben wird die Einw. von *Azobenzol* auf *α-Naphtylamin:* In 60—80 Volumenteile (100—140 Gewichtsteile) 70—80%iger Schwefelsäure wird ein Gemisch aus 18,2 Tln. Azobenzol u. 14,3 Tln. α-Naphtylamin eingetragen; man erwärmt allmählich auf 70—90°; die Rk. vollzieht sich dann je nach der Art des Erhitzens innerhalb ½ bis 3 Stunden. Man gieſst in W., filtriert vom reichlich gebildeten Benzidinsulfat ab und fällt aus der schwefelsauren Lsg. die neue basische Verb. durch Alkali aus. Sie ist auſser in verd. H_2SO_4 in verd. HCl, Oxalsäure u. in Eg. l., nicht l. dagegen in verd. Essigsäure und in Ä., A., Bzl. Sie ist acetylierbar und diazotierbar. 100 Tle. der Substanz können bei der Diazotierung 45—55 Tle. Natriumnitrit absorbieren; es scheint hierbei eine nitrosierte Polydiazoverb. zu entstehen. Bei Anwendung der Hälfte der obigen Nitritmenge entsteht eine unl. Polydiazoverb. Vf. nimmt an, daſs in dem Molekül der Base der Komplex $\cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ vorhanden ist. Durch Kuppelung der diazotierten Base mit den üblichen Komponenten kann man substantive Baumwollfarbstoffe gewinnen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **4**. 337—39. 15/7.) PRAGER.

Edmund Knecht, *Über einige Bestandteile des Manchesterruſses.* Die in Manchester und Umgebung verwendete Fettkohle liefert trotz ihres hohen Heizwertes besonders beim Gebrauch im Haushalt eine auſsergewöhnlich groſse Menge Rauch u. Ruſs, die zum Teil aus Prodd. der trocknen Dest., zum Teil aus Prodd. unvollständiger Verbrennung bestehen, wozu noch mineralische Bestandteile kommen, die ebenfalls destilliert oder mechanisch mitgerissen worden sind. Vf. hat den Ruſs der Reihe nach mit W., verd. H_2SO_4, NaOH und Bzl. extrahiert und 1% H_2SO_4, 10,7% NH_4SO_4, 19,6% Mineralbestandteile, 10,9% saure Bestandteile, 13,0% Benzolextrakt (KW-stoffe) bestimmt. Bei der Extraktion mit verd. H_2SO_4 wurden aus 500 g Ruſs 9,5 g $CaSO_4$ gewonnen. Die Extraktion von 1000 g Ruſs mit 200 g NaOH in 8 l W. nach vorheriger Extraktion mit verd. H_2SO_4 führte zu einer dunkelbraunen Fl. aus der beim Ansäuern 109 g einer vom Vf. für Humussäure angesehenen lebhaft braun gefärbten, nach Ruſs riechenden Substanz ausfielen, die beim Erhitzen weder schmolz, noch sich verflüchtigte, sondern unter schwacher Gasentw. verkohlte, der Nitrierung und Sulfurierung widerstand und in NaOH-Lsg. l. war, ohne daraus mit CO_2 gefällt werden zu können. Der Benzolextrakt wurde destilliert und in 2 Fraktionen zu 28 u. 6 g aufgefangen. Aus der ersten Fraktion wurden Kristalle, F. 59,5°, isoliert, unl. in k., wl. in h. A., die nach 2 Analysen 84,8% C und 14,1% H enthalten, in CCl_4-Lsg. Brom nicht entfärben, auch der Nitrierung u. Sulfurierung zu widerstehen scheinen, so daſs Vf. sie mit dem Heptakosan, $C_{27}H_{56}$ (F. 59,5°), SCHWALBS (LIEBIGS Ann. **235**. 117; C. **87**. 34) identifizieren will. Aus der zweiten Fraktion, die in alkoh. Lsg. intensiv grüne Fluoreszenz

zeigt, liefsen sich schwefelgelbe Kristalle in sehr geringer Menge gewinnen. In der Hauptsache scheint auch die zweite Fraktion aus KW-stoffen zu bestehen.

