Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II. Nr. 11. 13. September.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Reagensgläser mit seitlichem Rohransatz*, zu denen auch Holzfüfse geliefert werden, von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau oder MEISER & MERTIG in Dresden zu beziehen, auch mit eingeschliffenem Glasstopfen, sind besonders als Waschfläschchen für Gase, aber auch sonst gut verwendbar. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 225. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

Eschenburg, *Das Reifsen der Filter.* Man umschnürt die Spitze des Filters in einer Entfernung von etwa 1 cm vom Ende des Filters locker mit einem nicht zu dünnen, farblosen Bindfaden, vermindert dadurch die Gefahr des Reifsens, erleichtert das Ablaufen der filtrierten Fl., erspart die durchlöcherten Trichtereinsätze und kann teure Poncettrichter entbehren. (Apoth.-Ztg. 20. 620. 9/8.) BLOCH.

C. Schwalbe, *Ein Rührkessel für den Laboratoriumsbedarf.* In einem flachen, schalenförmigen Kessel von ca. 250 ccm Maximalarbeitsraum läuft ein einfacher Flügelrührer. An der Rührachse ist ein mit Quecksilber, Schwefelsäure, Paraffinöl etc. zu füllendes, ringförmiges Gefäfs angegossen, in das der Deckel mit einer entsprechenden ringförmigen Hervorragung am Rande der Stopfbüchse eingreift. Dadurch wird das Eindringen von Schmieröl aus der Stopfbüchse, von Luft u. Feuchtigkeit verhindert und die Stopfbüchse vor Berührung mit ätzenden Dämpfen u. Fll. geschützt. Der Deckel hat 3 Öffnungen für Thermometer, Rückflufskühlung und Beschickung. Die Dichtung durch 3 cm breite Dichtungsflächen und der Füllung entsprechendes Dichtungsmaterial ermöglicht eine Dest. im Vakuum (20—30 mm Hg) unter Rühren. Für indirekte Heizung u. direkte Kühlung dient ein äufserer Mantelkessel mit Rührerantrieb von unten. — Der App. wird in Emaille oder säurebeständigem Gufs von EHRHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt, hergestellt. (Chem.-Ztg. 29. 670—71. 21/6. Darmstadt.) BLOCH.

Arthur Weinschenk, *Einfache Form eines Gasentwicklungsgefäfses.* Der App. und sein Gebrauch sind aus Fig. 26 zu ersehen. Von besonderem Vorteil ist, dafs bei diesem App. die entstehende Salzlauge mit der zufliefsenden frischen S. durch Umschütteln des Vorratsgefäfses gemischt werden kann, ohne dafs das Entwicklungsgefäfs (welches den Namen „*Gasrömer*" bekommen hat) vom Platze genommen werden mufs. Die S. im Vorratsgefäfs kann während des Gebrauches des App. durch frische ersetzt werden. — Gesetzlich geschützt; zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 29. 766—67. 19/7.) BLOCH.

G. B. Frankforter u. Francis C. Frary, *Einige neue Formen von Vorlesungs- und Laboratoriumsapparaten. Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffäquivalentes von Zink.* Ein Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen. Durch eine Bohrung geht ein enges, S-förmiges Rohr,

dessen äufserer Schenkel ein weites, senkrechtes Rohr bildet. Wenn immer Fl. in der weiten Röhre bleibt, wird jedes Eindringen von Luftblasen vermieden. Die letzten Spuren des H werden aus dem App. getrieben durch W., das man durch die enge Röhre einfliefsen läfst.

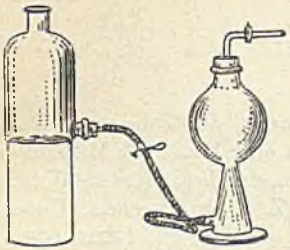


Fig. 26.

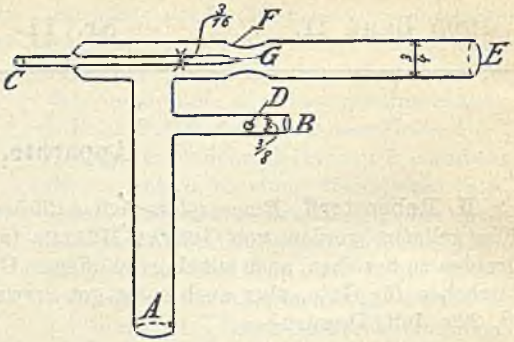


Fig. 27.

Apparat zur Darst. von Schwefelsäure. Fig. 27. Die Glasröhren *A* u. *E* sind fast horizontal, *A* wenig höher als *E*. *C* ist mit einer Flasche mit kochendem W. verbunden, die ein Sicherheitsrohr enthält. Durch *C* wird Dampf unter Druck geleitet. *D* ist mit einem Salpetersäureentwickler verbunden. An *E* kommt ein Kühler, dessen anderes Ende in eine grofse Flasche mündet. Sobald Dampf und Stickoxyde durch den App. gehen, wird ein Porzellanschiffchen mit brennendem S in *A* gebracht, der Prozefs beginnt und liefert in wenigen Minuten genügende Mengen S.

App. zur Demonstration von Charles' Gesetz. Eine ca. 100 ccm haltende Flasche mit flachem Boden trägt einen Kork, durch dessen Bohrung eine feine Kapillarröhre von ca. 4 Zoll Länge geht. Der Kork wird so tief als möglich in den Hals gepreſst, die Kapazität der Flasche bestimmt und die Lage des Korkes durch einen Strich am Halse notiert. Der App., Flasche, Kork und Kapillare werden vollkommen getrocknet, der Kork bis zum Strich dann wieder eingesetzt, die Flasche in ein Wasserbad so lange gesetzt, bis die Luft in der Flasche die gemessene Temperatur des W. angenommen hat. Dann wird der Finger befeuchtet, über das Ende der Kapillarröhre gelegt, der App. in ein Bad mit k. W. gebracht (das kapillare Ende zuerst) u. der Finger weggezogen. Beim Abkühlen des App. steigt das W. in die Flasche, seine Menge gibt die Volumenänderung der Luft an, aus der die Richtigkeit des Gesetzes abgeleitet werden kann. Zu vermeiden ist dabei Erwärmung durch die Hand, Hauptfehlerquelle ist ungenügende Trocknung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 744—47. Juni. [10/4.] Minneapolis. Univ. of Minnesota.)

BLOCH.

H. Brandes, *Vakuumthermoelement.* Schliefst man Thermoelemente in ein evakuiertes Gefäfs ein, so läfst sich ihre Empfindlichkeit so steigern, dafs man statt der Spiegel- Zeigergalvanometer benutzen kann. Vf. beschreibt einen kleinen App., bei dem in ein birnenförmiges evakuiertes Glasgefäfs 4 Glasröhren mit durchgeschmolzenem Pt-Draht und Hg-Zuführung eingeschmolzen sind; die Pt-Drähte tragen die Fe-Konstantandrähte, deren Lötstelle sich in der Mitte der Birne befindet. Durch das Evakuieren (unter Erwärmung!) stieg die Empfindlichkeit des Instruments auf das 18-fache. (Physikalische Ztschr. **6**. 503—5. 15/8. [18/7.] Physik. Inst. Univ. Strafsburg i. E.)

W. A. ROTH-Berlin.

Haagn, *Quecksilberbogenlicht in Quarzglasgefäfsen.* (Vortrag auf der 20. Jahresversammlung des Bayrischen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Hanau.) Wegen der entstehenden sehr hohen Temperatur ist gewöhnliches Glas für die Quecksilberlampe nicht geeignet. Für derartige Anwendung ist aber Quarzglas wohl brauchbar; es erweicht erst über 1400°, hat sehr geringen Ausdehnungskoeffizient, verträgt schroffsten Temperaturwechsel und ist für ultraviolette Strahlen viel durchlässiger als Glas. Redner bespricht derartige Lampen mit verschiedenartiger Zündung, durch Kippen, durch Übertreten von Hg-Dampf aus einem Nebengefäfs in die Lampe u. durch Hindurchsenden eines hochgespannten elektrischen Stromes. Das Licht ist sehr intensiv, in seiner Farbe unangenehm, sein Spektrum setzt sich nur aus wenigen Linien zusammen, das Rot fehlt vollständig (daher ungeeignet für Innenbeleuchtung). Doch enthält es viele ultraviolette, chemisch wirksame Strahlen. Der die Lampe umgebende O der Luft wird bei der Zündung sofort ozonisiert. Auf der trockenen Haut ruft das Licht Erscheinungen dem Gletscherbrand ähnlich hervor. — Die Verwendung von Amalgamen ist praktisch aussichtslos. Für das Licht ist der Destillationsvorgang mafsgebend, der freie Raum der Lampe wird fast ausschliefslich von demjenigen Metalldampf erfüllt, der die geringere Dampfspannung hat, während der weniger flüchtige Bestandteil an den Elektroden verbleibt. Der Lichtbogen verhält sich wie ein frei beweglicher elektrischer Leiter und wird von einem Magneten beeinflufst. Der Bogen stellt sich immer senkrecht zu den Kraftlinien, und man kann das sogen. HALLsche Phänomen mit diesem App. deutlicher u. schneller zeigen als mit einem anderen. Durch Wasserkühlung kann die Ausbeute der Lampe an Ultraviolett noch bedeutend gesteigert werden. — Redner zeigt das rasche Kopieren einer Zeichnung mittels der Lampe. (J. f. Gasbel. **48.** 613 bis 614. 8/7. Hanau.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Raveau, *Die Materie in der Nähe des kritischen Punktes.* Vf. hält die Folgerungen, welche BERTRAND und LECARME aus ihren Experimenten gezogen haben, (S. 666) für übereilt. Die Erfahrung hat nur eine äufserst schnelle Änderung der Eigenschaften der Fll. in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes bisher ergeben. Man kann annehmen, dafs diese Änderung hauptsächlich aus der Änderung des Verhältnisses, in welchem sich zwei hypothetische Fll. mischen, herrührt, aber man geht nach Ansicht des Vfs. ein wenig weit, wenn man sagt, es scheint, als ob eine solche Mischung eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 348—49. 7/8.) MEUSSER.

J. J. Van Laar, *Bestätigung einer neuen Formel Van der Waals'.* 1. Mit Hilfe der Theorie der cyklischen Bewegung hat VAN DER WAALS (Ztschr. f. physik. Ch. **38.** 257; C. **1901.** II. 841) eine neue Ableitung der Zustandsgleichung einer einfachen Substanz gegeben und eine Gleichung aufgestellt, in der die Molekülgröfse als Funktion des Volumens variabel ist. Für ein zweiatomiges Gas gilt: $\frac{b-b_o}{v-b} = 1-\left(\frac{b-b_o}{b_l-b_o}\right)^2$, wobei b_o der kleinste Wert von b ist, mit Beziehung auf die Atome, während b_e der gröfste Wert ist und erreicht wird, wenn das Volumen unbegrenzt grofs ist. Vf. leitet diese Gleichung von der Zustandsgleichung VAN DER WAALS' für das Molekül ab: $\left[p + \frac{a}{v^2} + \frac{dP_b}{db}\right](b-b_o) = RT$, indem er annimmt, dafs $\frac{dP_b}{db} = \alpha\,(b-b_o)$, u. bespricht *die Variation der Gröfse* b, insbesondere bei dem H_2.

2. Für die spezifische Wärme findet man:

$$C_v = RT\left[\frac{2}{T} - \frac{1}{v-b}\left(\frac{db}{dT}\right)_v + \frac{1}{b-b_o}\left(\frac{d(b-b_o)}{dT}\right)_v\right].$$

Davon geht Vf. aus zur Best. der *spez. Wärme für den fl. Zustand bei niederen Temperaturen.* Für sehr kleines Volumen, also nahe am E. der Fl. nähert sich $(b-b_o):(v-b)$ der Einheit, u. es wird $C_{v=b} = R\left[2 - \frac{T}{b-b_o}\frac{db_o}{dT}\right]$, zugleich ein neuer Beweis dafür, dafs nicht b_l, sondern b_o eine Funktion der Temperatur. Ist $b = b_o = (b_l - b_o)z$, so leitet sich bei niederen Temperaturen für den fl. Zustand die Gleichung ab: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b_o) = RT\,(2-z^2)$, so dafs für $z = o$ die rechte Seite $= 2RT$ wird.

Die spez. Wärme für den fl. Zustand in der Nähe des E. ist immer ein wenig höher als in festem Zustand, wie aus einer Tabelle für Hg, Ag, Sn, Pb, Br, S, P hervorgeht. Der Quotient zwischen der Erstarrungstemperatur und der kritischen Temperatur $T_o : T_c$ ist für zweiatomige Körper wie H_2, N_2, Br_2, HCl, CO nahe $= 0{,}5$. Cl_2 allein gibt einen etwas kleineren, NO einen etwas gröfseren Wert, dreiatomige Körper, besonders CO_2, CS_2 und PCl_3 zeigen gröfsere Abweichungen, immerhin kommen aber bei ihnen ebenso wie bei den vier-, ja auch bei den fünfatomigen Körpern eine ziemlich grofse Anzahl Werte für $T_o : T_c$ zwischen 0,4 und 0,5 vor.

Der feste Zustand mufs einer anderen Gleichung genügen als der fl. oder gasförmige. Nahe bei $T = {}^1/_2\,T_c$, wo die Werte für C_v, bezogen auf die fl. u. festen Zustände, wenigstens für die zweiatomigen Substanzen, wenig verschieden sind, scheint es, dafs sich in der molekularen und Atombewegung etwas besonderes vollzieht. Der ungeordnete Zustand der fl.-gasförmigen Aggregation geht in den fest-kristallinen Zustand über, statt in den fest-beweglichen Zustand, den man als eine metastabile Fortsetzung des fl. Zustandes mit grofser Viskosität betrachten mufs. Um die Form der Zustandsgleichung für den festen Zustand zu finden, mufs man sich eine klare Vorstellung von der Bewegung der Atome im Molekül und von der Anordnung und Bewegung der Moleküle im kristallisierten Körper machen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **9**. 389—417.) LEIMBACH.

L. Pissarshewski und **N. Lemcke**, *Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der inneren Reibung.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 492—502. — C. **1905**. II. 592.) v. ZAWIDZKI.

J. Borgman, *Elektrisierung eines Leiters, der isoliert im Innern von metallenen, zur Erde abgeleiteten Cylindern angebracht ist. II. Mitteilung.* Mit **M. Afanasjew** vorgenommene Wiederholung der früheren Beobachtungen des Verfassers (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 205) über die Elektrisierung eines isoliert in Metallcylindern angebrachten Messingdrahts hat folgendes ergeben: 1. Wenn in einem Elektrometer von DOLEZALEK das eine Quadrantpaar zur Erde abgeleitet, das andere aber isoliert wird, so ladet sich die Nadel des Elektrometers stets negativ. — 2. Wird der Aufhängefaden des Elektrometers mit einem Messingdraht verbunden, der isoliert in zur Erde abgeleiteten Metallcylindern angebracht ist, so zeigt die Nadel folgende Ablenkungen: positive, wenn die Metallcylinder aus Pb, Sn, Zn, Al, Messing, Cu oder Fe bestanden, oder die Messingcylinder mit Schlammerden aus Kouialnitz, Saki, Berdiansk und Arensburg beschickt waren; negative in Kokscylindern und Messingcylindern, welche Schlammerden aus Soupsa und Pernau enthielten. — 3. Obige Erscheinungen können nur auf diese Weise erklärt werden, dafs die in den Cylindern eingeschlossene Luft durch die von der Oberfläche der-

selben ausgesandten α-, resp. β-Strahlen elektrisiert wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. Phys. Teil. 159—73. 17/8. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

A. Cotton u. H. Mouton, *Magnetische Doppelbrechung.* I. Erhitzt man eine frisch durch Dialyse hergestellte Lsg. von *kolloidalem Eisenhydroxyd* in einer Röhre längere Zeit auf 100°, so wird die Fl. immer stärker doppelbrechend, z. B. in 4 Stdn. 40 mal so sehr. Man kann ihre Änderung als Funktion der Feldstärke messen, mit deren Quadrat sie wächst. Gleichzeitig mit der Aktivität ändert sich ihr Aussehen. Sie wird viskoser, durchscheinender, zerstreut mehr das Licht. Ultramikroskopische Prüfung zeigt, dafs die Korngröfse durch das Erhitzen zugenommen hat. Nach 4 Stunden enthält sie Körner, auf welche bereits die Schwere wirkt. Die Doppelbrechung ist also mit der Ggw. von Körnern verknüpft und steht in Abhängigkeit von deren Gröfse. II. Eine Fl. nach dem Verf. von BREDIG mit Fe-Elektroden zeigt bei ultramikroskopischer Prüfung sichtbare Körner. Sie hat schwach positive magnetische Doppelbrechung. Das Gesetz ihrer Änderung ist aber ganz verschieden von dem der früheren Fll. Mit der Feldstärke als Abszissen und der Doppelbrechung als Ordinate erhält man eine zuerst stark ansteigende Kurve, die sich bei einer Feldstärke von 3000 Einheiten in eine langsam ansteigenden Gerade ändert. Nach dem Verf. von BREDIG erhält man in Glycerin mit Fe-Elektroden eine graue Fl., welche die bimagnetische Drehung nach MAJORANA (Drehung der Polarisationsebene, unabhängig vom Sinne des Feldes) zeigt. Die mkr. Teilchen in dieser Suspension orientieren sich deutlich im magnetischen Felde. III. Man kann Fll. ohne Eisen herstellen, welche die magnetische Doppelbrechung zeigen. Wenn man verd. Lsgg. von Na_2CO_3 u. $Ca(NO_3)_2$ vermischt, erhält man eine Fl., welche sehr lange kleine $CaCO_3$-Kristalle in Schwebe erhält und negative magnetische Doppelbrechung nach dem Gesetz der BREDIGschen Fe-Lsg. zeigt. Die Vff. glauben, dafs die magnetische Doppelbrechung nur beobachtbar ist, wenn die suspendierten Teilchen einer gewissen Gröfsenordnung angehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 349—51. 7/8.) MEUSSER.

V. Biernacki, *Anwendung eines Halbschattenanalysators bei Untersuchungen des elliptisch polarisierten Lichtes.* Zur Erhöhung der Genauigkeit der Beststs. des sogenannten restituierten Polarisationswinkels verwendet Vf. den in der Saccharimetrie gebräuchlichen Halbschattenanalysator. Er ersetzt den Kollimationsspalt durch eine kleine kreisförmige Öffnung (3 mm), bringt zwischen dem BABINET-SOLEILschen Kompensator und dem Analysator ein Diaphragma an, dessen Hälfte durch eine LAURENTsche Halbschattenplatte bedeckt ist, und vertauscht das Okular mit einem kleinen Fernrohr. Bei Einstellungen des Kompensators und Analysators auf vollständig geradlinige Polarisation des Lichtstrahles wird die LAURENTsche Platte durch einen Schirm vollständig verdeckt. Ist dieses aber erreicht, so wird der Schirm entfernt, das Okular auf den Rand der LAURENTschen Platte und der Analysator auf den „Halbschatten" eingestellt. Die beobachtete Genauigkeit der Winkelablesungen soll $\pm 0{,}5°$ betragen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. Phys. Teil. 174—79. 17/8. Warschau. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

G. Bredig u. W. Fraenkel, *Wasserstoffionenkatalyse.* CURTIUS hat entdeckt (J. f. pr. Chem. **38**. 396), dafs der Diazoessigsäureallylester sich in verd. SS. zers. nach der Gleichung:

$$N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O = N_2 + (OH)H_2C \cdot CO_2C_2H_5.$$

Es ergab sich, dafs diese Rk. zu den empfindlichsten Wasserstoffionenkatalysen gehört. Die Rk. folgt streng der ersten Ordnung, die Geschwindigkeit ist propor-

tional der Konzentration der H'-Ionen. In $^1/_{2000}$-n. S. ist die Rk. bei 25° zur Hälfte abgelaufen, die katalytische Wirksamkeit ist also sehr grofs. Der Einflufs von Neutralsalzen auf eine gleichionige schwache S. ist der erwartete. Es läfst sich daher diese Rk. zur quantitativen Best. von H'-Ionen in verd. Lsgg. benutzen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 525—28. 18/8. [18/7.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Roberto Salvadori, *Vorlesungsversuche.* Um in der Vorlesung zu zeigen, dafs eine *Verb.* genau die *Summe von 2 oder mehr Substanzen* ist, und dafs dabei das Gewicht erhalten bleibt, benutzt Vf. folgenden einfachen App. Derselbe besteht aus einem Glasrohr mit 2 Hähnen, *a* und *b*, das genau in der Mitte durch einen dritten Hahn *c* in zwei Teile geteilt ist. Die Öffnungen der Hähne müssen möglichst weit sein. Man füllt den Teil *ac* mit NH_3, den anderen Teil *cb* mit HCl-Gas, sorgt dafür, dafs die Gase sich etwas unter Druck befinden, öffnet in der Vorlesung unter Quecksilber den Hahn *a*, zeigt, dafs das darin befindliche Gas alkal. reagiert, u. verfährt ebenso mit dem im anderen Teil des Rohrs befindlichen Gase. Alsdann öffnet man den Hahn *c*, worauf intensive, weifse Dämpfe auftreten, u. ein kristallinischer, weifser Schleier sich niederschlägt. Man kann auch das Rohr auf die Wage legen, den Hahn *c* öffnen und so konstatieren, dafs auch nach eingetretener Rk. das Gewicht sich nicht geändert hat. Auch das *Verbindungsgesetz der Gase nach Volumen* kann man mit dem einfachen App., dessen Wände dann allerdings widerstandsfähiger sein müssen, durch die Synthese von HCl zeigen. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 27—28. 4/8. 1905. [Oktbr. 1904.] Florenz. K. Techn. Inst. Galileo Galilei.) ROTH-Breslau.