Der Rufs, wie er nach der Extraktion zurückblieb, war dunkler als vorher und schon bei 100° selbstentzündlich. Pyridin, auf dessen Ggw. im Rufs man aus dem Geruch geschlossen hatte, konnte Vf. nicht feststellen. (Chem. News 91. 259—61. 9/6. Manchester.) LEIMBACH.

Willard L. Case, *Erzeugung von Generator-, Mond- und Hochofengasen.* Davon ausgehend, dafs ein ideales Kraftgas von stets gleicher Güte und rein sein mufs, dafs es einen geringen Prozensatz H_2 und indifferentes Gas enthalten darf, dafs es mit möglichst einfachen App. und mit möglichst wenig Mühe, mit leicht beschaffbarem und billigem Material zu gewinnen sein mufs, bespricht Vf. eine Reihe Gase, natürliches Gas, Retortengas, Wasser-, Öl-, carburiertes Wassergas, Generator-, Koksofen- und Hochofengas, ihre Zus., ihren Heizwert und anderes u. kommt zu der Ansicht, dafs der Generatorgasprozefs allein allgemeinster Anwendung fähig ist. Im nachfolgenden ist eine Tabelle der Zus. der Gase in % wiedergegeben u. als erste Zahl zum Namen des Gases der Heizwert in B. T. U. gesetzt, den 1 Kubikfufs einer Mischung des Gases mit der zur Verbrennung nötigen Luft hat:

	natürl. Gas	Retorten-gas	W.-Gas	Ölgas	carb. W.-Gas	Generatorgas aus			Koks-ofen-gas	Gicht-gas
						Anthracit	Bitumen	Koks		
	91	91,7	88	93	92	68	65,5	63	91	53
H_2 . . .	3,0	46,0	48,0	32,0	40,0	20,0	10,0	10,0	50,0	10,0
CH_4 . .	92,0	40,0	2,0	48,0	25,0	—	3,0	—	36,6	—
C_2H_6 . .	3,0	5,0	—	16,5	8,5	—	0,5	—	4,0	—
CO . . .	—	6,0	38,0	—	19,0	25,0	23,0	29,0	6,0	27,5
CO_2 . .	—	0,5	6,0	—	3,0	5,0	5,0	4,5	1,5	11,5
N_2 . . .	2,0	2,0	5,5	3,0	4,0	49,5	58,0	56,0	2,0	60,0
O_2 . . .	—	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—

Generatorgas wird in einem App. erzeugt, der bei verschiedenster Einzelausführung im Prinzip aus einem Stahlmantel besteht, der mit Schamottesteinen ausgelegt ist u. oben mit einem Einfülltrichter verschliefsbar endet. Das Gas entweicht oben oder unten, eine centrale oder seitliche Röhre führt Luft und Dampf zu, ein Stabrost, ein Drehboden oder ein Wasserverschlufs erlaubt die Entfernung der Asche während der Arbeit. Da das Generatorgas aus Bitumen im allgemeinen zu viel Reinigungskosten verursacht, kommt praktisch fast nur das Gas aus Anthracit und Koks in Betracht. Den LOOMIS-PETTIBONEschen Generator hält Vf. aber auch zur Gasgewinnung aus Bitumen für geeignet, beschreibt ihn und bringt Belege für seine Ansicht. Hier seien nur noch die Analysen der mit diesem Generator aus Anthracitkohle, bezw. bituminöser Kohle, bezw. Holz gewonnenen Gase in % mitgeteilt: CO: 21,60, 21,32, 13,27. — H: 12,68, 13,08, 20,97. — CH_4: 1,86, 2,35, 2,61. — C_mH_n: 0,18, 0,20, 0,28. — CO_2: 8,10, 7,66, 15,96. — O: 0,20, 0,04, 0,11. — N: 55,38, 55,35, 46,80. Heizwert (B. T. U.) 131,1, 133,47, 140,22 per Kubikfufs. Generatorgas mit 125 B. T. U. Heizwert erzeugt 1 Pferdekraft bei einem Verbrauch von 80 Kubikfufs pro Stunde.