H. Rebenstorff, *Einwirkung von Ionen auf den Dampfstrahl.* Treten Ionen in grofser Anzahl in einen frei in die Luft strömenden Dampfstrahl ein, so rufen sie ein nebeliges Aussehen der noch ziemlich durchsichtigen Teile des Strahles hervor. Auch die negativen Ionen, die nach WEHNELT (S. 739) von glühenden Metalloxyden ausgesandt werden, wirken stark kondensierend. Vf. zeigt dies, indem er in einen durch einen veränderlichen Widerstand führenden Stromkreis einen mit Kalkhydrat geriebenen Pt-Draht einschaltet und im Abstande einiger cm von ihm einen Dampfstrahl aufsteigen läfst. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 219. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Einfache Gewinnung der in Wasser gelösten Luft.* Über die Mündung eines Glaskolbens mit ziemlich engem, langem Hals zieht man 2—3 cm überragend ein Schlauchstück, durch das, fast ohne es zu dehnen, eine Glasröhre mit etwa 2 mm seitlichem Spielraum in den Hals des Kolbens bis zum Bauch gesteckt wird. Kolben und Röhre wird mit W. gefüllt und die Röhre mit einem Kork verschlossen. Zieht man nun die Röhre ein Stück weit heraus, so steigt die gelöste Luft mit dem im Vakuum gebildeten Wasserdampf empor. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 222. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

O. Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege.* (Forts. von S. 438.) BLOCKMARR und WILFORD legen in vielfachen Windungen einen Draht um die Aufsenfläche eines Cylinders aus Glas oder dergl., einen zweiten in wenig Windungen um die Innenseite. Die Drähte stellen die Pole eines Sekundärstromes einer Induktionsspule vor; die Batterie, die sie treibt, treibt zugleich einen elektrischen Ventilator, der die Luft durch das Rohr prefst.

Wird das untere Ende des Glasrohrs ganz oder teilweise geschlossen, so steigt der Druck und damit die Ozonausbeute. — DÉCHAUX' App. enthält in einem kleinen Raum eine grofse Ausströmungsfläche und arbeitet bei niedriger Temperatur ökonomisch. In einem Kasten sind viel Ozonröhren angeordnet, die aus je drei durch Reibung ineinander gepafsten Röhren aus Metall, Glas, Metall bestehen. Die Metallröhren sind polygonal, z. B. sechseckig und symmetrisch angeordnet; das sie trennende und festhaltende Glasrohr sieht auf beiden Seiten ein Stück heraus. Die Metallröhren sind mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbunden. Die inneren Röhren werden von Kühlfl. durchströmt. Durch sehr sinnreiche Vorrichtungen wird verhindert, dafs die Kühlfl. an der elektrischen Leitung teilnimmt. Die Luft wird vor dem Ozonisieren getrocknet und gekühlt.

Die Compagnie française de l'ozone ordnet in einem hermetisch geschlossenen Schrank in zwei Etagen übereinander und zahlreichen Serien hintereinander Systeme von Glas mit Stanniol-Luft-Metall-Luft-Stanniol mit Glas an (System M. P. OTTO). Die Glasplatten sind geerdet, alle Systeme voneinander und unter sich vorzüglich isoliert; die Luft wird mit fl. Luft vorgekühlt. — Eine neue Schaltung empfiehlt die Ozon Maatschappij in Amsterdam (System A. VOSMAER); sie begünstigt das Entstehen dunkler Entladungen, verhindert das Entstehen VOLTAscher Bögen oder Funken. In den sekundären Stromkreis des Transformators wird ein Kondensator im Nebenschlufs geschaltet, in den Hauptzweig eine Drossel- oder Selbstinduktionsspule. Beide wählt man so, dafs die Erhöhung der sekundären Spannung im Verhältnis zu der normalen Sekundärspannung des Transformators ein Maximum ist, u. zugleich die dunkle Entladung möglichst wirksam ist. Bei einer Entladungsstrecke von 13 mm erhält man bis 9500 Volt, ohne dafs störende Funkenbildung auftritt. Der Ozonisator enthält kein Dielektrikum zwischen den Elektroden. (Elektrochem. Zeitschrift **12**. 91—96. Aug. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Berlin.

Erich Müller u. **Richard Lucas**, *Kathodische Zerstäubung von Tellur.* Nach der BREDIGschen Methode werden durch elektrische Zerstäubung von *Tellur* unter W. tabakbraune Lsgg. von kolloidalem Tellur hergestellt. Schon bei Spannungen von 4 Volt beginnt die Zerstäubung, sie geht jedoch langsam vor sich u. führt zu helleren Lsgg. An der Pt-Anode entweicht O_2, an der Te-Kathode jedoch kein H_2. Die zerstäubte Te-Menge ist ungefähr proportional der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge, die Zerstäubung ist daher keine mechanische Erscheinung. Nach MAGNUS besteht sie in der primären B. von Tellurwasserstoff u. nachheriger Oxydation durch gelösten O_2 zu metallischem Te. Besondere Verss. zeigten jedoch, dafs der Sauerstoff bei der B. des Tellurstaubes keine Rolle spielen kann. Wahrscheinlich geht das Te zunächst als einwertiges Anion Te′ in Lsg., das entweder nach der Gleichung $2Te' = Te + Te''$ oder nach $Te' + \ominus = Te''$ weiter reagiert. Da die Wertigkeit, mit der das Te zerstäubt, zwischen 1 und 2 gefunden wurde, gehen beide Vorgänge nebeneinander vor sich. Das Auftreten von roten Lsgg. deutet auf das V. von Polytellurionen hin. In alkal. Lsg. tritt die Zerstäubung besonders leicht u. ohne Wasserstoffentw. ein, denn der Vorgang $2H^{\cdot} + 2\ominus = H_2$ geht in alkal. Lsg. schwerer vor sich als in saurer. Die Zerstäubungsspannung des Te wurde nach der bekannten Methode zu 1,05 Volt gegen die Zehntelnormalelektrode, also zu 0,431 Volt absolut bestimmt. Da das Potential einer H_2-Elektrode in 0,1-n. Alkali 0,48 Volt absolut und in 0,1-n. H_2SO_4 —0,219 Volt beträgt, so erfolgt nur in letzterer die Wasserstoffentw. leichter als die Zerstäubung. Auch die von BREDIG und HABER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2741; C. **99**. I. 3) beobachtete Zerstäubung von anderen Metallen beruht möglicherweise auf der primären B. von negativ geladenen Ionen. Dann würde zwischen der Leichtigkeit ihrer

kathodischen Zerstäubung und ihrer negativen Elektroaffinität eine Beziehung bestehen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 521—25. 18/8. [15/7.] Braunschweig.) SACKUR.

Max Reinganum, *Dichtebestimmung des Chlors bei hohen Temperaturen.* Der vom Vf. konstruierte App. besteht aus einem kleinen Luftthermometer mit gerader, vertikaler Kapillare aus Quarz, an die ein von einem Kühler umschmolzenes Luftgefäfs angeschmolzen ist, das seinerseits in gebogenes Glasrohr mit Austrittsöffnung endet. Kapillare und Dreiweghähne erlauben den oberen Teil mit trockner Luft, den unteren mit dem zu untersuchenden Gas zu füllen (Cl_2); das Auffanggefäfs für die austretende Luft wird gewogen. Der App. ist ein VICTOR MEYERscher, nur dafs das Volumen des im Dissociationszustand befindlichen Gases ein streng begrenztes ist. Der Dissociationszustand berechnet sich aus der Differenz, die man bei genau der gleichen Temperatur zwischen Füllung mit Luft u. mit dem zu untersuchenden Gase findet. Als Heizquelle für das Quarzgefäfs wird ein HERAEUSscher elektrischer Ofen benutzt. Beim Arbeiten mit Cl_2 diffundiert leicht Cl_2 aus der Austrittsöffnung heraus. Vf. geht daher nicht von Zimmertemperatur, sondern von einer höheren (etwa schwacher Rotglut) aus, und mifst die Luftmengen, die beim Erwärmen auf 1137° austreten, bei Füllung mit Luft u. mit Cl_2. Die Differenz ist fast gleich Null, was also — in Übereinstimmung mit CRAFTS, und den späteren Messungen von VICTOR MEYER u. ZÜBLIN — darauf hinweist, dafs merkliche Dissociation erst bei höheren Temperaturen eintritt. (Physikalische Ztschr. **6**. 514—16. 15/8. [Juni.] Phys. Inst. Univ. Strafsburg i/E.) W. A. ROTH-Berlin.

Erich Müller und **Fritz Spitzer**, *Elektrolytische Darstellung von Nitrit aus Nitrat.* In früheren Arbeiten ist gezeigt worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1190; C. **1905**. I. 1127), dafs $NaNO_3$ in alkal. Lsg. quantitativ zu Nitrit und Ammoniak reduziert wird, u. dafs das wechselseitige Mengenverhältnis vom Kathodenpotential abhängig ist. Trägt man für gegebene Stromdichten und Kathodenmetall die Zeit als Abszisse, das Kathodenpotential als Ordinate auf, so ist ein Metall dann zur Reduktion von Nitrat und Nitrit geeignet, wenn diese Kurve in Nitritlsg. höher liegt, als bei der Elektrolyse in Nitratlsg. Eine solche Kurve kann als „Isodense" bezeichnet werden. Am geeignetsten zur Nitritdarst. erwiesen sich Kathoden aus schwammigem Cu oder Ag, wie sie zweckmäfsig elektrolytisch durch Zusatz von Cu- oder Ag-Salz zur Lsg. erzeugt werden. Goldelektroden sind dagegen weder im glatten noch im schwammigen Zustande zur Nitritdarstellung geeignet. (Z. f. Elektrochemie **11**. 509—15. 11/8. [4/7.] Dresden. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Scriba, *Einige Versuche über die Eigenschaften des Phosphors.* 1. Eine Vorstellung von der D. u. dem niedrigen F. des Phosphors gewinnt man, wenn man über konz. H_2SO_4 vorsichtig W. schichtet und ein Stückchen Phosphor hineinwirft. Es sinkt bis zur Trennungsschicht der beiden Fll. und schmilzt da zu einem wohlausgebildeten Tropfen. — 2. Ein walzenförmiges Phosphorstückchen aufrecht in CS_2 gestellt, nimmt kegelförmige Gestalt an, weil die gesättigten Lösungen zu Boden sinken. — 3. Weifser Phosphor wird in eine eng anliegende Glasröhre eingeschlossen, deren eine Hälfte mit Stanniol umwickelt wird. Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, wird der eine Teil des Phosphors deutlich rot, während der durch das Stanniol geschützte Teil nach längerer Zeit kristallinisch geworden ist. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 226. Juli. Darmstadt.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von Wasser durch Phosphorsäureanhydrid.* Tupft man mit der unbestrichenen Seite eines Streifens Thermo-

papier auf das lockere P_2O_5 und drückt es ein wenig breit, so haftet es fest, u. der emporgehobene mit der gelben Seite dem Auditorium zugewandte Streifen wird beim Behauchen genau dort rötlich, wo auf der Rückseite das Anhydrid haftet. Kühlt man die Stelle etwa mit einer Messerklinge ab, so tritt die Wärmeentw. auch dann wieder sichtbar hervor, wenn das P_2O_5 breiähnlich geworden. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18.** 225—26. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

R. C. Cowley u. **J. P. Catford**, *Arsentrijodid.* Womit man auch die Darst. von AsJ_3 beginnt, ob mit den Elementen oder mit As_2O_3 und HJ-W., bei richtiger Leitung des Prozesses ist das Resultat dasselbe:

$$3H_2O + As_2 + 3J_2 = As_2O_3 + 6HJ = 3H_2O + 2AsJ_3.$$

Sehr reines AsJ_3 gewinnt man aus 10 Tln. gepulvertem As, 51 Tln. zweimal sublimiertem Jod, die man mit wenig destilliertem W. zu einer Paste verreibt und mit dem Reste der im ganzen verwendeten 200 g W. in einer flachen Schale ohne zu rühren auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Dampft man nach etwa $^1/_2$ Stde. unter Rühren rasch zu völliger Trockene ein, so erhält man ein Prod., dessen Gewicht noch nicht 1% von dem der Ausgangsmaterialien As und J abweicht. Zu starke Hitze während der Rk. hätte zur Folge, dafs Jod entweicht, und As der Rk. entgeht. Andererseits aber wirkte es noch schlechter, den Prozefs nicht gleich bis zu Ende zu führen; die As_2O_3, die neben HJ in erster Rk. gebildet wird, würde niedergeschlagen, der HJ aber in Lsg. oxydiert werden, und das freigewordene Jod verflüchtigte sich beim darauffolgenden Erhitzen mit dem verdampfenden W. Vf. tadelt dann einige offizielle Vorschriften zur Darst. von AsJ_3 und zu seiner Beurteilung. (Pharmaceutical Journal [4] **21.** 131—32. 29/7.) LEIMBACH.

L. Ouvrard, *Über die Calciumchloroborate.* Schm. man gleiche Gewichtsteile Borsäureanhydrid und Calciumchlorid zusammen, bis eine homogene Fl. entstanden ist, so erhält man bei Erkalten eine aus feinen Nadeln bestehende, asbestähnliche M. Erhöht man die $CaCl_2$-Menge, ohne das Fünffache des Gewichtes der angewandten Borsäure zu überschreiten, so entw. sich diese Nadeln zu langen, feinen Prismen, die durch k. W. u. verd. Essigsäure kaum angegriffen, von verd. Mineralsäuren aber leicht gel. werden. Nadeln und Prismen besitzen die Zus. $5B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2$. Die gleiche Verb. entsteht, wenn man dem Gemisch von B_2O_3 und $CaCl_2CaO$, jedoch weniger als 0,25 Mol. auf 1 Mol. B_2O_3 zusetzt. — Wird der CaO-Zusatz auf 0,5 Mol. erhöht, so bilden sich statt der Prismen körnige Kristalle von der Zus. $3B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2$, die gegen k. W. weniger beständig sind, als die vorhergehenden Kristalle, durch Behandeln mit stark verd. Essigsäure aber in reiner Form erhalten werden können. Die gleichen Kristalle bilden sich ohne den Zusatz von CaO, wenn man B_2O_3 mit der 8-fachen Menge $CaCl_2$ schm. — Setzt man dem Gemisch von B_2O_3 (1 Mol.), CaO (0,5 Mol.) u. $CaCl_2$ so viel eines Alkalichlorids zu, dafs dessen Menge 50% des $CaCl_1$ nicht übersteigt, so erhält man Blättchen von der Formel $B_2O_3 \cdot 2CaO$, indifferent gegen k. W., l. in verd. SS. — Erhöht man in den vorhergegangenen Verss. die $CaCl_2$-Menge über 5 Mol., oder setzt man auf 1 Mol. B_2O_3 mehr als 0,5 Mol., jedoch weniger als 3 Mol. CaO zu, so entstehen die von LE CHATELIER beschriebenen Kristalle, $B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2$. — Erhöht man endlich die CaO-Menge auf 3 Mol., ohne dafs die $CaCl_2$-Menge 5 Mol. übersteigt, so bilden sich selbst bei Abwesenheit von Alkalichloriden die Prismen des dreibasischen Borats $B_2O_3 \cdot 3CaO$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 351—54. [7/8.*].) DÜSTERB.

Hodgkinson und **A. H. Coote**, *Einwirkung von Ammoniak und Oxydationsmitteln auf Metalle.* Durch Einw. von ammoniakal. Wasserstoffsuperoxydlsg. auf

Metallstücke von ungefähr gleicher Oberfläche während 5 Min. wurden folgende Gewichtsverluste konstatiert: *Kadmium* 7%; *Kupfer* 1,4 u. 3,6%; *Eisen* wird nicht angegriffen; *Zink* 3,9%; *Kupfer-Nickel-Legierung* 0,1%. In einer mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzten Ammoniumnitratlsg. verlor *Kadmium* 18%, *Kupfer-Nickel* 1,0%. Die verstärkte Wrkg. der wasserstoffsuperoxydhaltigen Ammoniumnitratlsg. erklärt sich dadurch, dafs Nitrate gebildet werden, während bei der Einw. von NH_4NO_3-Lsg. ohne Zusatz auf Metalle Nitrite entstehen. Kaliumnitritlsg. gibt nach Zusatz von NH_3 und H_2O_2 keine Rk. mit α-Naphtylamin und Sulfanilsäure mehr. (Chem. News **92**. 38. 28/7.) BLOCH.

G. Antonow, *Über Verbindungen der Metallhalogensalze mit Hydroxylamin.* In Vervollständigung der vorhandenen Angaben über Verbb. des Hydroxylamins mit Salzen zweiwertiger Metalle hatte Vf. eine Reihe solcher Additionsverbb. mit Chloriden des Mg, Ca, Sr und Ba dargestellt. Sein Verf. bestand in Erwärmung auf dem Wasserbade eines Gemisches der Oxyde der betreffenden Metalle mit wss. Lsg. äquivalenter Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat. Heifs filtrierte Lsgg. dieser Gemische wurden dann mit wechselnden Mengen von A. versetzt und zur Kristallisation in Exsikkatoren stehen gelassen. Auf diese Weise wurden folgende Doppelsalze erhalten, in denen Vf. den Gehalt an Chlor und an Hydroxylamin, wie auch an dem betr. Metall bestimmt hatte: $MgCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ in deutlichen Kristallen; ebenso $2\,CaCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot 6\,H_2O$ in sehr kleinen Nadeln u. ohne Alkoholzusatz: $2\,CaCl_2 \cdot 5\,NH_2OH \cdot 4\,H_2O$ in nicht hygroskopischen Prismen. Gemische äquivalenter Mengen von CaO u. $NH_2OH \cdot HCl$ mit wechselnden Mengen von $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ lieferten: $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ in sehr kleinen Kristallen und $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot H_2O$ in grofsen Prismen. Aus den Mutterlaugen dieser letzten Verb. werden durch A. abgeschieden: $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ in grofsen, nicht hygroskopischen Kristallen, und $4\,CaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 20\,H_2O$ in langen Nadeln. Bei ungenügenden Mengen von CaO resultierte: $CaCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot HCl$. Ferner auf ähnliche Weise werden erhalten: $2\,SrCl_2 \cdot 5\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ und $2\,SrCl_2 \cdot 9\,NH_2OH \cdot 3\,HCl \cdot H_2O$, wie auch $BaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2\,H_2O$, dem CRISMER die Formel: $BaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ erteilt hatte.

Löslichkeitsbestst. ergaben, dafs bei 20° gesättigte wss. Lsgg. enthielten: ca. 1% des Salzes $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$, ca. 1% $CdCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$, 44,4% $MgCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ und 56,6% $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot H_2O$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 476—83. 17/8. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Albert Colson, *Veränderungen der basischen Funktion in den Chromsalzen.* Um die Unempfindlichkeit eines n. hergestellten Chrompentasulfats gegenüber Reagenzien zu erklären, hat Vf. angenommen, dafs das gefällte grüne Oxyd nach Verlust von einem H_2O der Zus. $O : Cr_2(OH)_4$ entspricht. Mit diesem Oxyd sollte eine verd. einbasische schwache S. ein Salz $O : Cr_2X_4$ und nicht Cr_2X_6 (X = S.) geben. Mit verd. k. Eg. erhält man eine violette Lsg. eines scheinbar n. Acetats, welches aber in Wirklichkeit $^1/_3$ der S. in freiem Zustand enthält. Beweis dafür sind Analysen des isolierten Salzes, Best. der Neutralisationswärme u. kryoskopische Messungen. In diesem *Chromacetat* wird Cr nicht sofort durch Kalium ersetzt. Bei 0° bleibt die Lsg. mehrere Tage klar, bei 20° Stunden, bei 60° Minuten. Zusatz von Natriumacetat verkürzt diese Zeiten. Diese Rk. ist ein neues Beispiel von Rkk. mit veränderlichen Geschwindigkeiten (S. 103 u. 535). Es scheint übrigens der Widerstand gegenüber Alkali noch durch einen Zustandswechsel bei der Fällung des Cr bedingt zu sein, der einen besonderen Energieaufwand erfordert. Es sprechen dafür das Aussehen verschieden gewonnener Oxyde u. Rkk. Langsame Umwandlungen des grünen Chromoxyds sind häufig. Fast immer erhitzt sich das gefällte Prod. und wird in S. weniger l. Die Umwandlung tritt auch bei gel. Salzen in

der Kälte ein. Im besonderen hat sie Vf. beim grünen n. Sulfat beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 331—33. 3/7.) MEUSSER.

F. Osmond u. Ch. Frémont, *Mechanische Eigenschaften des Eisens in isolierten Kristallen.* Es war den Vff. möglich, aus Stahlstücken, welche sehr lange an einem Ofen benutzt waren und frei von C geworden waren, Barren herauszuschneiden, die kristallographisch nach den Flächen oder den Lamellen von NEUMANN orientiert waren u. für die folgenden Verss. genügende Dimensionen hatten: Zugfestigkeit, Zusammendrückbarkeit, Härte, gemessen nach der Methode von BRINELL, und Biegefestigkeit. Die Verss. zeigen, dafs die mechanischen Eigenschaften des Fe in Kristallen Funktionen der kristallographischen Orientierung mit Berücksichtigung der Beanspruchungsrichtung sind. Die beträchtliche Brechbarkeit längs der Kristallflächen ist mit grofser Dehnbarkeit längs den anderen Richtungen verknüpft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 361—63. 7/8.) MEUSSER.

A. Schmauss, *Elektrische Herstellung von kolloidalem Eisen.* Einige Tage haltbare „Fe"-Lsgg. lassen sich nur bei bestimmter Stromstärke u. besonderen Kathoden erhalten. Lange haltbar sind die in einer Gelatinelsg. erzeugten Fe-Lsgg., bei deren Herst. die Gelatine als Schutzkolloid wirkt. Bei Luftzutritt erhält man die bekannte, gut haltbare gelbrote Lsg., bei gehindertem Luftzutritt eine intensiv grüne, die sich leicht entmischt. Die rotgelbe Gelatinelsg. setzt das „Fe"$[Fe(OH)_3]$ an der Anode ab, während es in rein wss. Lsgg. zur Kathode wandert; aus der grünen Lsg. geht das „Fe" zur Kathode auch bei Ggw. von Gelatine. Bei Luftzutritt wird eine grüne Lsg. gelbrot; die Absorption rückt dabei, d. h. bei der Vergröfserung des Moleküls, zu gröfseren Wellenlängen. $[Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3]$. Da die beiden Oxyde in Gelatinelsg. verschiedene Polarität zeigen, geht die Ladung bei der Oxydation durch Null hindurch u. ist dabei — im „isoelektrischen Punkt" — besonders leicht auszufällen, besonders da die Gelatine nur das gleichgeladene Kolloid, das $Fe(OH)_3$, schützt. Erzeugt man in einer Lsg. von $Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_2$ durch weiteres Zerstäuben, also entgegengesetzt geladene Kolloide, so fallen beide trotz der Ggw. der Gelatine aus. (Physikalische Ztschr. **6**. 506—7. 15/8. [23/6.] Physik. Inst. Univ. München.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Dumanski, *Über das kolloidale Eisenhydroxyd. III. Einflufs verschiedener Salze auf die Koagulation.* (Vgl. C. **1905**. I. 68. 1551.) Wss. Lsgg. des KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2$, Na_2CO_3, $MgSO_4$ und NH_4Cl, die das kolloidale Eisenhydroxyd koagulieren, zeigen beim Vermischen mit dessen wss. Lsgg. eine verhältnismäfsige Zunahme ihres elektrischen Leitvermögens; dagegen Lsgg. des $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$, $Al(NO_3)_3$ und $FeCl_3$, die keine Koagulation hervorrufen, eine relative Abnahme ihres Leitvermögens. Hieraus glaubt Vf. zu schliefsen, dafs nur diejenigen Salze eine Koagulation des Kolloids hervorrufen können, welche in demselben weniger als in reinem W. l. sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 502—7. 17/8. Kiew.) V. ZAWIDZKI.

P. Lambert, *Absorptionsspektrum von Mangansalzen.* Vf. will untersuchen, ob nicht durch Feststellung der Absorptionsspektren eine ähnliche Einteilung in Gruppen bei den Metallen möglich ist, wie bei den seltenen Erden. Zu diesem Zwecke hat er Salze des Mn zuerst studiert und eine sorgfältige Reinigung derselben nach der Methode von BEILSTEIN vorgenommen. Das reine Dioxyd hat er durch Auflösung in HCl in das Chlorür übergeführt und ein Spektrum mit etwa folgenden Banden erhalten. I. Zwischen λ 557,50—513,0. II. 442,50—420. III. a) 412,25—410,25. b) 408—405,25. c) 403,25—402,0. d) 401,00—400,0. e) λ 397,75—396,25. f) 395,75 bis 394,50. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 357—58. 7/8.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids. I.* Ein Zwischenprod. zwischen Zinntetrachlorid u. Zinnsäure erhält man durch Ausäthern einer wss., frisch unter Eiskühlung bereiteten, 50%igen Lsg. von Zinnchlorid. Beim Eindunsten der äth. Lsg. hinterbleibt eine kristallinische, weiſse M., die durch Lösen in Ä. und Überschichten mit PAe. gereinigt wird; farblose, kompakte, durchsichtige, zerfliefsliche Kristalle von der Zus. $SnCl_3OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$. Ältere Zinnchloridlsgg. an Stelle von frisch bereiteten geben geringere Ausbeuten. Die Verb. ist klar l. in W., ll. in Ä., fast unl. in Lg. Sie schm. bei ca. 160°, beginnt sich aber schon vorher zu zers. Beim trocknen Erhitzen entweicht Ä.; beim Lösen in wenig W. scheidet sich eine Ätherschicht ab. Aus Zinntetrabromid entsteht analog die *Verb.* $SnBr_3OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$, kompakte, durchsichtige, farblose Kristalle, an der Luft zerfliefslich, klar l. in W., A., Ä. und Eg., unl. in Lg., Bzl., CS_2; F. ca. 110° unter Zers. — Die Alkoholyse der Zinnhalogenide verläuft dem ersten Stadium der Hydrolyse parallel. Aus Zinntetrabromid und A. entsteht die schon von G. Fischer (Monatshefte f. Chemie 5. 427), sowie von Werner u. Pfeiffer (Z. f. anorg. Ch. 17. 82) dargestellte *Verbindung* $SnBr_3OC_2H_5 + C_2H_5OH$, farblose, glänzende Blättchen aus h. absol. A., l. in Ä., unl. in W., welches Zinnhydroxyd abscheidet. F. gegen 160° unter Zers.

Auf Grund der Koordinationslehre gibt Vf. für diese Rkk. folgende Erklärung: Aus $SnCl_4$ oder $SnBr_4$ bilden sich mit Körpern wie Wasser, Alkoholen, Äthern, Pyridin, Alkylsulfiden, Salzsäure etc. durch mehr oder minder vollständige Ausfüllung der freien Koordinationsstellen des Zinnatoms zunächst reine Anlagerungsverbb. vom Typus $\left[Sn^{Cl_4}_{\alpha_x}\right]$, bezw. $\left[Sn^{Br_4}_{\alpha_x}\right]$. Von diesen Verbb. sind die, welche keine HCl oder HBr abspalten können, stabil, z. B.:

$$Sn^{Cl_4}_{OR_2},\quad Sn^{Cl_4}_{(SR_2)_2},\quad Sn^{Br_4}_{(SR_2)_2},\quad Sn^{Cl_4}_{(NC_5H_5)_2}\ \text{etc.};$$

die Additionsprodd. mit W. u. A. zers. sich dagegen nach folgenden Gleichungen:

$$Sn^{Cl_4}_{(OH_2)_x} \longrightarrow Sn\,{}^{Cl_3}_{OH}{}_{(OH_2)_{x-1}}\ ;\quad Sn^{Br_4}_{(OH_2)_x} \longrightarrow Sn\,{}^{Br_3}_{OH}{}_{(OH_2)_{x-1}}$$

$$SnCl_4 \longrightarrow Sn^{Cl_4}_{\left(O<^{H}_{C_2H_5}\right)_2} \longrightarrow Sn\,{}^{Cl_3}_{OC_2H_5}{}_{O<^{H}_{C_2H_5}}\ .$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2466—70. 26/6. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) Bloch.

Organische Chemie.

Joh. Möller, *Über elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie.* Überblick über Anwendbarkeit u. Umfang elektrochemischer Rkk. bei organischen Verbb., geordnet nach 1. Rkk. der entladenen Ionen untereinander. — 2. Elektrochemischen Oxydationsvorgängen. — 3. Elektrochemischen Reduktionsvorgängen. — 4. Elektrochemischen Substitutionsvorgängen. — 5. Elektrochemischen Kondensationsvorgängen. — 6. Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung. — 7. Pyrogenen Rkk. mit Hilfe des galvanischen Stromes. Von technischem Interesse sind die Jodoformdarst., elektrolytische Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon u. Oxyanthrachinonen, elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbb. und anderes. (Elektrochem. Ztschr. 11. 227—34. Febr. 249—53. März; 12. 6—11. 24—27. 51—57. April bis Juni.) Bloch.

G. Chonin, *Über ein neues Heptan (2-Methyl-4-methylpentan).* (Vorläufige Mitteilung.) Als Ausgangsmaterial diente das von PAWLOW (LIEBIGS Ann. **173**. 192) aus Isovalerylchlorid und Zinkmethyl nach BUTLEROW dargestellte *Dimethylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2OH$. Vf. erhielt es nach MASSONS Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 483; C. **1901**. I. 725) aus Isovaleriansäureäthylester u. Magnesiumjodmethyl. Ausbeute 80 % der Theorie. Kp_{749}. 133°; D^0_0. 0,8326; D^{20}_0. 0,8158; $n_D^{20} = 1,4172$. Sättigt man diesen A. mit HJ, so entsteht das entsprechende *Jodid*, $C_7H_{15}J$, vom Kp_{756}. 140—142° in einer Ausbeute von 95,6 % der Theorie. Diese Verb. kann beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,9) in Einschmelzröhren auf 220—230° im Verlauf von 7 Stunden in das *2-Methyl-4-methylpentan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, übergeführt werden; Kp_{764}. 83—84°; D^0_0. 0,6971; D^{20}_0. 0,6805; $n_D^{20} = 1,3825$. Aus 146 g Jodid erhält man 61 g KW-stoff. Er hat ungefähr denselben Kp. wie das Cyklohexan der Naphta und ist hier wahrscheinlich ein Begleiter desselben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 521—23. 14/8. [29/3.] Tomsk. Chem. Lab. d. Technol. Inst.) LUTZ.

Maurice François, *Über die Jodmerkurate der Amine.* Die Jodmerkurate sind Doppelsalze aus einem Metalljodid oder einem Jodhydrat einer organischen Base (B.) und dem Merkurijodid, $(MeJ)_n \cdot (HgJ_2)_m$ oder $(B \cdot HJ)_n \cdot (HgJ_2)_m$, und interessieren den Pharmazeuten, weil sie sich auch bei der Einw. des VALSERschen Reagens auf Alkaloidsalze bilden. Vf. hat 3 Jodmerkurate des Monomethylamins, 4 des Pyridins u. Anilinjodmerkurate dargestellt (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1069; **140**. 861. 1697; Thèse doctorat ès sciences Paris 1901; C. **1905**. I. 1260; II. 392) und gibt folgende Zusammenfassung ihrer Eigenschaften:

Jedem Amin entsprechen mehrere Jodmerkurate, daneben existieren auch Chlorjodmerkurate mit dem Chlorhydrat der Base im Molekül. Sie bilden sich nur in konz. Lsgg., ausgenommen bei dem Pyridin, das sich hierin den Alkaloiden nähert, und sind nur beständig bei Ggw. eines Überschusses des Jodhydrats der Base. Am sichersten gelingt ihre Darst., wenn man bei Ggw. von sehr wenig W. das Jodhydrat der Base auf das feste Merkurijodid wirken läfst. Sie kristallisieren sehr leicht, lösen sich in den Mutterlaugen bei einer Temperaturerhöhung um 30—50° und bilden beim Abkühlen wieder grofse Kristalle, die Jodmerkurate von gelber, die Chlorjodmerkurate von weifser Farbe. In absol. A., Ä. und Eg. sind sie unzers. l., W. zerlegt sie in unl. HgJ_2 und l. Aminjod- oder -chlorhydrat. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 97—99. 1/8. [5/7.*].) LEIMBACH.

Emil Mannheim, *Über tetraalkylierte Arsoniumbasen.* (Erste Abhandlung.) PARTHEIL hat in Gemeinschaft mit AMORT und GRONOVER (Arch. der Pharm. **237**. 121; C. **99**. I. 888) durch Einw. von Alkyljodiden auf Arsenquecksilber die sogenannten *Hexaalkyldiarsoniumverbb.* erhalten und näher untersucht. Vf. hat zunächst die schon bekannten *Tetraalkylarsoniumverbb.* und von diesen ausgehend zahlreiche Doppelsalze derselben dargestellt und dann die genau nach PARTHEILS Vorschrift erhaltenen Verbb. mit denselben verglichen. Er ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, dafs auch bei der Einw. von Arsenquecksilber auf Jodalkyle nicht hexaalkylierte Diarsonium-, sondern tetraalkylierte Arsoniumdoppelsalze entstehen. Die vermeintlichen *Hexaalkyldiarsoniumverbb.* sind also aus der Literatur zu streichen.

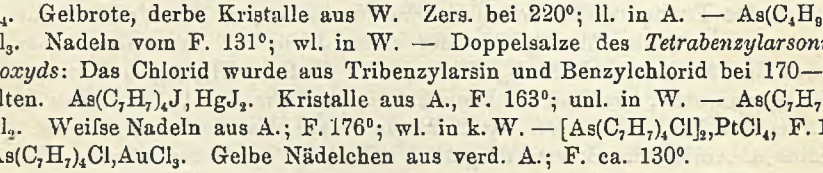
Doppelsalze des *Tetramethylarsoniumhydroxyds*: $As(CH_3)_4J, HgJ_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 184°; wl. in k. A. — $As(CH_3)_4Cl, HgCl_2$. Weifse Nadeln aus A.; F. 175 bis 176°; ll. in h. W. — $[As(CH_3)_4Cl]_2PtCl_4$. Derbe, gelbe Kristalle aus A. Bei 250—260° Zers.; zll. in h. W. — $As(CH_3)_4Cl, AuCl_3$. Nadeln aus sehr verd. A.; F. über 233°; ll. in A. — Doppelsalze des *Tetraäthylarsoniumhydroxyds*: $As(C_2H_5)_4J$,

HgJ_2. Gelbe Nadeln aus A.; F. 112°; unl. in W., wl. in k. A. — $As(C_2H_5)_4Cl$, $HgCl_2$. Weifse Nadeln aus A.; F. 139°; wl. in k. W. — $[As(C_2H_5)_4Cl]_2PtCl_4$. Derbe Kristalle aus W., F. 224° u. Zers. — $As(C_2H_5)_4Cl,AuCl_3$. Gelbe Nadeln; sll. in A.; F. 171°. — Doppelsalze des *Tetra-n-propylarsoniumhydroxyds*: $As(C_3H_7)_4J,HgJ_2$. Spitze Nadeln aus A.; F. 120°; wl. in k. A.; unl. in W. — $As(C_3H_7)_4Cl,HgCl_2$. Weifse Nadeln aus A.; wl. in k. W.; F. 169°. — $[As(C_3H_7)_4Cl]_2PtCl_4$. Gelbrote Kristalle aus W., F. 189°. — $As(C_3H_7)_4Cl,AuCl_3$. Nädelchen aus sehr verd. A. + HCl; ll. in h. A.; F. 127°. — Doppelsalze des *Tetraisopropylarsoniumhydroxyds*: *Tetraisopropylarsoniumjodid*, $As(C_3H_7)_4J$. Aus Arsen und Isopropyljodid (30 Stdn. bei 180°), Nadeln aus W.; ll. in A. Kein bestimmter F. — $As(C_3H_7)_4J,HgJ_2$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 114°; uul. in W. — $As(C_3H_7)_4Cl,HgCl_2$. Nadeln aus A.; F. 171°, wl. in k. W. — $[As(C_3H_7)_4Cl]_2PtCl_4$. Kristalle aus W.; Zers. bei 211°; wl. in k. W. und k. A. — $As(C_3H_7)_4Cl,AuCl_3$. Feine Nadeln; sll. in h. A.; F. 186 bis 188°. — Doppelsalze des *Tetra-n-butylarsoniumhydroxyds*: *Tetra-n-butylarsoniumjodid*, $As(C_4H_9)_4J$. Nadeln aus Wasser ohne bestimmten F.; ll. in W. und A. — $As(C_4H_9)_4J,HgJ_2$. Gelbe Nadeln aus A., unl. in W., F. 109°. — $[As(C_4H_9)_4Cl]_2$, $PtCl_4$. Gelbrote, derbe Kristalle aus W. Zers. bei 220°; ll. in A. — $As(C_4H_9)_4Cl$, $AuCl_3$. Nadeln vom F. 131°; wl. in W. — Doppelsalze des *Tetrabenzylarsoniumhydroxyds*: Das Chlorid wurde aus Tribenzylarsin und Benzylchlorid bei 170—175° erhalten. $As(C_7H_7)_4J,HgJ_2$. Kristalle aus A., F. 163°; unl. in W. — $As(C_7H_7)_4Cl$, $HgCl_2$. Weifse Nadeln aus A.; F. 176°; wl. in k. W. — $[As(C_7H_7)_4Cl]_2,PtCl_4$, F. 198°. — $As(C_7H_7)_4Cl,AuCl_3$. Gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. ca. 130°.