Die Gasgewinnung nach dem Mondsystem hat den Vorteil, dafs sie mit billiger Kohle arbeitet und als wertvolles Nebenprod. NH_3 erhält; sie bedarf aber eines komplizierteren App. u. ist schwierig in der Ausführung. Ein wichtiger Umstand für die Ökonomie des Prozesses ist die zweckmäfsige Verwendung von W. zum

Kühlen des Gases und Vorwärmen der Luft. Als Mittelwert einer Analyse von Mondgas aus einem System ohne, bezw. mit gleichzeitiger NH_3-Gewinnung sind folgende %-Zahlen anzusehen: CO: 11,0, 13,8. — H: 27,5, 24,3. — CH_4: 2,0, 2,0. — CO_2: 16,5, 13,9. — N + H_2O: 43,0, 46,0. — Gesamtbrennstoff im Gas: 40,5, 40,1. — Heizwert: 145,6, 144,2. Als Kohle war beide Male Steinkohlengrus verwendet worden mit 8,6% Feuchtigkeit bei 100°, 18,29% flüchtige Substanz ohne C, 62,69% Gesamtkohlenstoff, 10,42% Asche und einem Heizwert von 12,213 B. T. U. per Pfund. Per Tonne Heizmaterial werden durchschnittlich ungefähr 140000 Kubikfuſs Gas mit je 140 B. T. U. Heizwert produziert, was einer Ausnutzung von ca. 80% des Heizmaterials entspricht.

Zur Verwendung von *Hochofengas für Kraftzwecke* stellt Vf. eine ausführliche Berechnung auf, aus der hervorgeht, daſs ein moderner Hochofen im Stande ist, 25 Pferdekräfte pro Stunde für jede pro Tag produzierte Tonne Roheisen aus den Gichtgasen gewinnen zu lassen. Zur Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Betriebs empfiehlt es sich, nicht weniger als 3 Hochöfen zu einer Kraftanlage zu verwenden. Autoritäten geben an, daſs zur Zeit 1,5—2 Millionen Pferdekräfte pro Stunde durch Vergeudung der Gichtgase verloren gehen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 592—97. 15/6. [24/3.*] New-York.) LEIMBACH.

Oskar Nagel, *Verwendung von Gas aus Sauggeneratoren.* Gegenüber den vor einigen Jahren fast ausschlieſslich benutzten Druckgasgeneratoren zur Erzeugung von „Dawson Gas" zu Kraftzwecken, einer Mischung von CO und H_2, aus glühender Kohle, Wasserdampf und Luft, haben die Sauggasgeneratoren den Vorteil der selbsttätigen Gaserzeugung durch die Maschine; das Material wird am besten ausgenutzt, bis zu 80% und mehr; es ist kein Kessel und kein Gasbehälter nötig, die Aufstellung kann an jeder Stelle auf kleinem Raum erfolgen, die Gasproduktion kann beliebig geregelt werden, weil die B. von H_2 und CO auſserordentlich lebhaft erfolgt, wenn man nur genug Dampf zuläſst, es entsteht kein Ruſs, Rauch oder Geruch, und auch Explosionsgefahr ist ausgeschlossen. Der Kessel der früheren Anlagen ist ersetzt, bei kleineren Anlagen durch einen Wassermantel oben am Generator, bei den gröſseren durch ein Röhrensystem, in dem der zum Erzeugen neuer Gasmengen erforderliche Wasserdampf durch die Hitze der vorbeiziehenden Gase entwickelt wird. Bei der Inbetriebsetzung der Maschine ist für Luft u. Wasserdampf ein Gebläse nötig, dann aber saugt sich die Maschine selbst die nötige Luft u. den Dampf durch die Anlage. Für die Gaserzeugung in dem Sauggasgenerator kann Anthracit, Holzkohle oder Koks benutzt werden; 1—$1^1/_4$ Pfund Anthracit u. Holzkohle oder $1^1/_4$—$1^1/_2$ Pfund Koks liefern eine Pferdekraft pro Stunde mit $^1/_4$ Cent Kosten. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 597—98. 15/6. [24/3.*] New-York.) LEIMBACH.