Mit diesen Salzen völlig identisch waren diejenigen, die unter Benutzung der aus Arsenquecksilber und Jodalkylen erhaltenen Verbb. dargestellt wurden. (LIEBIGS Ann. **341**. 182—233. 19/7. [7/5.] Bonn. Univ.) POSNER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Zur Charakteristik der Keton- und Aldehydreaktionen.* Vf. untersucht in Gemeinschaft mit **E. Eltschaninow**, **E. Kestner** und **Th. Dolgopolow**. Die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener aliphatischer, aromatischer und cyklischer gesättigter Ketone und Aldehyde gegen Phenylhydrazin u. $KHSO_3$ wird gemessen. Das Resultat ist schon früher (C. **1905**. I. 869) mitgeteilt worden. (LIEBIGS Ann. **341**. 150—71. 19/7. [22/3.] Odessa. Univ.) POSNER.

C. Ulpiani, *Über die Konstitution der Fulminursäuren.* Die vom Vf. und BERNARDINI (vgl. S. 759 und Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 331; C. **1904**. II. 1536) beschriebene *Verb.* $(CNOH)_n$ erwies sich nach ihrer Bildungsweise wie nach ihrem Verhalten als das *Dinitrosoperoxyd* des *Succinamids* (Formel I.). Mit sd., konz. NH_3 liefert letzteres beim Erkalten die *Fulminursäure* von LIEBIG (LIEBIGS Ann. **95**. 282; **97**. 53; **101**. 214) $C_3H_3O_3N_3$ (Formel III.) und das *β-Isofulminuramid*, $C_3H_4N_4O_2$, während sekundär durch Hydrolyse des letzteren noch die *β-Isofulminursäure* von SCHOLVIEN (J. f. pr. Chem. [2] **32**. 474) $C_3H_3O_3N_3$ (Formel IV.) erhalten werden kann. Die Bildungsweise dieser Körper ist vielleicht so zu erklären, dafs die Dinitrosoverb. (I.) unter Abspaltung von Cyan oder CNOH in die unbeständige Verb. II. übergeht, die dann mit NH_3, bezw. unter intramolekularer Umlagerung die Verbb. III. und IV. bildet, entsprechend dem Schema:



Wenn auch eine Bestätigung dieser Formeln erst von weiteren Unterss. zu erwarten ist, so geht jedenfalls schon aus den bisher gefundenen Tatsachen hervor, dafs die von EHRENBERG (J. f. pr. Chem. [2] **32.** 105) angenommenen Konstitutionsformeln nicht aufrecht gehalten werden können.

Experimenteller Teil. *β-Isofulminuramid*, $C_3H_4N_4O_2$. B. bei vorsichtigem Erhitzen von 20 g *Dinitrosoperoxyd* des *Succinamids* mit etwa 100 ccm NH_3 zum Kochen und darauffolgendem Filtrieren. Aus sd. W. unter Tierkohlenzusatz glänzende, prismatische Kristalle, $C_3H_4O_2N_4$, F. 175°, von neutraler Rk., wl. in W., unl. in organischen Solvenzien, sehr beständig gegen Mineralsäuren; liefert beim Kochen mit Alkalien NH_3 u. mit Baryt (s. u.) *β-Isofulminursäure.* In letzterer Beziehung entspricht sie der isomeren, von EHRENBERG (J. f. pr. Chem. [2] **30.** 52) beschriebenen *Verb.* $C_3H_4O_2N_4$, F. über 315°, die mit sd. W. (vgl. auch NEF, LIEBIGs Ann. **280.** 327) die Isofulminursäure bildet. — Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich aus den Mutterlaugen des β-Isofulminuramids noch das NH_4-Salz der LIEBIGschen *Fulminursäure* aus, das, über das Cuproammoniumsalz gereinigt, analysiert u. noch in das Ba- u. Ag-Salz übergeführt wurde; aus dem letztgenannten Salz wurde die freie S. abgeschieden. — *β-Isofulminursäure.* Aus den Mutterlaugen der Fulminursäure wurde noch durch Verdünnen mit W., Kochen mit Barytw. und Einleiten von CO_2 aus dem Filtrat das Ba-Salz der *β-Isofulminursäure*, dünne Blättchen, abgeschieden, das auch aus dem β-Isofulminuramid direkt mittels $Ba(OH)_2$ gewonnen wurde. Durch Umwandlung in das Hg-Salz und Zers. mit H_2S wurde die *β-Isofulminursäure* von SCHOLVIEN, $C_3H_3O_3N_3$, F. 195—196°, erhalten. (Gaz. chim. ital. **35.** II. 7—18. 4/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Ivar Bang, *Über die Darstellung der Taurocholsäure.* Vf. teilt folgende einfache Methode zur *Darst. reiner Taurocholsäure* mit, die, wie auch HAMMARSTEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **43.** 127; C. **1904.** II. 1661) betont, bisher schwierig war. Das Verf. beruht darauf, dafs Taurocholsäure im Gegensatz zu Glykocholsäure Eiweifs fällt. Man verd. Serum unter Zusatz von etwas HCl aufs 4—5fache, fügt eine dem ursprünglichen Serum gleiche Menge Rindergalle hinzu und säuert an. Es entsteht ein voluminöser Nd., der durch Dekantieren und Auswaschen von der Glykocholsäure befreit wird; dann wird er mit HCl von 2% (oder auch Alkali) zerlegt, das Filtrat mit NaCl gesättigt, von ausfallenden Eiweifsspuren abfiltriert und mit Ä. geschüttelt. Nach kurzer Zeit kristallisiert Taurocholsäure aus, die weiter nach HAMMARSTENs Angaben zu reinigen ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 148—49. August. Lund.) NEUBERG.

Leo Pollak, *Über die Oxydationsprodukte des Glycylglycins.* Beim Abbau von Proteïnstoffen durch Permanganatoxydation (vgl. v. FÜRTH, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6.** 296; C. **1905.** I. 1030) treten Verbb. auf, Kyroprotsäuren, die bei der Hydrolyse u. a. reichlich NH_3 und Oxalsäure ergeben. Vf. hat das einfachste Dipeptid der gleichen Behandlung unterworfen. 26 g Glycylglycin, gel. in 200 ccm W. wurde mit 72 g Ca-Permanganat (4 Mol.), gel. in 100 ccm W. unter Eiskühlung langsam versetzt; dabei entweicht HCN. Nach 24 Stdn. wird vom Manganschlamm filtriert, es resultiert eine schwach gelbliche Fl., die beim Kochen mit konz. HCl und $Ba(OH)_2$ Oxalsäure, im letzten Falle auch NH_3 abspaltet. Die alkal. reagierende Lsg. wird mit CO_2 gesättigt und in vacuo eingeengt; beim Stehen fällt ein feinkörniger Nd. aus, der aus dem Filtrat durch Zusatz von A. noch reichlicher erhalten wird. Die Ndd. werden mit verd. HCl versetzt u. durch Einleiten von NH_3 in einer Ausbeute von 2,50 g wieder abgeschieden. $C_4H_3NO_5Ca + 4H_2O$, Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, wl. in h. W., unl. in organ. Solvenzien. Die Verb. gibt die Biuretrk. mit rotviolettem Ton. Beim Erhitzen mit MgO entsteht kein NH_3, wohl

aber mit $Ba(OH)_2$ neben Oxalsäure, die auch durch starke HCl abgespalten wird. Analyse und Best. der abspaltbaren Oxalsäure zeigen, dafs hier das Kalksalz der *Oxalylaminoessigsäure*, $COOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, vorliegt. Weder die Spaltung mit SS., noch mit Alkalien ergibt Glykokoll, wohl aber tritt Essigsäure auf; d. h. die Spaltung erfolgt im Sinne $COOH—CO—NH \vdots CH_2COOH$ unter intermediärer B. von Oxaminsäure.

Die Mutterlauge vom Oxalylaminoessigsäure wird zum Sirup eingedampft, Harnstoff läfst sich durch A.-Ä. nicht ausziehen. Durch Fällung mit $Hg(NO_3)_2$, Zerlegung mit H_2S und Fällung mit Cu-Acetat wird das sehr hygroskopische Salz C_3NHO_5Ca (?) erhalten, vielleicht das Cu-Salz der S. $COOH \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. Einmal kristallisierte die aus dem Hg-Nd. frei gemachte S. in kleinen Prismen, die saure Rk. und die Biuretprobe zeigten.

Bemerkenswert ist, dafs die Oxydation des „abiureten" Glycylglycins zu biuretgebenden Körpern führt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 16—20. August. Strafsburg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Franz v. Hemmelmayr, *Über die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff und Thioharnstoff.* Diese Rk. liefert nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen stets das gleiche Prod., und zwar den von KUTSCHIG (Monatshefte f. Chemie **9**. 406; C. **88**. 1094) angegebenen Körper, der aber nicht die *Verbindung* $C_2H_8O_2N_3S_2P$ (= $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot PH \cdot SNH_4$), sondern — die Identität wurde durch Kristallmessung festgestellt — das *NH_4-Salz der Thiobiuretphosphorsäure* (Formel I.) ist. Diese Verb. ist, entgegen den Angaben KUTSCHIGs, in W. schwerer l. als das mit entstandene Ammoniumphosphat, sie zers. sich beim Kochen mit HCl

$$\text{I.}\quad \underbrace{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot P}\!\!<\!\!\begin{matrix} S \\ S \cdot NH_2 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \underbrace{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot P}(SH)_2 \cdot OH$$

in H_2S, H_3PO_4, NH_4Cl und Biuret und ist daher kein substituiertes *Dithiobiuret*, welches mit HCl keinen H_2S entwickelt. Die S. selbst ist dreibasisch, reagiert stark sauer, ihre tertiären Salze leiten sich unter Aufnahme eines Moleküls W. von der Säure II. ab. — Auf *Thioharnstoff* wirkt P_2S_5 bei 120° wenig verändernd; es entstehen wenige Kristalle vom F. 118°, etwas Ammoniumphosphat und geringe Mengen S-haltiger Substanzen, bei 160° hauptsächlich Rhodanammonium u. Ammoniumphosphat. — *Thiobiuretphosphorsäure*, $C_2H_4O_2N_3S_2P + 2H_2O$, aus dem tertiären Ba-Salz und $^2/_{10}$-n. H_2SO_4; Kristalle, zers. sich bei 78—86°, verlieren im Vakuum Kristallwasser und werden weifs uud undurchsichtig; sll. in W., ll. in A. — Primäres Ammoniumsalz, $C_2H_7O_2N_4S_2P$ (I.), monokline, tafelförmige Kristalle (nach STUCHLIK), zers. sich bei 252°, beim Lösen in W. tritt Geruch nach H_2S auf; gibt mit Magnesiamischung keinen Nd.; sekundäres und tertiäres NH_4-Salz gehen schon an der Luft in das primäre über. — Tertiäres Ba-Salz, $C_4H_6O_6N_6S_4P_2Ba_3$; aus dem primären NH_4-Salz u. überschüss. Barytwasser oder aus dem warmen NH_4-Salz, NH_3 u. $BaCl_2$; glänzende, blättrige, alkal. reagierende, wasserhaltige Kristalle, ll. in HCl; in der Lsg. in HCl findet durch starke HNO_3 und Br-Wasser Oxydation statt. Das primäre Ba-Salz ist l. in W. (Monatshefte f. Chemie **26**. 765—82. 24/7. [6/4.*] Graz. Chem. Lab. der Landesoberrealschule.) BLOCH.

N. Kishner und **W. Amosow**, *Über das Cyklobutyldiäthylcarbinol und seine Derivate.* (Vgl. S. 761.) Die Verb. wird nach MASSONs Methode (C. r. d. l'Acad. sciences **132**. 483; C. **1901**. I. 725) aus Tetramethylencarbonsäureester u. Magnesiumjodäthyl dargestellt. Aus 24 g Ester erhält man 22 g *Cyklobutyldiäthylcarbinol*, $C_4H_7C(OH)(C_2H_5)_2$, vom Kp_{759}. 188—189°; D^0_4. 0,9176; D^{20}_4. 0,9010; n_D^{20} = 1,4554. — Destilliert man diese Verb. mit kristallinischer Oxalsäure nach ZELIKOWs Verf.,

so entsteht ein ungesättigter *KW-stoff*, $C_4H_6{=}C(C_2H_5)_2$, von Menthengeruch; D^{20}_0. 0,8092; n_D^{20} = 1,4510. — Mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, geht dieser KW-stoff in das *Cyklobutyldiäthylmethan*, $C_4H_7 \cdot CH(C_2H_5)_2$, über; Kp_{775}. 151—152°; D^{19}_0. 0,7946; n_D^{19} = 1,4334. Brom wirkt auf diese Verb. nicht ein, wohl aber HNO_3 (D. 1,52), entsprechend dem Vorhandensein einer Gruppe $>CH$. Jodwasserstoffsäure (D. 1,9) wirkt bei 200—227° auf das Carbinol leicht ein. Es ist nach der Reinigung mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch und Dest. über Na leicht der *KW-stoff* C_9H_{18} zu gewinnen; Kp_{767}. 148—149°; D^{20}_0. 0,7851; n_D^{20} = 1,4298. Die Verb. reagiert intensiv mit HNO_3 von der D. 1,52 u. mit Brom und $AlBr_3$. Dabei entsteht wahrscheinlich, wie bei der entsprechenden Rk. des Cyklobutyldimethylcarbinols, eine Cyklopentanverb. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 517—20. 14/8. [12/3.] Tomsk. Chem. Lab. d. Technol. Inst.) LUTZ.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. IX. Über die Nitrierung des o-Xylols und die Produkte derselben.* Vf. hat bereits früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 254; C. **99**. I. 1237) das Verhalten der Methylbenzole zu verdünnter HNO_3 studiert und dabei die Nitrierung des m- und p-Xylols beschrieben. Die nachfolgende Arbeit soll diese Angaben durch das o-Xylol ergänzen. In offenen Gefäfsen wird diese Verb. durch HNO_3 von der D. 1,075 langsam angegriffen, schneller durch HNO_3 der D. 1,10. Das p-Xylol wird unter denselben Verhältnissen leichter, das m-Xylol schwerer angegriffen. Das hierauf beruhende Verf. von FITTIG und VELGUTH (LIEBIGs Ann. **148**. 10) zur Reinigung von m-Xylol ist dahin zu modifizieren, dafs man mit HNO_3 der D. 1,075 unter beständigem Rühren kocht u. die Konzentration durch Hinzufügen von S. möglichst konstant erhält; das m-Xylol mufs nach der Rk. durch wss. KOH von den Nitroverbb. befreit werden.

Das o-Xylol kann auch leicht u. schnell durch Erhitzen mit HNO_3 der D. 1,075 in zugeschm. Röhren auf 110° nitriert werden. Es entsteht das *o-Tolylnitromethan*, $C_6H_4{<}^{CH_3\,(1)}_{CH_2NO_2\,(2)}$, vom F. 12—14°; Kp_{23}. 145—146° unter geringer Zers.; D^{18}_0. 1,1423; n_D^{18} = 1,5439. Die gelbliche Fl. wird beim Stehen rot. Die entsprechende Isonitroverb. hat den F. 61—65°. GOLDBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2818; C. **1900**. II. 1110) hat diese Verb. aus Nitro-o-xylalphtalid, W. WISLICENUS und WREN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 503; C. **1905**. I. 728) aus der Natriumverb. des o-Tolylisonitroacetonitrils dargestellt. Die abweichenden Angaben dieser Autoren erklärt der Vf. durch Unreinheit ihres Präparats. — Beim Stehen scheidet das o-Tolylnitromethan, wie das schon früher an anderen phenylierten Nitromethanen gezeigt wurde, einen festen, stickstoffreicheren Körper vom F. 238—242° aus, der weder in W., noch in wss. Na_2CO_3 oder NaOH l. ist. — Erhitzen auf höhere Temperatur (100—150°) verändert die Nitroverb. vollkommen. — Das Kaliumsalz, $C_8H_8KNO_2$, bildet glänzende Schuppen; die wss. Lsg. desselben gibt mit $CuSO_4$ einen in Ä. und Bzl. ll. Nd., mit $AgNO_3$ einen gelben, in Bzl. mit roter Farbe l. Nd., mit $HgNO_3$ und $SnCl_4$ weifse Ndd. — Brom wirkt leicht auf die Nitroverb., konz. HNO_3 (D. 1,5) liefert Kernsubstitution. — Sn + HCl reduzieren das o-Tolylnitromethan mit guter Ausbeute zum *Amin*, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$, vom F. <0, Kp_{745}. 205,5—206°; D^0_0. 0,9921; D^{18}_0. 0,9776; D^{19}_0. 0,9768; n_D^{19} = 1,5436. Das Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln oder Blättchen vom F. 219—220°; das Chloroplatinat in goldgelben Blättchen vom F. 220—223° (Zers.); das Bromhydrat hat den F. 209°; das in W. ll. Sulfat, F. 176—179°; das Nitrat, F. 130°; das Oxalat, F. 94—95°; das in A. l. Pikrat, F. 214—215,5° und das in h. W. ll. Chloraurat, F. 180°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 530—37. 14/8. [6/4.] Kiew. Lab. des Polytechn. Inst.) LUTZ.

M. Konowalow und **Ch. Gurewitsch**, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. X. Nitrierung in essigsaurer Lösung.* Diese Art der Nitrierung ist bisher nur in einigen Fällen verwendet worden, von BIEDERMANN und LEDOUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 37) beim Mesitylen, von ANSCHÜTZ u. ROMIG (LIEBIGS Ann. **233**. 237) beim Diphenyläthan, von DIMROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 219; C. **1901**. I. 577) beim Anthracen. Da die Ergebnisse von Verss. des Vfs. am Mesitylen sich nicht ganz mit denen der obigen Autoren deckten, so unternahm er eine systematische Unters. an einer Reihe von aromatischen KW-stoffen: am Toluol, m-Xylol, o-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Tertiärbutylbenzol. Zu den Verss. diente Eg. u. HNO_3 der D. 1,495. Gekocht wurde $1^1/_2$—2 Stdn. Die primären und sekundären Nitroprodd. wurden durch alkoh.-wss. KOH von den tertiären getrennt. Die in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen:

1. Bei der Einw. von HNO_3 + Eg. auf aromatische KW-stoffe gelten dieselben Regelmäfsigkeiten, welche vom Vf. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 389 u. 472; C. **93**. II. 472 u. 1083) für wss. HNO_3 entdeckt wurden. Am schwierigsten reagiert Tertiärbutylbenzol; dann folgen o- und p-Xylol, Pseudocumol, Äthylbenzol u. das am schnellsten reagierende Diäthylbenzol. — 2. Eg. schwächt, gleich dem W., die Einw. der HNO_3 auf den aromatischen Kern und wendet sie den Seitenketten zu, besonders beim Erhitzen. Wie am m-Xylol und Mesitylen besonders deutlich gezeigt wird, nimmt die Ausbeute an nicht im Kern substituierten Nitroverbb. mit der Verdünnung des HNO_3 durch Eg. zu. — 3. Die Seitenkette wird nicht nur nitriert, sondern auch oxydiert, besonders bei zu energischer Einw. der HNO_3. — 4. Bei richtiger Wahl der Verdünnung der HNO_3 durch Eg. kann man gute Ausbeuten an Nitroverbb., welche in der Seitenkette substituiert sind, erzielen. Zuweilen ist diese Methode der Einw. von wss. HNO_3 vorzuziehen. — 5. Bei Verwendung von mäfsig mit Eg. verd. HNO_3 kann man bequem kernsubstituierte Mononitroverbb. erhalten, falls konz. HNO_3 zu energisch einwirkt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 537—41. 14/8. [9/5.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.) LUTZ.

G. Gustavson, *Über die bei der Synthese der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchloridfermente enthaltenden Verbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 940—41; C. **1905**. I. 1379.) Nachzutragen ist folgendes: Die bei der Darst. der gelben Verb. $Al_2Cl_6[C_6H_3(C_3H_7)_3]_2HCl$ als Zwischenprod. auftretende *Monobenzolverb. des Triisopropylferments*, $Al_2Cl_6[C_6H_3(C_3H_7)_3]C_6H_6$, entsteht durch Anftropfen einer Mischung von 2 Tln. Bzl. u. 3 Tln. Isopropylchlorid auf Al_2Cl_6. Das fl. Rk.-Prod. giefst man von Zeit zu Zeit ab, damit das Gemisch immer auf freies Al_2Cl_6 trifft. Die Monobenzolverb. addiert beim Schütteln mit Bzl. 5 Mol. desselben. Mit PAe. bildet sich unter Benzolabspaltung das Triisopropylferment $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_3H_7)_3$. Mit W. entsteht Bzl. und Triisopropylbenzol, mit Isopropylchlorid die gelbe Verb.

Das aus der gelben Verb. mit W. entstehende *Triisopropylbenzol* liefert mit einem Gemisch von rauch. und konz. Schwefelsäure eine kristallinische, in W. wl. *Sulfosäure*, Nadeln aus W. u. Bzl. Ba-Salz, $[C_6H_2(C_3H_7)_3SO_3]_2Ba + 6H_2O$, lange, feine Prismen; Na-Salz, $C_6H_2(C_3H_7)_3SO_3Na + 6H_2O$, lange, flache Nadeln, wl. in W. Das Mg-Salz krist. mit 7 Mol. H_2O, von denen es 6 bei 110°, das 7. bei 150—160° verliert; es ist wegen seiner geringen Löslichkeit in k. W. (1 : 1414) und verd. H_2SO_4 u. HCl (ca. 1 : 600 in 10%iger H_2SO_4) zur Charakterisierung des Isopropylbenzols geeignet und fällt beim Versetzen der verd. Lsg. des KW-stoffs in rauch. H_2SO_4 mit Chlormagnesiumlsg. direkt aus. Mit konz. HCl gibt das Mg-Salz

bei 180—200° einen KW-stoff vom Kp. 236—238,5°, der mit verd. HNO_3 bei 190 bis 200° Trimesinsäure liefert, also symmetrisches *Triisopropylbenzol* ist.

Beim Erhitzen der gelben Verb. auf 100—105° wird eine der Formel entspr. Menge HCl frei; dabei entsteht wegen der Unbeständigkeit des Isopropylferments ein *Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid* als dicke, orange Fl., die mit W. schnell verharzende KW-stoffe liefert. Aus der Verb. $Al_2Cl_6[C_6H_3(C_3H_7)_3]_4C_6H_6$, Triisopropylbenzol und HCl entsteht bei —10° die gelbe Substanz, ebenso aus dem Isopropylferment, Diisopropylbenzol und Isopropylchlorid, sowie direkt aus Al_2Cl_6, Triisopropylbenzol und HCl. (J. f. pr. Chem. [N. F.] **72**. 57—79. 12/4. 12/7. St. Petersburg.) BLOCH.

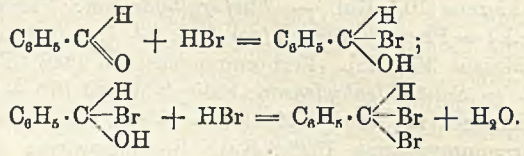
Ph. Landrieu, *Thermochemie der Hydrazone.* Vf. hat die bei der B. der Hydrazone entstehende Reaktionswärme gemessen, hieraus die Bildungswärme berechnet und diesen Wert mit dem aus der Verbrennungswärme sich ergebenden verglichen. Beim Acetaldehyd u. Aceton wurde W., beim Salicyl- und Anisaldehyd Ä., in den übrigen Fällen A. als Lösungsmittel verwendet. — *Acetonphenylhydrazon*: Aceton (fl.) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (fl.) + H_2O (fl.) = +10,5 Kal. Bildungswärme hieraus 45,9 Kal. Verbrennungswärme des fl. Phenylhydrazon 1217,8 Kal. Bildungswärme hieraus 44,9 Kal. — *Äthylidenphenylhydrazon:* Aldehyd (fl.) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (krist.) + H_2O (fl.) = +14,6 Kal. Bildungswärme hieraus 40,0 Kal. Verbrennungswärme des krist. Phenylhydrazons 1060,3. Bildungswärme hieraus 39,1 Kal. — *Benzylidenphenylhydrazon:* Benzaldehyd (fl.) + Phenylhydrazin (gel. in A.) = Phenylhydrazon (gel. in A.) + H_2O (gel. in A.) = +14,64 Kal. Bildungswärme hieraus 11,6 Kal. Verbrennungswärme 1619,8 Kal. Bildungswärme hieraus 10,1 Kal. — *Furfurylhydrazon:* Furfurol (fl.) + Phenylhydrazin (gel. in A.) = Phenylhydrazon (gel. in A.) + H_2O (gel. in A.) = +14,75 Kal. Bildungswärme hieraus 36,1 Kal. Verbrennungswärme 1348,3 Kal. Bildungswärme hieraus 34,0 Kal. — *Salicylidenhydrazon:* Salicylaldehyd (fl.) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (gel. in Ä.) + H_2O (fl.) = +12,6 Kal. Bildungswärme hieraus 43,6 Kal. Verbrennungswärme 1598,2 Kal. Bildungswärme hieraus 41,7 Kal. — *Anisylidenhydrazon:* Anisaldehyd (fl.) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (gel. in Ä.) + H_2O (fl.) = +14,8 Kal. Bildungswärme hieraus 38,5 Kal. Verbrennungswärme 1768,2 Kal. Bildungswärme hieraus 35,1 Kal. — *Benzophenonphenylhydrazon:* Benzophenon und Acetophenon reagieren in allen Lösungsmitteln auf Phenylhydrazin nicht rasch genug, um die Reaktionswärme messen zu können. Verbrennungswärme 2354,8 Kal. Bildungswärme hieraus —10,1 Kal. Die Reaktion: Benzophenon (fest) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (fest) + H_2O (fl.) entw. demnach 10,3 Kal. — *Acetophenonhydrazon:* Verbrennungswärme 1783 Kal. Bildungswärme hieraus 19,4 Kal. Die Rk. Acetophenon (fl.) + Phenylhydrazin (fl.) = Phenylhydrazon (krist.) + H_2O (fl.) entw. demnach 9,7 Kal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 358—61. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

D. Vorländer, *Addition von Säuren und Salzen zu α,β-ungesättigten Ketonen.* (Mitbearbeitet von **C. Siebert**, **P. Weissheimer** und **O. Rolle**.) Auf Grund des umfangreichen früher, sowie im folgenden veröffentlichten experimentellen Materials (vgl. LIEBIGS Ann. **320**. 66; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 268. 1470. 2339. 3528; **37**. 1644. 3364; C. **1903**. I. 1348; II. 1367; **1904**. I. 1602; II. 1122) stellt Vf. theoretische Betrachtungen an, deren Inhalt sich kaum im Ref. wiedergeben läfst. Bei der Addition von SS., Salzen oder Halogenen an ungesättigte Ketone mufs zwischen den Addenden eine Potentialdifferenz, bezw. eine Differenz in der Intensität der Energie bestehen und zum Ausgleich kommen. Über die Gröfse dieser Spannung läfst sich durch Best. der Additionsgeschwindigkeit folgendes aussagen. Bei den

gefärbten, zers. Additionsprodd. (Art A.) ist die Bildungsgeschwindigkeit sehr grofs; bei den weifsen beständigeren Prodd. (Art B.) liegt sie innerhalb des Mefsbereichs. Die Spannung mufs also bei A viel gröfser sein als bei B. Ein ungesättigtes Keton vermag nicht gleichzeitig Säuremoleküle nach beiden Arten zu binden. An der Entw. des Maximums der Intensität sind also in beiden Arten die gleichen Gruppen beteiligt. Bei A. wirkt das Mol. überwiegend in seiner Gesamtheit mit grofser Intensität, bei B. mit geringerer Intensität an der Kohlenstoffdoppelbindung.

Für das Zustandekommen einer Addition sind bestimmte Spannungsgrenzen notwendig. Durch Temperaturerhöhung wird anfangs der Additionsvorgang B. gefördert, dann aber Trennung der Addenden bewirkt. Die gleiche Änderung der Konstitution vermag die Addition sowohl zu fördern als auch zu hindern. Auf Grund seiner Ergebnisse fafst Vf. die additionsisomeren Hydrohaloide nicht nur als strukturverschieden, sondern als energetisch verschiedene Molekülverbb. auf Bezüglich der übrigen Ausführungen mufs auf das Original verwiesen werden.

Verbb. der Aldehyde mit Halogenwasserstoff (bearbeitet mit **C. Siebert**). Dafs Aldehyde sich mit Halogenwasserstoff verbinden, ist seit langem bekannt, doch sind die Verbb. bisher nicht isoliert worden. 1 Mol. Aldehyd verbindet sich mit 1 Mol. S. Die Zahl der Halogenwasserstoffmoleküle entspricht diesem Maximum und ist unabhängig von der Zahl der Phenolsauerstoffe OCH_3 am aromatischen Kern. Die Hydrohaloide gehören zur Art A., sind aber wenig gefärbt. Bei tiefer Temperatur nehmen die aromatischen Hydrohaloide ohne weitere Farbänderung ein zweites Mol. Halogenwasserstoff auf. Die Konstitution ist dieselbe wie bei den Cyanhydrinen etc. (I.). Bei Zimmertemperatur liefert Benzaldehyd mit HBr Benzalbromid (II.), jedoch mit HCl kein Benzalchlorid:



Benzaldehydmonohydrobromid, C_7H_6OHBr, entsteht bei —19°. Fast farblose Kristallm. (Blätter). Verliert an der Luft schnell HBr u. zerfliefst. Wird von W. sofort zers. — *Anisaldehydmonohydrochlorid*, $C_8H_8O_2HCl$, entsteht bei Zimmertemperatur. Nadeln. Bei —15 bis —75° entsteht das *Dihydrochlorid*, $C_8H_8O_2 \cdot 2HCl$. Weifsgraue, feste M. — *Monohydrobromid*, $C_8H_8O_2HBr$. Entsteht in Eg.- oder PAe.-Lsg. Farblose Nadeln. — *Piperonalmonohydrochlorid*, $C_8H_6O_3HCl$. Zimmertemperatur bis —15°. — *Dihydrochlorid*, $C_8H_6O_3 \cdot 2HCl$. Bei —75°. Beide gelb. — *Monohydrobromid*, $C_8H_6O_3HBr$. Gelbe, prismatische Kristalle. Aus Vanillin wurde keine einheitliche Verb. erhalten. — *Chloralmonohydrochlorid*, $C_2HOCl_3 \cdot HCl$. Weifse krist. M. Nimmt bei —75° kein HCl mehr auf. Die Polymerisationsprodd. Metachloral und Parachloral nehmen fast gar kein HCl auf. — *Monohydrobromid*, C_2HOCl_3HBr. Weifses, krist. Pulver. — *Bromalmonohydrobromid*, C_2HOBr_3HBr.

Aromatische Ketone u. Halogenwasserstoff (bearbeitet mit **C. Siebert**). Das Additionsgebiet der Ketone liegt bei niederer Temperatur und ist enger als das der anderen Carbonylverbb. Viele Mono- und Diketone reagieren bei Zimmertemperatur und bei 0° nicht mit Halogenwasserstoff. Es addierten: *Benzophenon*, *Acetophenon*, *Desoxybenzoin*, *Benzil*, *Anthrachinon* u. *Phenanthrenchinon* bei —75°; *Benzil* bis —18° nicht; *Benzophenon* bis —12° nicht, wohl aber bei —17°; *Benzoin*, *Anthrachinon*, *Alizarin*, *Phenanthrenchinon* bis —18° nicht; *Benzoylaceton* und *Benzoylacetophenon* reagierten bei —15 bis —18°, und zwar je nach der Länge der Einw. mit verschiedenen Mengen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe u. Halogenwasserstoffe (bearbeitet

mit **C. Siebert**). Intensiv gefärbte Additionsprodd. der Art A. entstehen aus den Phenoläthylenderivaten. Der Carbonylsauerstoff der ungesättigten Ketone ist also für die Entstehung der Färbung nicht nötig. Die Färbung resultiert anscheinend aus dem Zusammenwirken der S. mit der Kohlenstoffdoppelbindung und dem aromatischen Rest. *Anethol*, *Isosafrol*, *Isoapiol*, *Isomethyleugenol* und *Asaron* geben solche gefärbten Additionsverbb., doch lassen sich dieselben nicht isolieren. Aus Bzl. wurde bei —75° eine fl. Verb. erhalten, die anscheinend 3 Mol. HCl enthielt. Aus den ungesättigten KW-stoffen wurden keine Verbb. isoliert.

Pikrinsäure und α-ungesättigte Ketone (bearbeitet mit **C. Siebert**). Aus *Anisalacetophenon* entstand ein *Dipikrat*, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Orangefarbige Nadeln. F. ca. 87°. — *Piperonalacetophenondipikrat*, $C_{16}H_{12}O_3 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Orangefarbige Nadeln. F. 126—128°. — *Cinnamylidenacetophenondipikrat*, $C_{17}H_{14}O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. F. 115—117°. — *Benzalacetophenondipikrat*, $C_{15}H_{12}O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Schwach gelb. F. 93—97°. — *Anisalpinakolin*, $C_{14}H_{18}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. F. 157—159°. — *Dipiperonalacetonmonopikrat*. Rote Nadeln. F. 151 bis 153°. — *Anisal-* und *Piperonalpinakolin* wurden analog dem Benzalpinakolin dargestellt. Ersteres hat nach der Dest. im Vakuum den F. 34°, letzteres bildet Nadeln aus PAe. vom F. 96°.

Hydrohaloide des Anisalacetophenons (bearbeitet mit **O. Rolle**). *Anisalacetophenonbishydrochlorid-A*, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot 2HCl$. Dunkelrote Nadeln oder tafelige Prismen. Läfst man das Bishydrochlorid in mit HCl geättigtem PAe. stehen, so geht es über in das *Monohydrochlorid-B*. Farblose Tafeln oder Blättchen. F. 86 bis 88° unter Zers. Wird von W. ziemlich schnell zers. Nicht in reinem Zustand isolierte Verbb. wurden erhalten aus *Piperonalacetophenon*, *Dipiperonalaceton*, *p-Methoxyzimtsäuremethylester* u. *p-Oxybenzalacetophenon* mit HCl, sowie aus *Anisalacetophenon*, *p-Oxybenzalacetophenon* und *p-Methoxyzimtsäuremethylester* mit HBr.

Benzalacetophenonhydrochlorid-B. kondensiert sich mit Benzaldehyd beim Stehen der mit HCl gesättigten Mischung zu einer *Verbindung* $C_{22}H_{18}OCl_2(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{<}^{CHCl \cdot C_6H_5}_{CHCl \cdot C_6H_5}?)$. Weifse Nadeln aus Methylalkohol. F. 155°.

Einwirkung von Brom auf α,β-ungesättigte Ketone (bearbeitet mit **C. Siebert**). Bei der Einw. von Brom auf Lsgg. der aromatischen Ketone entstehen gewöhnlich nur die bekannten weifsen Additionsprodd. (Art B.). Unter besonderen Bedingungen kann man jedoch qualitativ auch gefärbte Prodd. der Art A. nachweisen, so beim Überleiten von Bromdampf über trocknes, gepulvertes *Dibenzalaceton*. Bei der Bromierung von Dibenzalaceton entsteht nicht nur das Tetrabromid, sondern auch andere Körper, in denen das Brom fester gebunden ist. Aus *Dicinnamylidenaceton* wurde ein *Oktobromid*, $C_{21}H_{18}OBr_8$, in weifsen Nadeln vom F. 196° unter Zers. erhalten.

Über Diphenyldimethyltetrahydropyron. *Diphenyldimethyltetrahydropyron*, $C_{19}H_{20}O_2$, und das sogenannte *Dibenzaldiäthylketon*, $C_{19}H_{18}O$ (VORLÄNDER, WILCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1886, von JAPP und MAITLAND, J. Chem. Soc. London **1904**. 1473 als *Dimethylcyklopentanon* erwiesen), zeigen ein anomales Verhalten gegen H_2SO_4. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Chromsäure u. H_2SO_4 eine *Säure* $C_{17}H_{14}O_3$. Farblose Nadeln. F. 175°. — Ag-Salz, $C_{17}H_{13}O_3Ag$. — *Äthylester*, $C_{17}H_{18}O_3C_2H_5$. F. 118—120°. — *Methylester*. F. 73°. Die Konstitution der S. ist unbekannt.

Anlagerung von Natriummalonester an die Natriumsalze ungesättigter Säuren. Die hier erörterten theoretischen Fragen, die als Einleitung zu den folgenden Arbeiten dienen, lassen sich nicht im Ref. wiedergeben. Die experimentellen Ergebnisse derselben zeigen, dafs die Na-Salze α-ungesättigter SS. im Verhalten gegen Natriummalonester eine bedeutende Änderung im Sättigungs-

zustande gegenüber den Estern zeigen. Die Na-Salze der *Crotonsäure*, *Sorbinsäure*, *Cinnamenylakrylsäure*, *Zimtsäure*, *Phenyl-β,γ-crotonsäure* und *Benzalmalonsäure* liefsen sich nicht mit Natriummalonester vereinigen, während die Ester dieser SS. leicht reagieren. Dagegen reagieren die Na-Salze der *β-* und *δ-Benzallävulinsäure* und der *Cinnamoylanthranilsäure*, so dafs die salzartige Beschaffenheit an sich offenbar nicht hindert. Weder die Ester der *Hydroresorcine*, noch die Na-Salze der *Diketone* reagieren mit Natriummalonester, ebensowenig die Na-Salze von *p-Oxybenzalacetophenon* und *p-Cumarsäureester*. Das Dinatriumsalz und Estersalz der Malonsäure reagieren andererseits nicht in gleicher Weise mit ungesättigten Ketonen und Säureestern, wie die Dialkylester der Malonsäure. In Ggw. saurer Agenzien reagieren weder Malonester, noch Malonsäure mit Zimtsäure.

Natriumalkoholat u. Natriummalonester als Kondensationsmittel. Freier Malonester verbindet sich so gut wie gar nicht mit ungesättigten Estern und Ketonen mit einem Carbonyl. Bei Anwendung von Natriummalonester in alkoh. Lsg. könnte man annehmen, dafs Natriumalkoholat durch B. von Zwischenprodd. die Addition vermittelt. Diese Zwischenprodd. lassen sich in einigen Fällen direkt prüfen; sie reagieren aber schlechter als die ungesättigten Ester selbst. Ganz ausgeschlossen werden diese Prodd., wenn man die ungesättigten Ester mit Natriummalonester bei Anwendung von Malonester als Lösungsmittel reagieren läfst. Die meisten Rkk. beruhen nach diesen Verss. zweifellos auf direkter Addition des Na-Salzes.

Verbb. des Dimethylpyrons mit Natriummalonester (bearbeitet mit **P. Weissheimer**). Die entstehenden Additionsprodd. von Natriummalonester an Dimethylpyron gehören zur Art A., d. h. sie zerfallen mit Lösungsmitteln u. zeigen die Rkk. der Komponenten. — *Verb.* $C_{14}H_{19}O_6Na$ (aus je 1 Mol.) entsteht in Bzl. oder Ä. Feine, farblose Nadeln. — *Verb.* $C_{15}H_{21}O_6Na$ aus je 1 Mol. Dimethylpyron und Natriummethylmalonester. Sechsseitige Blättchen oder Stäbchen. — *Verb.* $C_{12}H_{15}O_6Na$ aus je 1 Mol. Dimethylpyron und Natriummalonsäurediäthylester. Nadeln aus Bzl.

Über die Verbb. der Amine mit Säuren. Auch bei den Aminen lassen sich Additionsprodd. der beiden Arten unterscheiden. So gehören die Halogenalkylate der tertiären Amine zur Art B., die Säureverbb. der Amine zu Art A. Verschiedene Erscheinungen bei der Anlagerung von SS. an Amine lassen sich darauf zurückführen, dafs der Additionsvorgang ebenso wie bei den *α*-ungesättigten Ketonen energetisch verschieden verlaufen kann. Im Sinne dieser Ansicht werden mehrere frühere Beobachtungen anderer Forscher theoretisch erörtert, sowie der Einflufs von W. und A. als Lösungsmittel auf solche Additionsverbb. titrimetrisch geprüft.