C. G. Atwater, *Koksofengas.* Vf. bespricht die Gewinnung von Gas als Nebenprod. bei der Dest. bituminöser Kohle zur Herst. von Koks und stellt dies Gas in Parallele zu den gewöhnlichen Retortenkohlengas für Beleuchtungszwecke, von dem es sich wesentlich nur durch den niederen Preis unterscheidet. Die Analyse ergibt für Koksofengas, das durch 2 Kondensationssysteme geleitet worden ist, u. Retortenkohlengas: 39,6, bezw. 36,02% CH_4, 5,4, bezw. 4,75% andere KW-stoffe, 37,6, bezw. 47,04% H_2, 5,8, bezw. 8,04% CO, 3,5, bezw. 1,60% CO_2, 0,4, bezw. 0,39% O_2, 7,7, bezw. 2,16% N_2. Der Heizwert ist für beide 693 B. T. U. Soll das Koksofengas Beleuchtungszwecken nicht dienen, so genügt es, wenn man es durch ein einziges Kondensationssystem leitet. Es hat dann folgende Zus.: 33,9% CH_4, 3,8% andere KW-stoffe, 44,4% H_2, 6,2% CO, 2,9% CO_2, 0,3% O_2, 8,5% N_2. 620 B. T. U. Vf. gibt dann noch Daten aus der Koksgewinnung in den Vereinigten Staaten und demonstriert die Gewinnung von Gas als Nebenprod. an einem Ofen nach dem

United-Ottotypus mit Hilfsapparaten. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 598—99. 15/6. [24/3.*] New-York.) LEIMBACH.

Schilling, *Über indirekte Beleuchtung.* Vf. teilt die Ergebnisse von in München durchgeführten Verss. des Deutschen Vereins über indirekte Beleuchtung von Schul- und Zeichensälen mit, die natürlich spezifische Verhältnisse betreffen und der Verallgemeinerung nicht ohne weiteres fähig sind. Zunächst fehlt es ja auch noch an genaueren Grundlagen für die Anforderungen, die an die künstliche Beleuchtung in Schulzimmern, Hör- und Zeichensälen zu stellen sind. Jedenfalls ist das *Preſsgas* höchst geeignet, um in groſsen Räumen mit einer beschränkten Flammenzahl die erforderliche Beleuchtung zu erzielen. Überhaupt verdienen nach Vf. die gleichmäſsiger verteilten schwächeren Lichtquellen (Preſsgas u. Gasglühlicht) besonders in niederen Räumen den Vorzug vor den einzelnen starken (elektrischen Bogenlampen), da letztere in ihrer Anordnung nicht nur durch die Schaltung gebunden sind, sondern auch bei kleineren Stromstärken einen ungünstigeren spezifischen Verbrauch aufweisen. (J. f. Gasbel. **48**. 636—38. 15/7. München.) ROTH-Breslau.

Bibliographie.

Avery, E. M., School Chemistry. New-York 1904. 8. 423 pg. hf. bd. Mark 6.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von **P. Jacobson**. (4 Bände.) Hamburg 1905. gr. 8. — Lieferung 47—49 (Band IV. Liefg. 1—3): SS. 1—192. Jede Liefg. Mark 1,80.

Band I—III. 1901—1904. 884, 1265 und 736 SS. Mark 82,80. — Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. 4 Bände. 1894—1899. Mark 189.

Belin, E., Précis de Photographie générale. (2 volumes.) Vol. I: Généralités; opérations photographiques. Paris 1905. gr. in-8. 246 pg. av. 95 figures. Mark 6.

Bosqui, F. L., Practical Notes on the Cyanide Process. 3. edition. New-York 1904. 8. 210 pg with plates and illustrations. cloth. Mark 12.

Dwight, E. W., Epitome of Toxicology. Philadelphia 1904. 12. 295 pg. cloth. Mark 5.

Falk, M. S., Cements, Mortars and Concretes; their physical properties. New-York 1904. 8. 184 pg. with figures. cloth. Mark 12.

Forcrand, R. de, Cours de Chimie à l'usage des étudiants du P. C. N. 2 volumes (I: Généralités; Chimie minérale. II: Chimie organique et analytique). Paris 1905. 8. 331 et 317 pg. av. 35 figures. Chaque volume Mark 4.

Heusler, F., Chemische Technologie. Leipzig 1905. gr. 8. XVI und 351 SS. mit 110 Abbildungen. Mark 8.

Hinrichs, G. D., Proximate Constituents of the Chemical Elements, mechanically determined from their physical und chemical Properties. New-York 1904. 8. 111 pg. Mark 5.