Doppelsalz- u. Komplexbildung. Noch verwickelter als bei den Aminen werden die Verhältnisse bei der Addition von zwei Salzen. Vf. führt die Ansicht aus, dafs die Doppelsalze der anorgan. Chemie den Additionsprodd. der Art A., die Komplexsalze dagegen denen der Art B. entsprechen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1477; **37**. 1654; C. **1903**. I. 1348; **1904**. I. 1602). (LIEBIGS Ann. **341**. 1—80. 19/7. [20/4.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Gustav Reinicke, *Einwirkung von Natriummalonester auf Natriumsalze ungesättigter Säuren.* (Vergl. vorstehende Abhandlung und Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1477; **37**. 1654; C. **1903**. I. 1348; **1904**. I. 1602.) Das Natriumsalz der *β-Benzallävulinsäure* verbindet sich mit Natriummalonester zu einem Hydroresorcinderivat, einer zweibasischen S., wahrscheinlich von der Konstitution I., und aus dem Na-Salz der *δ-Benzallävulinsäure* entsteht die isomere Verb. von der Konstitution II. Löst man 1,15 g Na in der 20-fachen Menge A., versetzt mit 4,3 g Malonester und

5 g β-Benzallävulinsäure in A. und erhitzt $^3/_4$ Stdn., so erhält man das Na-Salz der *Säure* $C_{17}H_{18}O_6$ (*Phenylhydroresorcylsäureesteressigsäure*) (I.). Die S. kristalli-

I. $$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_2\cdot COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot CH-CH-C(OH) \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH-CO-CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH-CH_2-C(OH) \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH-CO-C\cdot CH_2\cdot COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

siert aus sd. W. in körnigen Knollen vom F. 167°, aus verd. A. in rhomboederähnlichen Kristallen vom F. 156°; ll. in A., Eg., wl. in Ä., Bzl., PAe. Gibt in wss. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Analog entsteht aus Malonsäuremethylester eine *Säure* $C_{16}H_{16}O_6$. Blättchen aus verd. Methylalkohol; F. 172—173°; ll. in Methylalkohol, wl. in W. Na-Salz, $C_{16}H_{14}O_6Na_2$. In gleicher Weise bildet δ-Benzallävulinsäure mit Malonsäureäthylester und Na eine *Säure* $C_{17}H_{18}O_6 + H_2O$ (II.). Dieselbe wird durch Auskochen mit Chlf. gereinigt. Flache Nadeln aus W.; F. ca. 123°; ll. in A., wl. in Ä., Bzl., PAe., k. Chlf. und k. W. Verliert das W. bei 100° und schm. dann bei 143°.

Zwischen benzalmalonsaurem Na und Natriummalonsäureester fand keine Addition statt. *Benzalmalonäthylestersäure*, $C_6H_5\cdot CH{=}C(COOH)(COOC_2H_5)$, entsteht aus Malonsäureesterkalium u. Benzaldehyd beim Erhitzen mit Eg. Prismatische Tafeln aus PAe.; F. ca. 85°; ll. in A., Ä., Eg., wl. in k. PAe. Addiert Natriummalonester, nicht aber Natriumalkoholat. Zimtsäureester addiert ebenfalls Natriummalonsäureäthylesterkalium, jedoch nur in geringer Menge. Natriummalonsaures Na addiert sich nicht an Zimtsäureester.

Cinnamoyl-o-aminobenzoesäure, $C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht aus 20 g Zimtsäurechlorid beim Verreiben und Erwärmen mit 33 g Anthranilsäure. Kugelig-strahlige Gebilde aus verd. A.; F. 192°; ll. in A., wl. in W. Daneben entsteht ein neutraler, noch nicht aufgeklärter Körper (Nadeln; F. 226—228°). — *Cinnamoyl-m-aminobenzoesäure* entsteht analog. Rhomboederähnliche Kristalle aus A.; F. 253°; wl. in W., ll. in h. A. — *Cinnamoyl-p-aminobenzoesäure*, Kristalle aus A.; F. 282° u. Zers.; swl. in W., zwl. in h. A. Von den drei SS. scheint nur die o-S. Natriummalonester zu addieren. (LIEBIGs Ann. **341**. 80—98. 19/7. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hermann Staudinger, *Einwirkung von Natriummalonester auf Äthoxybernsteinsäureester und Äthoxybenzylmalonester*. (LIEBIGs Ann. **341**. 99—117. 19/7. Halle. Chem. Inst. d. Univ. — C. **1903**. II. 943.) POSNER.

Arthur Michael, *Zur Frage über den Verlauf der Claisenschen Zimtsäureestersynthese*. Der von STOERMER und KIPPE (S. 131) infolge der B. des Na-Salzes der α-Phenoxy-β-hydroxyhydrozimtsäure neben Phenoxyzimtsäureester bei Einw. von Na auf ein Gemisch von Benzaldehyd u. Phenoxyessigester gezogene Schluſs, daſs bei der CLAISENschen Synthese NaOH schon während der Kondensation abgespalten wird, ist offenbar unhaltbar. Zu Unrecht wurde auch dem Vf. die Ansicht unterschoben, daſs bei dieser Rk. direkt Zimtsäureester gebildet wird. Vf. hat stets die Ansicht vertreten, daſs alle solche Kondensationen eine vorherige Aldolisierung durchlaufen. Er hat nur die Annahme einer bei der Dest. vor sich gehenden Wasserabspaltung beanstandet und die Richtigkeit dieses Einwandes auch bewiesen. Die Hereinziehung von WISLICENUS' Bevorzugung der cis-Abspaltung ist unhaltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2523—24. 22/7. [8/7.].) BLOCH.

W. Markownikow, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. Über*

Heptanaphten (Methylcyklohexan) und einige seiner Derivate. Vf. untersucht in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. **336**. 299; C. **1905**. I. 92) das *Heptanaphten* aus Naphta im Vergleich zu synthetisch dargestelltem. Reines *Heptanaphten (Methylcyklohexan, Hexahydrotoluol)*, $CH_3 \cdot C_6H_{11}$, erhält Vf. aus dem Jodid des β-Methylcyklohexanols durch Reduktion ein Zn-Cu- oder Zn-Pt-Paar und Reinigen mit $KMnO_4$, Salpeterschwefelsäure, Na und konz. H_2SO_4 oder nach dem Verf. von ZELINSKY u. GENEROSOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 731), das er modifiziert. Der völlig reine KW-stoff zeigt folgende Konstanten. Kp_{751}. 100,2°. Kp_{60}. 28°. D^0_0. 0,7859. D^{20}_0. 0,7697. D^{15}_{15}. 0,774. F. —147,5°. Gibt mit Brom und wenig $AlBr_3$ *Pentabromtoluol.* Wird von Salpeterschwefelsäure bei 80° kaum angegriffen, von roter HNO_3 heftig und weitgehend oxydiert (B. von Bernsteinsäure). H_2SO_4 wirkt nicht ein, rauchende H_2SO_4 bildet kaum Sulfosäuren, sondern oxydiert. Jod, Brom und HJ wirken wenig ein; $KMnO_4$ oxydiert langsam. Aus Naphta konnte das Heptanaphten nicht völlig rein erhalten werden. *Methylcyklohexylchlorid-1,3.* Aus reinem β-Methylcyklohexanol u. rauchender HCl. Kp_{40}. 63,5—65° unter Zers. D^{20}_0. 0,9664. D^0_0. 0,9844. Hierbei, wie aus Naphtylen und HCl, resultieren zwei stereoisomeren Chloride, von denen das eine beständig, das andere unbeständig ist. Die Hauptfraktion hat Kp_{40}. 69—70°. D^0_0. 0,98487. Das beständige Chlorid zeigt: Kp_{756}. 160—161°. *Tertiäres Chlorid* aus dem tertiären A. (MARKOWNIKOW, TSCHERDINZEFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 303; C. **1900**. II. 630). Kp_{40}. 53—55°. Kp_{752}. 148—151° unter starker Zers. Bei der Einw. von Cl auf Heptanaphten wurde dasselbe β-Chlorid erhalten, wie aus dem A., daneben aber noch ein anderes Chlorid vom Kp_{740}. 155,5—157,7°. D^{15}_{15}. 0,960. Bei der Einw. von HBr auf das Methylcyklohexanol, sowie auf Naphtylen entsteht ein Gemisch von zwei Bromiden, einem sich bei der Dest. zersetzenden. Das beständige *Methylcyklohexylbromid-1,3* zeigt: Kp_{758}. 181—181,2°. D^{15}_{15}. 1,268. In analoger Weise entsteht das *Methylcyklohexyljodid-1,3*, und zwar ebenfalls in zwei isomeren Formen. Das beständige Jodid zeigt: Kp_{40}. 107°. Kp_{30}. 101—102°. D^{15}_{15}. 1,523. Dasselbe Jodid entsteht aus dem Naphtaheptanaphtenchlorid mit HJ. Der Nachweis, dafs alle aus β-Methylcyklohexanol erhältlichen Monohalogenverbb. als sekundäre 1,3-Derivate aufzufassen sind, dafs dieselben also in zwei stereoisomeren Formen existieren, folgt später. (LIEBIGS Ann. **341**. 118—50. 19/7. [5/1.] Moskau. Univ.) POSNER.

O. Angelucci, *Beitrag zur Konstitution der N_2O_2-Gruppe der von den Oximen abgeleiteten Pernitrosoverbindungen.* Vf. hat schon früher (L'Orosi **26**. Juli 1903; C. **1904**. I. 727) die Ansicht ausgesprochen, dafs die N_2O_2-Gruppe der genannten Pernitrosoverbb. die Konstitution $R:N \cdot O \cdot N:O$ besitzt. Diese Ansicht findet Vf. durch die jetzt vorliegenden Resultate bestätigt. Die Verschiedenheit im Verhalten der *Pernitrosoverb. aus Kampferoxim* und den anderen Oximen führt Vf. auf die Verschiedenheit der mit dem N_2O_2 verbundenen Radikale zurück. Er hält die Ansicht SCHOLLS (LIEBIGS Ann. **338**. 1; C. **1905**. I. 432) für unrichtig u. weist durch ein Einw. von Nitrosylchlorid auf Kampferoxim in der Kälte nach, dafs die *Nitrimine* von SCHOLL Nitrosoverbb. sind.

Reduziert man 4 g *Pernitrosokampfer* in 150 ccm Ä. mit 25 g Aluminiumamalgam, so entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren Bornylamine, das schon untersucht worden ist (LEUCKART, BACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 104; FÖRSTER, J. Chem. Soc. London **13**. 386). Bei der Einw. von 1 Mol. Nitrosylchlorid auf 2 Mol. Kampferoxim in k. Chlf. entsteht je 1 Mol. *Pernitrosokampfer* u. Oximchlorhydrat. (LIEBIGS Ann. **341**. 172—82. 19/7. [2/5.] Rom. Chem.-pharmaz. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Konowalow u. G. Jatzewitsch, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters.* XI. *Über die Nitrierung*

von Homologen des Diphenylmethans in der Seitenkette. Die Einw. von verd. HNO_3 auf Diphenylmethan und Dibenzil ist bereits früher studiert worden (M. Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 77; C. **94**. II. 33; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1860; C. **95**. II. 760). In beiden Fällen erhält man eine sekundäre Nitroverb. nach der allgemeinen Regel. Dem widersprach die Mitteilung von Anschütz u. Romig (Liebigs Ann. **233**. 237; Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 662) über die Einw. von HNO_3 in Eg. auf das unsymmetrische Diphenyläthan. Sie erhielten: 1. Ein Produkt vom F. 106—107° — den Monosalpetrigsäureester des Diphenyläthylenglykols, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot ONO$; 2. eine Verb. vom F. 87—88°, den Salpetrigsäureester des Diphenylvinylalkohols, $(C_6H_5)_2C:CH\cdot ONO$; 3. ein Prod. vom F. 148—149°, den Salpetersäureester des Diphenylnitrovinylalkohols.

Sorgfältig gereinigtes Diphenyläthan (Kp_{737}. 267—268°; D^{20}_0. 1,0033; n_D^{20} = 1,5761) wurde von den Vff. mit wss. HNO_3 der D. 1,075 in der Hitze nitriert. Man erhält ein kristallinisches Prod., $C_{14}H_{13}NO_3$, vom F. 107—108°, und ein Öl. Das erstere ist in Ä., h. Eg. ll., in A. und Bzl. l., in PAe. wl., in W. unl. Mit $FeCl_3$ gibt es keine Rk. auf Nitroverbb., mit $NaOC_2H_5$ Benzophenon. Mit Zinkstaub in Eg. wird es zur *Base*, $(C_6H_5)_2C_2H_2(OH)(NH_2)$, vom F. 107—108° reduziert; ll. in Bzl., wl. in Ä.; $[(C_6H_5)_2C_2H_2(OH)(NH_2)]\cdot HCl$; das Chloroplatinat hat F. 146—149°. — Mit Acetylchlorid geht das Prod. vom F. 107—108° in eine kristallinische, gelbe Substanz vom F. 87—88°, die Verb. 2. von Anschütz und Romig über; diese ist gegen Br und $KMnO_4$ anscheinend gesättigten Charakters und gibt mit $FeCl_3$ die Rk. auf Nitroverbb. Mit Zinkstaub in Eg. ist sie leicht zu einer noch näher zu untersuchenden, sirupösen Base reduzierbar, deren Chlorhydrat den F. 170—173° hat. Bei der Einw. von $NaOC_2H_5$ auf die gelbe Verb. vom F. 87 bis 88° oder auf das erwähnte ölige Nitrierungsprod. erhält man ein Natriumsalz und nach der Zers. desselben mit CO_2 das *Diphenyläthoxynitroäthan*, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\cdot CH_2NO_2$; grofse, farblose Kristalle vom F. 91—92°; ll. in Ä. und h. Eg.; l. in A., Bzl. und k. Eg.; wl. in PAe. Das Verhalten zu $FeCl_3$ und zur Rk. von Meyer charakterisiert das Prod. als primäre Nitroverb. Die Bearbeitung mit Acetylchlorid liefert das Ausgangsprod. vom F. 87—88°, die Reduktion mit Zinkstaub in Eg. ein *Amin*, welches ein wohlcharakterisiertes Chloroplatinat, $\{[(C_6H_5)_2\cdot C_2H_2NH_2\cdot(OC_2H_5)]\cdot HCl\}_2PtCl_4 + 2H_2O$, gibt. Bei der Einw. von $NaOC_5H_{11}$ anstatt $NaOC_2H_5$ auf das Prod. vom F. 87—88° entsteht eine *Verbindung* vom F. 95—97°, welche vom Diphenyläthoxynitroäthan durchaus verschieden ist.

Beim Nitrieren mit HNO_3 und Eg. erhält man die gleichen Resultate, wie beim Nitrieren mit HNO_3 und W. — Aufser den beschriebenen Prodd. entsteht auch eine tertiäre Nitroverb. — Die Vff. ziehen aus ihren Unterss. die folgenden Schlüsse: 1. Bei der Einw. von HNO_3 und Eg. oder HNO_3 und W. erhält man Nitroverbb. mit der Nitrogruppe in der Seitenkette. — 2. Die eine der Nitroverbb. vom F. 107—108° ist das *Diphenyloxynitroäthan*, $(C_6H_5)_2C_2H_2(OH)(NO_2$ — nach Anschütz u. Romig der Salpetrigsäureester des Diphenyläthylenglykols —, die andere eine *Nitroverbindung* — nach Anschütz u. Romig der Salpetrigsäureester des Diphenylvinylalkohols —, welche mit alkoh. Alkali ein Salz liefert. — 3. Diese Nitroverb., welche gegen Br und $KMnO_4$ indifferent ist, addiert leicht die Gruppen H und OC_2H_5 bei Einw. von Natriumalkoholat und bildet Diphenyläthoxynitroäthan. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 542—47. 14/8. [11/4.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.) Lutz.

M. Konowalow u. S. Dobrowolski, *Über die Diphenylpropane im allgemeinen und das 1,1-Diphenylpropan insbesondere.* Von den möglichen vier isomeren Diphenylpropanen ist das 1,2-Phenylpropan bereits wiederholt dargestellt u. genau charakterisiert worden. Für das ebenfalls dargestellte 1,3-Phenylpropan fehlen genaue

Angaben. Da für die Gewinnung dieser beiden KW-stoffe zum Teil $AlCl_3$ zur Verwendung gelangte, so ist eine Isomerisation während der Rk. nicht ausgeschlossen. 1,1-Phenylpropan und 2,2-Phenylpropan sind noch unbekannt. Um weiteres Material zur Unters. der diphenylierten Grenzkohlenwasserstoffe zu erhalten, sind die Vff. zur Synthese aller vier Diphenylpropane geschritten und haben drei bereits dargestellt. Die schon bekannten 1,2- u. 1,3-Phenylpropane wurden nach FRIEDEL mittels $AlCl_3$ aus Allylchlorid und Bzl. und Trichlorhydrin und Bzl. erhalten; die ausführlichen Darstellungsvorschriften sind im Original nachzulesen. Die Ausbeute beträgt für die erste Verb. 54%, für die zweite 44% der Theorie. — Das *1,2-Phenylpropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$, hat den Kp_{758}. 280—281°; $D^{23,5}_0$. 0,9809; $n_D^{23,5}$ = 1,5591. — Das *1,3-Phenylpropan*, $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$, hat den Kp_{758}. 298—299°; D^{20}_0. 1,0071; n_D^{20}. 1,5760. Es enthält ein isomeres, die Gruppe CH_3 besitzendes Phenylpropan in geringer Menge (s. folgendes Ref.). — *1,1-Phenylpropan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, ist leicht aus Diphenyläthylcarcinol, welches nach MASSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 483; C. **1901**. I. 725) aus Propionsäureester und Brommagnesiumphenyl und auch nach HELL u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 230; C. **1904**. I. 660) aus Benzophenon und Jodmagnesiumäthyl dargestellt wurde, und HJ (D. 1,9) bei 18-stdg. Erhitzen auf 140—150° in Einschmelzröhren zu erhalten. Ausbeute 70% der Theorie. Kp_{754}. 278,5—280°; $D^{18,5}$. 0,9938; $n_D^{18,5}$. 1,5681; farblose Fl. mit blauer Fluoreszenz. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 547—51. 14/8. [10/4.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.). LUTZ.

M. Konowalow u. S. Dobrowolski, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XII. Über die Nitrierung der Homologen des Diphenylmethans in der Seitenkette.* Das Studium der Einw. von verd. HNO_3 auf die Diphenylpropane hat ein doppeltes Interesse: die Aufklärung der Konstitution derselben und der Vergleich der Nitrierungsprodd. mit den für die Diphenyläthane erhaltenen (s. KONOWALOW u. JATZEWITSCH, S. 824). Die Nitrierung wurde in allen Fällen mit einer S. der D. 1,075 in offenem Gefäfs unter Erhitzung vorgenommen. 1,3-Phenylpropan erforderte ein 14-stdg. Erhitzen bei 100°, 1,2- und 1,1-Phenylpropan ein 7-stdg. bei 100, bezw. 90°, das 2,2-Phenylpropan wurde bisher noch nicht untersucht.

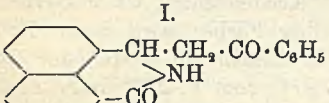
1,3-Phenylpropan gibt bei der Nitrierung primäre und sekundäre Nitroprodd. Die B. der ersteren weist auf die Verunreinigung des KW-stoffes mit einem der drei anderen Isomeren. — Aus *1,2-Phenylpropan* erhält man mit HNO_3 die primäre *Nitroverb.*, $C_6H_5CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2NO_2$; Prismen vom F. 153—155°. Nebenher entsteht ein tertiäres Nitroprod., das durch Reduktion in ein *Amin* übergeht; das Chlorhydrat desselben hat den F. 177—178°; die dunkelroten Kristalle des Chloroplatinats zeigen den F. 180°. — *1,1-Phenylpropan* liefert mit verd. HNO_3 ähnliche Prodd., wie das analog zusammengesetzte a. Diphenyläthan. Das zunächst entstehende gelbe Öl reagiert mit $NaOC_2H_5$ unter B. des Natriumsalzes des sekundären *Diphenyläthoxynitropropans* (?), $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)CHNO_2CH_3$; mit CO_2 erhält man daraus die reine Verb. vom F. 103—104°; grofse gelbe Prismen; ll. in A., Ä., Bzl., gibt die MEYERsche Rk. auf sekundäre Nitroprodd. und reagiert mit $FeCl_3$. — Aufserdem konnte aus dem mittels HNO_3 resultierenden Reaktionsgemisch eine tertiäre Nitroverb., die durch Reduktion ein Aminchlorhydrat vom F. 206—208° liefert, und ferner der *Äthyläther des Diphenyläthylcarbinols*, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)C_2H_5$, vom F. 160—161°, nach Entfernung des Amins, isoliert werden. — Die Arbeit soll fortgesetzt werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 551—55. 14/8. [11/4.] Kiew. Lab. des Polytechn. Inst.) LUTZ.

James Lavaux, *Untersuchung über die Konstitution des asymmetrischen Di-p-di-*

tolyläthans, des Dihydro-2,7,9,10-tetramethylanthracens und 2,7-Dimethylanthracens. Bei der Einw. von CH_2Cl_2 oder $C_2H_2Br_4$ + $AlCl_3$ auf Toluol (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 976; **140**. 44; **141**. 204; C. **1905**. I. 256. 535; II. 763) hat Vf. verschiedene Dimethylanthracene erhalten, von denen das eine vom F. 244,5° (F. des korrespondierenden Anthrachinons 236,5°) identisch ist mit einem von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. **235**. 313) beschriebenen Körper. Durch Einw. von $CH_3 \cdot CHCl_2$ + $AlCl_3$ auf Toluol gewann dieser Forscher neben einem a. Ditolyläthan das Hydrür eines Dimethyl-meso-dimethylanthracens und durch Zinkstaubdest. aus dem letzteren das fragliche Dimethylanthracen, welchem er den F. 243—244° zuschreibt. An der Hand der ANSCHÜTZschen Angaben legt Vf. dar, dafs das a. Ditolyläthan das a. Di-p-ditolyläthan, das *Hydrür des Dimethyl-meso-dimethylanthracens*, das Dihydro-2,7,9,10-tetramethylanthracen und das Dimethylanthracen vom F. 243—244° von ANSCHÜTZ, sowie sein Dimethylanthracen vom F. 244,5° das 2,7-Dimethylanthracen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 354—56. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

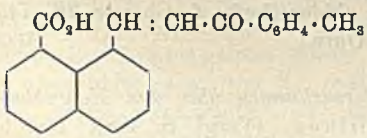
Siegfried Wiechowski, *Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Methyl-m-tolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon.* ZINK (Monatshefte f. Chemie **22**. 813; C. **1901**. II. 1119) schrieb den Körpern, welche er aus dem Kondensationsprod. von Naphtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon und Ammoniak erhielt, die Konstitution von Imidinen zu (I.), welche sich beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Säuren oder Alkalien zu gelben Körpern isomerisierten. LUKSCH (Monatshefte f. Chemie **25**. 1051; C. **1904**. II. 1644) erhielt nur aus Mekoninmethylisopropylketon ein Ammoniakderivat, dem er aber die Formel eines Oxysäureamids erteilt. Um die Konstitution dieser gelben Verbb. aufzuklären, kondensierte Vf. Naphtalaldehydsäure neuerdings mit Ketonen und brachte die Kondensationsprodd. mit NH_3 zusammen. Nur das Naphtalidmethyl-m-tolylketon reagierte mit NH_3, aber Ausbeute und Verlauf sind auch hier so ungünstig, dafs eine Entscheidung nicht zu treffen war. Das Phenacylnaphtalimidin (I.) selbst liefs sich ebensowenig wie das Tolylderivat durch Zn und HCl reduzieren, mit Br erfolgte weder Addition noch Substitution, und PCl_5 oder $OPCl_3$ wirkten bei mäfsigem Erwärmen nicht ein, bei kräftigerem unter weitgehender Zers.

I.

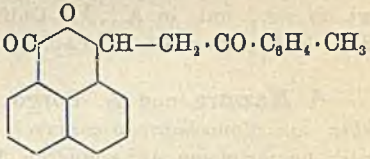


Experimenteller Teil. Die isomere, gelbe Verb. aus *Phenacylnaphtalimidin* entsteht am besten, wenn eine Lsg. von 1 g Phenacylnaphtalimidin in 20 ccm A. am Wasserbade mit 4 ccm konz. HCl versetzt wird. — *Naphtalidmethyl-m-tolylketon* (III.), aus Naphtalaldehydsäure in NaOH u. Methyl-m-tolylketon beim Stehen nach der Umlagerung der primären, öligen, ungesättigen S. (II.); farblose Kristalle (aus

II.

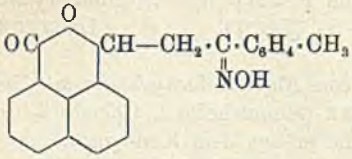


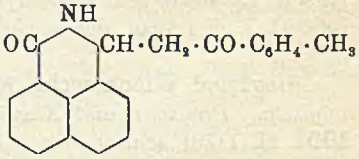
III.



A.), F. 118—120°, ll. in h. Eg., A., Bzl. u. Chlf., swl. in Ä., l. in KOH mit weingelber Farbe, zersetzt sich beim Kochen dieser Lsg. oder der Lsg. in Na_2CO_3 unter Geruch nach Methyl-m-tolylketon. — *Oxim*, $C_{21}H_{17}O_3N$; aus dem Keton in A. und Hydroxylaminchlorhydrat in wenig W. entsteht das Oxim der laktonartigen Form (IV.), farblose, mikrokristallinische Kristalle (aus A.), F. 163°, ll. in h. A. u. Chlf., unl. in Ä., W. und Na_2CO_3, swl. in k. KOH, zersetzt sich beim Erwärmen damit unter Geruch nach Methyl-m-tolylketon; spaltet beim Kochen mit HCl NH_2OH ab.

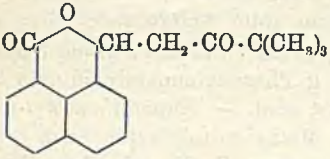
Bei Einw. von NH_2OH in alkoh.-alkal. Lsg. auf das Keton entstehen gelbe Kristalle, die wahrscheinlich das *Na-Salz des Oxaminooximinhydrids* oder des *primären Oxims des Naphtalidmethyl-m-tolylketons* darstellen. Die alkal. Fl. liefert beim Ansäuern gelbe Kristalle (aus Eg.) vom F. 235° (unter Zers.). — *Phenylhydrazon*, $C_{27}H_{22}O_2N_2$, aus den Komponenten allein oder in A. mit Eg. auf dem Wasserbad. Hellgelbe Kristalle (aus Eg.), F. 152—155°, fast unl. in k. A. oder Ä., wl. mit gelber Farbe in h. A., l. in k. Chlf. und Eg., unl. in Na_2CO_3 und wss. Alkali; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, die durch $K_2Cr_2O_7$ dunkler wird. Konz. HCl spaltet Phenylhydrazin ab; l. beim Kochen mit alkoh. KOH, fällt auf Zusatz von W. nach Abdunsten des A. wieder aus; geht beim Kochen mit alkoh. $NH_2OH \cdot HCl$ nicht ins Oxim über (Unterschied von der Phenacylverb.). — *m-Methylphenacylnaphtalimidin* (V.), aus Naphtalidmethyl-m-tolylketon in konz. NH_3 beim Einleiten von NH_3 und

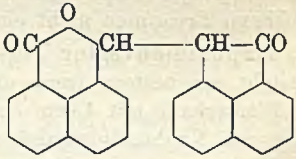
IV. 

V. 

mehrtägigem Schütteln; weifse Nadeln (aus A.), F. 152—153°, leichter l. in k. A. als das Tolylketon; unl. in KOH, zersetzt sich beim Kochen damit unter Geruch nach Methyl-m-tolylketon, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; wird durch HCl schwer, rascher, aber unter teilweiser Zers. beim Erwärmen mit KOH oder im Sonnenlicht übergeführt in eine gelbe, isomere Verb. vom F. 234° unter Zers. Diese Verb. ist in KOH unl., wird beim Kochen damit oder mit HCl zersetzt. Andere Verss., Verseifung etc., führten zu keinem greifbaren Reaktionsprod.

Naphtalidpinakolin (VI.) aus Naphtalaldehydsäure und Pinakolin in alkal. Lsg.; Kristalle (aus A.), F. 113—114°, unl. in W. und Ä., ll. in h. A. und k. Chlf., unl. in Alkalien, zersetzt sich beim Kochen damit. — *Oxim*, $C_{18}H_{19}O_3N$; entsteht in saurer Lsg. und ist unl. in Alkalien, daher wieder das Oxim der Pseudosäure; Kristalle (aus A.), F. 187—189°; ll. in A. und Chlf., unl. in W. u. Alkalien; kochende HCl spaltet NH_2OH ab. — *Naphtalidacenaphtenon* (VII.), aus Naphtalaldehydsäure

VI. 

VII. 

in Alkali und Acenaphtenon in A.; Kristalle (aus Eg.), F. 226—227°, l. in Xylol, wl. in Eg., unl. in A., Ä., Chlf. und Bzl. (Monatshefte f. Chemie **26**. 749—63. 24/7. [6/4.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

G. Mazzara und **A. Borgo**, *Neue Untersuchungen über das Monochlor- und über das Monochlortribrompyrrol.* X. Mitteilung. (Vergl. S. 488.) Das bereits kurz beschriebene unbeständige *Monochlorpyrrol* (vgl. MAZZARA, Gaz. chim. ital. **32**. I. 510; C. **1902**. II. 522) entsteht durch Einw. von 25 g Sulfurylchlorid auf 10 g Pyrrol und zeigt einen noch stärkeren Geruch nach bitteren Mandeln, als das Dichlorpyrrol. Wie dieses läfst es sich in der S. 488 beschriebenen Weise besser als nach dem früher (vgl. MAZZARA, Gaz. chim. ital. **32**. II. 313; C. **1903**. I. 587) angegebenen Verf., in äth. Lsg. (10 g) durch Brom (45 g) mittels eines CO_2-Stromes in das *Monochlortribrompyrrol*, C_4ClBr_3NH, F. 90—100°, überführen; Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 310—332 (ber. 338,5). Liefert beim Erhitzen (10 g) in 50 g Methyl-

alkohol mit 2,5 g in CH_3OH gel. KOH u. 6 g CH_3J auf dem Wasserbade das *Methylmonochlortribrompyrrol*, $C_4ClBr_3NCH_3$, aus A. lange, glänzende, perlgraue Nadeln, F. 138°, die bei der Oxydation mit HNO_3 wiederum *Methyldibrommalcinimid*, $C_4Br_2O_2NCH_3$, F. 121°, ergaben. Danach müssen das Monochlorpyrrol und das Monochlortribrompyrrol das Chlor in α-Stellung enthalten. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 19—27. 4/8. 1905. [11/11. 1904.] Parma. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

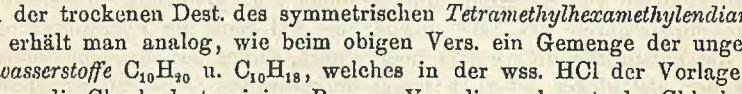
G. **Mazzara** und A. **Borgo**, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Pyrrol-α-carbonsäure.* XI. Mitteilung. (Vergl. vorst. Ref.) Wie vorauszusehen war (vergl. auch MAZZARA, Gaz. chim. ital. **29**. I. 340. 371. 383; C. **99**. II. 477. 478. 479), lassen sich aus dem *Methyläther* der *Pyrrol-α-carbonsäure* durch SO_2Cl_2 die entsprechenden Mono-, Di- und Trichlorderivate gewinnen, doch entsteht bei der Darst. der Trichlorverb. zugleich die Dichlorverb., und bei Darst. der Mono- u. Dichlorprodd. zugleich geringe Mengen der höher chlorierten Verbb.

Experimenteller Teil. *Methylester der Trichlorpyrrol-α-carbonsäure*, $C_4Cl_3 \cdot (COOCH_3)NH$. Das nach CIAMICIAN und SILBER (Gaz. chim. ital. **12**. 28) durch 8—10-stdg. Erhitzen von 8 g Ammoniumcarbonat, 2 g Pyrrol und 10 g destilliertem W. in Einschmelzröhren bei 140° gewonnene NH_4-Salz der Pyrrol-α-carbonsäure wurde in das entsprechende Ag-Salz übergeführt, dieses mit überschüssigem CH_3J erhitzt, u. der *Methylester* mit H_2O-Dampf überdestilliert (Ausbeute an Methylester ca. 10 g aus 24 g Pyrrol). Zu 5 g dieses Esters, weifse Nadeln, F. 73°, in 50 g absolutem Ä. wurden tropfenweise unter Schütteln 19 g SO_2Cl_2 bei Eiskühlung gefügt und nach etwa 12-stdg. Stehen mit H_2O-Dampf destilliert. Der Rückstand bildet nach wiederholtem Umkristallisieren aus sd. A. glänzendweifse Nädelchen des *Trichlorpyrrol-α-carbonsäuremethylesters*, F. 189°, swl. in W., wl. in k. A. u. PAe. Im Destillat befinden sich geringe Mengen des *Methylesters der Dichlorpyrrol-α-carbonsäure*, der rein aus 5 g Pyrrol-α-carbonsäuremethylester in 50 g Ä. durch 11 g SO_2Cl_2 erhalten wurde. Der mit H_2O-Dampf übergetriebene *Ester*, $C_4Cl_2H(COO \cdot CH_3)NH$, bildet, mehrmals aus verd. A. und sd. PAe. umkristallisiert, weifse, sehr dünne Nadeln, F. 132—134°, wl. in k. W., l. in sd. W. und in PAe. — *Methylester der Monochlorpyrrol-α-carbonsäure*, $C_4ClH_2NHCOOCH_3$. B. aus 5 g Pyrrol-α-carbonsäuremethylester in 50 g absolutem Ä. durch 6 g SO_2Cl_2. Der durch Dest. im H_2O-Dampfstrom nicht rein erhaltene Ester gab bei der Verseifung mit verd. KOH-Lsg. die *Monochlorpyrrol-α-carbonsäure*, aus sd. W. weifse, etwas rosa gefärbte Kristalle, bei 130° erweichend unter Zers. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 104—11. 4/8. [14/1.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

G. **Mazzara** u. A. **Borgo**, *Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α-Methylindol (Methylketol).* Wie die Chlorderivate des Pyrrols, gedenken Vff. mittels Sulfurylchlorid auch die Halogenierungsprodd. von *Indol*, *Methylketol* und *Skatol* zu gewinnen. Bei tropfenweisem Zusatz von 8,5 g Sulfurylchlorid (1 Mol.) zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 8 g α-Methylindol in 200 g absolutem Ä. wurde als Rk.-Prod. durch wiederholte Dest. mit H_2O-Dampf das *Monochlor-α-methylindol*, $C_8H_4Cl(CH_3)NH$, erhalten (Ausbeute 2 g Reinprod.). Aus PAe. grofse, weifse, glänzende Schuppen, F. 98° unter Zers., wl. in sd., fast unl. in k. W., unl. in k. verd., bis 10%ig. Laugen, sll. in Ä., l. in w. PAe. und w. H_2SO_4. Seine Schwindel erregenden Dämpfe färben einen mit HCl angefeuchteten Fichtenspan rot; es verflüchtigt sich beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4; färbt bei kurzer Einw. Filterpapier zunächst gelb, dann rosa. In seinem penetranten Fäkalgeruch erinnert es an β-Methylindole; wahrscheinlich enthält es auch das Cl-Atom in β-Stellung, da, nach den Erfahrungen beim Pyrrol (vgl. vorst. Ref.), wenn die α-Stellung besetzt, das Cl in die β-Stellung zu treten pflegt. — In dem bei der Dest. mit H_2O-

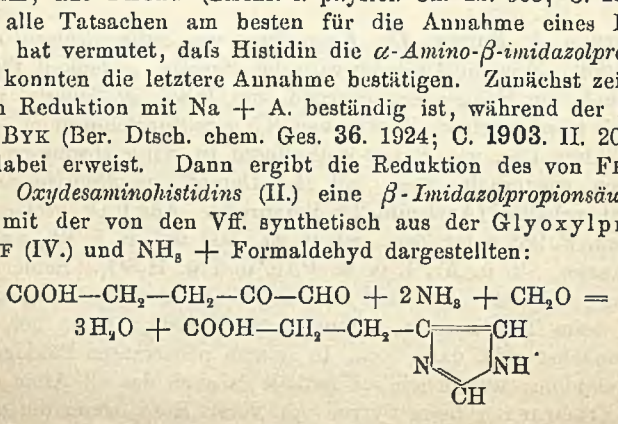
Dampf verbleibenden Rückstand ist eine noch nicht näher untersuchte amorphe, gelbe *Substanz*, l. in sd. PAe. u. KOH, enthalten. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 100—4. 2/8. [10/2.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

M. Konowalow u. **S. Wojnitsch-Sjanoshenski**, *Über die Darstellung neuer Polymethylenimine nach Ladenburg.* (Vorläufige Mitteilung.) Das chlorwasserstoffsaure Salz des *symmetrischen Tetramethyltetramethylendiamins*, $(CH_3)_2CNH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNH_2(CH_3)_2$, wird in kleinen Portionen der trockenen Dest. unterworfen und das Destillat in wss. HCl aufgefangen. Man erhält als wasserunl. Öl ein Gemisch der *Kohlenwasserstoffe* C_8H_{14} u. C_8H_{16} vom Kp_{754}. 130—135°, und aus der wss. Lsg. ein Gemenge verschiedener Basen. Aus diesem gelang es, das *Tetramethylpyrrolidin* (2,2—5,5-Methyltetramethylenimin) (I.) als *Benzoylverbindung*, $C_8H_{16}N \cdot COC_6H_5$, zu isolieren; F. 67,5—68°.



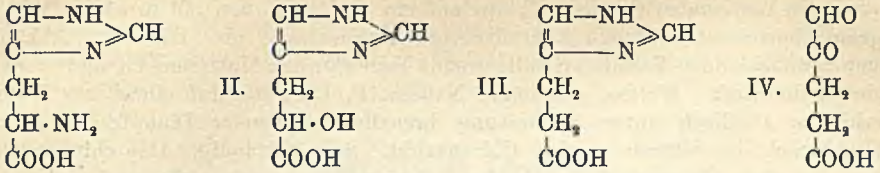
Bei der trockenen Dest. des symmetrischen *Tetramethylhexamethylendiaminchlorhydrats* erhält man analog, wie beim obigen Vers. ein Gemenge der ungesättigten *Kohlenwasserstoffe* $C_{10}H_{20}$ u. $C_{10}H_{18}$, welches in der wss. HCl der Vorlage unl. ist, und ferner die Chorhydrate einiger Basen. Von diesen konnte das Chlorhydrat des *2,2-7,7-Methylhexamethylenimins* (II.), $C_{10}H_{20}NH \cdot HCl$, leicht isoliert werden. Die freie Base hält 1 Mol. W. in fester Bindung, $C_{10}H_{20} > NH \cdot H_2O$; dieses Hydrat hat F. 36—36,5°; Kp_{749}. 236,5—237°; D^{16}_0. 0,8791; $n_D^{16} = 1,4578$. Das Hydratw. des Imins kann durch Erhitzen mit BaO auf 190° entfernt werden; F. der reinen Base (?) 140,5—141°; die letztere vereinigt sich leicht wieder mit W. Das *Benzoylderivat* der Base, $C_{10}H_{20} > NOCC_6H_5 \cdot H_2O$, kann nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt werden; F. 76,5—77°; seidenglänzende Nädelchen, welche in A. und Bzl. ll., in PAe. wl. sind. Auch eine Nitrosoverb. der Base, ein Oxalat vom F. 226°, ein in W. wl. Bromhydrat vom F. 149°, ein in W. ll. Sulfat, ein zers. Bromaurat und ein in A. und Bzl. l. Pikrat vom F. 117,5—118° wurde dargestellt. — Die Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 523—30. 14/8. [5/4.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.) LUTZ.