Lipp, A., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. 3., verbesserte Auflage. Stuttgart 1905. gr. 8. 362 SS. mit 1 Spektraltafel und 130 Figuren. Leinenband. Mark 3,80.

Lodge, R. W., Notes on Assaying and Metallurgical Laboratory Experiments. New-York 1904. 8. with figures. cloth. Mark 15.

Londe, A., La Photographie à l'éclair magnésique. Paris 1905. 8. 99 pg. av. 8 planches et 23 figures. Mark 3,60.

Matthews, J. M., The Textile Fibres. Their physical, microscopical and chemical properties. New-York 1904. 8. 275 pg. with illustrations. cloth. Mark 16.

Meldola, R., Chemical Synthesis of Vital Products and Inter-Relations between Organic Compounds. London 1904. Imp.-8. 356 pg. cloth. Mark 21,50.

Mellor, J. W., Chemical Statics and Dynamics. Including theories of chemical change, catalysis, explosions. London 1904. 8. 542 pg. cloth. Mark 8.

Miethe, A., Die geschichtliche Entwicklung der farbigen Photographie. Berlin 1905. 4. 15 SS. Mark 1,20.

Mitchell, C. A., and **Hepworth, T. C.**, Inks, their Composition and Manufacture. London 1904. 8. 266 pg. cloth. Mark 8.

Moissan, H., Traité de Chimie Minérale. Avec la collaboration de Aloy, Colson, Engel et d'autres. 5 volumes (I et II: Métalloïdes, III—V: Métaux). Vol. II. Fascicule 1. Paris 1905. gr. in-8. pg. 1—384. Mark 9,60.

— Le même. Vol. IV. Fascicule 1. Paris 1905. gr. in-8. pg. 1—592. Mark 16.
Paru jusqu'à présent: Vol. I. et III. 1904. 857 et 1078 pg. av. figures. Mark 49,60.

Molinari, E., Trattato di Chimica inorganica generale e applicata all'industria. Milano 1904. 8. XXII e 693 pg. c 1 tavola e figure. Mark 10.

Morse, J. H., Calculations used in Cane-sugar Factories. New-York 1904. 12. morocco. Mark 7.

Nencki, M., Opera omnia. Gesammelte Arbeiten. 2 Bände. Braunschweig 1905. Lex. 8. 882 und 906 SS. mit 1 Bildnis, 1 Facsimile, 15 Tafeln und Figuren. Mark 45.

Nicolardot, P., Le Vanadium. Paris 1905. 8. 180 pg. Mark 2,20.

Nieuwland, J. A., Some Reactions of Acetylene. Notre Dame, Ind. 1904. sm. 8. 152 pg.

Pagel, A., Chemie und landwirtschaftliche Nebengewerbe. 9. Auflage, bearbeitet von **G. Meyer**. Leipzig 1905. 8. 175 SS. mit 38 Abbildungen. Leinenband. Mark 2.

Parnicke, A., Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. 3., vermehrte u. verbesserte Auflage. Leipzig 1905. Lex. 8. VIII u. 506 SS. mit 426 Abbildungen. Geb. Mark 14.

Perkin, F. M., Practical Methods in Electro-Chemistry. London 1905. 8. with 1 portrait (Faraday) and 64 figures. cloth. Mark 6,50.

Plagemann, A., Der Chilesalpeter. (Die Düngstoffindustrien der Welt, herausgegeben von **T. Waage**.) Hamburg 1905. gr. 4. 75 SS. mit 1 Karte und 20 Abbildungen. Mark 6.

Rauter, G., Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels. 2 Teile. Leipzig 1904. XII. 150 u. 136 SS. mit 24 Tafeln. geb. Mark 1,60.

Riggs, L. W., Elementary Manual for Chemical Laboratory. New-York 1904. 8. 144 pg. cloth. Mark 6.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band X. Heft 1 u. 2: **Schmidt, J.**, Die organischen Magnesiumverbindungen. Stuttgart 1905. gr. 8. 80 SS. Mark 2,40.

Simon, C. E., Textbook of Physiological Chemistry. 2. edition. London 1905. 8. cloth. Mark 14,50.

Schluſs der Redaktion: den 31. Juli 1905.