F. Knoop u. **A. Windaus**, *Die Konstitution des Histidins.* Während S. FRÄNKEL (Monatshefte f. Chemie **24**. 229; C. **1903**. II. 55) im Histidin einen Dihydropyrimidinring annahm, hat PAULY (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 508; C. **1904**. II. 1289) gezeigt, dafs alle Tatsachen am besten für die Annahme eines Imidazolringes sprechen, und hat vermutet, dafs Histidin die *α-Amino-β-imidazolpropionsäure* (I.) sei. Die Vff. konnten die letztere Annahme bestätigen. Zunächst zeigten sie, dafs Histidin gegen Reduktion mit Na + A. beständig ist, während der Pyrimidinring sich nach A. BYK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1924; C. **1903**. II. 208) als höchst unbeständig dabei erweist. Dann ergibt die Reduktion des von FRÄNKEL (l. c.) beschriebenen *Oxydesaminohistidins* (II.) eine *β-Imidazolpropionsäure* (III.), die identisch ist mit der von den Vff. synthetisch aus der Glyoxylpropionsäure von L. WOLFF (IV.) und NH_3 + Formaldehyd dargestellten:



Dadurch ist mit Sicherheit das Vorkommen eines Imidazolringes im Histidin

erwiesen; die noch ungewisse Stellung der Aminogruppe wollen die Vff. durch einen Oxydationsvers. feststellen.



2 g Oxydesaminohistidin wurden mit 12 ccm konz. HJ u. 0,6 g rotem P 8 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt und dann eingeengt. Es scheidet sich das unreine Jodhydrat der *Imidazolpropionsäure* aus, das auf Ton abgesaugt wird. Es wird dann in wss. Lsg. mit Phosphorwolframsäure in geringem Überschufs gefällt, der Nd. aus h. W. umkristallisiert; rechteckige Tafeln, die sich über 300° zersetzen. Die Imidazolpropionsäure wird aus dem Phosphorwolframat in bekannter Weise frei gemacht und scheidet sich aus acetonhaltiger Lsg. in derben Prismen vom F. 208 bis 209° aus. $C_6H_8N_2O_2$. Ausbeute 30%. Ll. in W., wl. in A. u. Methylalkohol, fast unl. in Ä. und Aceton. — Bei Eindampfen mit verd. HNO_3 scheidet sich das *Nitrat* $C_6H_8N_2O_2 \cdot HNO_3$ in langgestreckten 6seitigen Blättern aus. Ll. in W., wird aus der Lsg. in Methylalkohol durch Ä. gefällt; zers. sich zwischen 143—148°. — *Chloroplatinat*, $(C_6H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, gelbrote Würfel, l. in h. W. Zersetzungspunkt bei 209°. — Die Imidazolpropionsäure gibt kristallisierende Salze mit HCl u. HJ; wie Histidin liefert sie in alkal. Lsg. amorphe Fällungen mit Silbersalzen und Hg-Verbb. Das Cu-Salz kristallisiert aus h. W. in kleinen, blauen Nadeln.

Synthese der β-Imidazolpropionsäure. Zu Glyoxylpropionsäure, dargestellt nach L. Wolff aus Dibromlävulinsäure + H_2O, wurde einmol. Formaldehyd u. dreimol. konz. NH_3 tropfenweise gefügt. Das Gemisch blieb einen Tag stehen, wurde dann konz. und mehrfach mit Essigsäure eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig W. gelöst, durch Methylalkohol von unl. Beimengungen befreit; aus dem Filtrat schied sich beim Einengen direkt die Imidazolpropionsäure aus, oder sie wurde in der angegebenen Weise über das Phosphorwolframat gereinigt. Die auf die eine oder andere Art erhaltene S. $C_6H_8N_2O_2$ erwies sich mit der aus Histidin dargestellten als völlig identisch. Die Ausbeute an synthetischer Säure betrug ca. 10%. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 144—47. August. Freiburg i/B. Med. Abteil. d. chem. Univ. Lab.) Neuberg.

N. Menschutkin, *Über den Einflufs indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen.* Die Angaben von A. Pinner und A. Franz über den Einflufs indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1539; C. **1905**. I. 1561) wurden vom Vf. bereits früher in verschiedenen Abhandlungen gebracht. Von diesen werden angeführt: 1. Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1398; C. **95**. I. 277). — 2. Zur Kenntnis der aliphatischen Kohlenstoffketten: Umsetzungsgeschwindigkeiten der primären Amine mit Bromallyl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2775; C. **98**. I. 596); zur Frage über den Einflufs chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten (Z. f. physik. Ch. **34**. 157; C. **1900**. II. 415). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2465—66. 26/6. St. Petersburg. Sosnovka. Polytechnikum.) Bloch.

Hunkiarbéyendian Lacroix, *Über die Chininformiate.* 1. *Neutrales Chininformiat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot (CO_2H_2)_2$. B. durch Auflösen von reinem Chinin in zwei Teilen Ameisensäure. Lange, weifse, glänzende Nadeln, unbeständig, schm. bei 95°, ver-

liert aber schon bei 50° Ameisensäure, l. in k., ll. in w. W. zu saurer Lsg. — 2. *Basisches Chininformiat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CO_2H_2$, also mit 87,56 % Chinin. B. Man verd. ein bestimmtes Gewicht Chinin mit ein wenig W. von 50° u. sättigt mit der genau berechneten Menge kristallisierter Ameisensäure ab. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Formiatkristalle trennt man von den Mutterlaugen und trocknet sie an der Luft. Weifse, glänzende Nadeln, F. 132°, die auf einem zur Rotglut erhitzten Pt-Blech unter Ausstofsung brenzlich riechender Dämpfe verbrennen. Geschmack ist bitterer als bei Chininsulfat. Sehr beständig. Das chininreichste und löslichste Chininsalz. In W. bei höherer Temperatur mehr und mehr l. zu neutraler Lsg., bei 16° in 19 Tln. W., bei 32° in 8, bei 42° in 6 Tln. l. 88 %ig. A. löst $^1/_3$ seines Gewichts bei 20°, Chlf. löst 12 %, 65 %ig. Ä. löst Spuren, in Vaseline und Olivenöl scheint es unl. $[\alpha]_D = -141,1°$ (4,0092 g in 200 ccm W. bei 21° $\alpha_D = 5° 40'$). $n_{21} = 1,336$. Die wss. Lsg. des basischen Chininformiats fluoresziert nicht. Auf den Organismus übt sie keine Reizwirkung aus. NH_4OH liefert einen im Überschufs l., KOH und Alkalicarbonate einen unl. weifsen Nd. Mit Tannin trübt sich die Chininformiatlsg. und fluoresziert. Bromwasser gibt einen hellgelben, wieder l. Nd.; die hellrosa gefärbte Lsg. wird rotviolett. Ein Überschufs des Reagens liefert einen gelben, in NH_3 l. Nd. Bromw. und einige Tropfen Kaliumferrocyanid gibt einen hellgrünen, mit NH_3 zuerst rot, dann olivengrün werdenden Nd. Jodlsg. gibt einen dunkelgelben Nd. (J. Pharm. Chim. [6] **22.** 99—103. 1/8. [5/7.*].) LEIMBACH.

Thomas B. Osborne u. **Isaac F. Harris**, *Die Löslichkeit von Globulin in Salzlösungen.* Das Lösungsvermögen von Salzlsgg. für Edestin (Globulin) kann mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Es können je nach dem Salzgehalt der Lsg. zwei verschiedene Lsgg. entstehen, einmal bei relativ reichlichem Salzgehalt eine solche, aus der durch Verdünnen mit W. das Edestin wieder ausfällt, ferner bei geringem Salzgehalt eine Lsg., in der beim Verdünnen mit W. oder bei der Dialyse keine Fällung auftritt. Auch geringe Säuremengen bewirken keine Ausscheidung. Lsgg. der ersten Art entstehen bei Verwendung von Salzen, die aus starken Basen u. SS. bestehen, Lsgg. der letzteren Art bilden sich bei Anwendung von Salzen mit schwachen Basen. Kleine Mengen von freien Basen u. SS. beeinflussen Salzlsgg. von Edestin sehr stark. Vff. haben deshalb ihre Verss. nur mit reinem Edestin und mit Lsgg. von reinen Salzen ausgeführt. Salze von Edestin, wie das Chlorid und Sulfat, sind schwerer l. in W. als das Edestin selbst. Gleiche Mengen von Normallsgg. der meisten aus starken Basen u. starken SS. zusammengesetzten Salze haben dem Edestin gegenüber gleiches Lösungsvermögen. Untersucht wurden: Na, K, Cs, NH_4, Ba, Sr, Ca, Mg als Chloride und Na, K, Li u. Mg als Sulfate. Ausnahmen machten die Nitrate von Na, K, Ca und Sr, LiCl, die Bromide von Na, K, Ba, Ca und Li und die Jodide von K und Na. — Vff. vergleichen die Löslichkeit des Edestins in Salzlsgg. (Salz = starke Base plus starke Säure) mit der Lsg. unl. anorganischer Salze in Lsgg. anderer Salze unter Bildung komplexer Salze in Lsg. — Salze, welche starke Basen u. schwache SS. enthalten, besitzen ein gröfseres Lösungsvermögen für Edestin als die entsprechenden Salze mit starken SS. Na_2CO_3, Kaliumchromat, Natriumsulfit u. Natriumthiosulfat lösen in absteigender Reihe Edestin. Umgekehrt haben schwache Basen in Verb. mit starken Säuren ein geringeres Lösungsvermögen als die entsprechenden Salze mit starken Basen. Nach dem Lösungsvermögen ordnen sich die Salze wie folgt: Manganchlorid, -sulfat und Eisensulfat. Gegen Acetatlsgg. verhält sich Edestin anormal. Es ist unl. in Lsgg. von Na-, K- u. NH_3-Acetat, fast so l. in Lsgg. von Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Acetat als in Lsgg. der Chloride dieser letzteren Basen. In Lsgg. von Silber-, Kupfer- und Bleiacetat ist Edestin fast so l. als in der freien S.

der entsprechenden Konzentration selbst. Die Acetate von Zink und Quecksilber lösen Edestin nicht. — Salze der leichten Metalle in Kombination mit starken SS. verhalten sich wie eine Mischung eines neutralen Salzes mit freier S., wie z. B. eine Mischung von NaCl und HCl. Eisenchlorid dagegen verhält sich wie freie Salzsäure. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 151—71. 1/8. Lab. of the Connecticut Agricult. Experim. Station.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Speicherung von gewissen Schwermetallsalzen in den Zellen. Zusammenhang der intensiven Giftwirkungen des Höllensteins und des Sublimats etc. mit dieser Speicherung.* Um einen scharfen mikrochemischen Nachweis des gebundenen Silbers zu führen, und damit die Lokalisation der das Ag bindenden Eiweifsstoffe aufzufinden, wurden vom Vf. folgende Methoden angewendet: die Objekte (Algen, Hefe, niedere Tiere, höhere Pflanzen) wurden in $AgNO_3$-Lsg. gelegt, 5—10 Minuten lang in 0,1 %ig. Lsg., ein paar Stunden in 0,01 %ig. und einige Tage in 0,0001 %ig. Lsg., dann gewaschen und direkt oder nach Behandlung mit verd. HCl der Einw. von H_2S oder Sonnenlicht oder einem photographischen Entwickler ausgesetzt.

Die Alge Spirogyra zeigte nach 12stünd. Liegen in $AgNO_3$-Lsg. (1 : 1000) bei der Behandlung mit HCl u. H_2S intensive Schwärzung des Zellplasmas u. des Zellkernes. Die Plasmapartien waren nicht gleichmäfsig geschwärzt, vielmehr wechselten ganz grofse, schwarze Plasmateile oder auch schwarze Körnchen mit durchsichtig bräunlich gefärbten Teilen ab. Manche Zellenfäden zeigten sich von einer schwarzen Scheide umgeben, die wahrscheinlich einer Rk. des $AgNO_3$ mit der häufig vorhandenen Schleimhülle ihre B. verdankt. Bei zu grofser Verdünnung der $AgNO_3$-Lsg. bleibt diese Rk. aus. In 1 %ig. $AgNO_3$-Lsg. stirbt die Alge ab.

Hefe ist imstande, aus einer 0,0001 %ig. $AgNO_3$-Lsg. noch Ag an sich zu reifsen. Ihre Lebensfähigkeit wird dadurch sehr beeinträchtigt, aber binnen zwei Tagen noch nicht ganz aufgehoben. 20 g Prefshefe von 30 %. Tr.-S. in 200 ccm 1 %ig. $AgNO_3$-Lsg. gelegt, speichert in einer Minute Ag auf und verliert Gär- und Vermehrungsvermögen völlig, ebenso in 200 ccm 0,1 %ig. Lsg. nach 2 Minuten und in 2 l 0,01 %ig. Lsg. nach 3 Minuten. Spirogyren und Cladophoren zeigen selbst in Lsgg. 1 : 100000000 gelegt, noch Ag-Rk., Blütenpflanzen wie der Stengel einer Päonia nehmen in 0,1 %ig. Lsg. Ag auf, lebende Algen noch bei einer Verdünnung 1 : 10000000. Das Bindungsvermögen der Hefe für $AgNO_3$ schwankt zwischen 0,2 und 2 g für 20 g Prefshefe.

Cu- und Hg-Salze werden von vielen Zellen in ebensolcher Verdünnung wie das Ag-Salz aufgenommen. In 1 %ig. Lsg. wirken sie augenblicklich tödlich, in 0,01 %ig. erst nach 10 Minuten. 50 ccm 0,001 %ig. Lsg. vergiften 10 g Algen (feucht gewogen), 50 ccm 0,0001 %ig. Lsg. haben diese Wirkung nicht mehr. Das Protoplasmaeiweifs fordert demnach weniger als 1 % seines eigenen Trockengewichts von Cu- und Hg-Salzen, um getötet zu werden.

Mit dem enormen Aufspeicherungsvermögen der Zellen für Cu-Salze hängt vermutlich die oft beobachtete Giftwirkung des destillierten W. zusammen u. beruht auf der Ggw. von Spuren Cu in dem aus kupfernen Destillierblasen kommenden W. (Pharm. Centr.-H. **46**. 605—9. 3/8.) LEIMBACH.

F. H. Alcock, *Bemerkung über die Asche von Myrrhe.* 20 g harzfreier und lufttrockener Gummi lieferte 1,263 g oder 6,315 % Asche, welche zur Neutralisation 23,7 ccm n. HCl erforderte. 0,095 g = 7,52 % der Asche waren in HCl unl., das

Filtrat lieferte 0,928 g = 73,47 % $CaCO_3$, während Mg als 0,257 g Mg-Pyrophosphat gewogen wurde, entsprechend 15,4 % Mg-Carbonat. Der Rest bestand aus Alkali mit Spuren anderer Radikale. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 128. 29/7.) LEIMBACH.

H. Wippell Gadd, *Die Chemie und Pharmazie der Blätter von Viola odorata.* Veilchenblätter sind schon sehr lange als Heilmittel benutzt worden und wurden in den letzten Jahren auch gegen krebsartige Gewächse empfohlen. In einem kürzlich veröffentlichten Falle soll die Heilung mit Blättern von Viola odorata gelungen sein, was den Vf. veranlafst, das wirksame Prinzip in diesen Blättern zu suchen.

Bereits 1883 hat MANDELIN durch Extraktion mit w. Alkohol in Viola tricolor, var. arvensis und Viola odorata ein Glucosid von der Zus. und den Eigenschaften des Quercitrins aufgefunden, das beim Kochen mit verd. Mineralsäuren sich unter B. von Quercetin und einem fermentierbaren Zucker zersetzte. Auch Salicylsäure hat er in geringen Mengen entdeckt, in V. odorata aber erst nach dem Kochen mit verd. HCl.

Vf. hat nun die durch 2-stdg. Kochen mit rektifiziertem Alkohol extrahierte Glucosidmenge nach Behandlung mit verd. Mineralsäure aus der Menge des mit FEHLINGscher Lsg. erhaltenen Cu_2O bestimmt u., als *Quercitrin* berechnet, = 3,7 % gefunden. Salicylsäure konnte er nicht nachweisen.

Zur weiteren Unters. wurden die Blätter von Viola odorata durch 4—5-tägiges Erhitzen auf 50°, wobei sie 80 % ihres Gewichts verloren, getrocknet u. gepulvert. 25 g des Pulvers werden bei 80° mit PAe. extrahiert und der PAe. dann durch einen Luftstrom entfernt. Der Rückstand, 2,5 % der trocknen Blätter, ist ölig, geruchlos, leichter als W., unl. in W., l. in Alkalien. Das Filtrat, das nach dem Schütteln mit verd. SS. erhalten wurde, gab keine Rk. auf Alkaloide. Beim Stehen wurden an der Oberfläche des Öles einige Minuten lang tafelförmige Kristalle beobachtet.

Die mit PAe. extrahierten Blätter werden mit abs. A. im Soxhletapp. weiter extrahiert. Die alkoh. Lsg., die erst nach dem Kochen mit SS. mit FEHLINGscher Lsg. reagierte, wurde auf dem Wasserbad eingedampft und hinterliefs einen körnigen Rückstand, der aufserordentlich lebhaft W. aufnahm und die Isolierung von Kristallen selbst im Vakuum über H_2SO_4 nicht ermöglichte. In den wasserunl. Teilen konnte kein Alkaloid nachgewiesen werden; die wss. Lsg. hinterliefs nach dem Verdampfen auf dem Wasserbad einen intensiv süfsen Rückstand, der aber auch nicht zur Kristallisation zu bringen war. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 132—33. 29/7.) LEIMBACH.

Ernst Küster, *Über den Einflufs von Lösungen verschiedener Konzentration auf die Orientierungsbewegungen der Chromatophoren.* Im Anschlufs an die Unterss. von SENN (87. Vers. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. Wintherthur **1904**), der gefunden hatte, dafs die Dunkellage der Chlorophyllkörner durch eine ungleiche Verteilung der auf sie chemotaktisch wirksamen Stoffe zu erklären sei, dafs aber die Lage im Licht, sei es diffus oder intensiv, von Qualität, Intensität und Richtung der Strahlen abhängig ist, berichtet Vf. über Verss. an einigen *Meeresalgen,* die in Meerwasser von erhöhter, bezw. erniedrigter Konzentration gehalten wurden. Vf. folgert aus seinen Beobachtungen, dafs bei Anwendung von hypertonischen und hypotonischen Lsgg. der durch das umgebende Medium bedingte wechselnde Turgordruck der Zelle oder irgend ein mit diesem in naher Beziehung stehender Faktor die Orientierungsbewegungen der Chromatophoren in ihrer Richtung bestimmt. Die Chromatophoren haben die Tendenz, bei Einw. hypertonischer Lsgg. an die Seitenwände (Profilstellung), bei Einw. hypotonischer Lsgg. an die Aufsenwand (Flächenstellung) zu rücken. Vielleicht ruft auch der Wechsel von Licht und Dunkelheit ähnliche

Änderungen im Turgordruck der Zellen hervor. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23.** 254 bis 256. 24/7. [27/6.].) MACH.

Ivar Bang, *Über Präcipitine.* Vf. ging von der Annahme aus, dafs man zwecks Isolierung eines Präcipitins dieses durch einen Serumeiweifskörper von anderen Fällungsgrenzen ausfällen und aus dem Niederschlag, dem Präcipitat, nach dem Lösen in wenig Säure oder Lauge das Präcipitin aussalzen könnte für den Fall, dafs im Präcipitin eine reversible Verb. vorliegt. Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Rinderserum wurden kräftig präcipitierende Sera gewonnen. Das Präcipitin geht in die Euglobulinfraktion und findet sich nach deren Dialyse in dem in W. löslichen Teil; es wird auch durch Sättigung mit NaCl gefällt. Am reinsten, aber immer noch sehr unrein, erhält man es durch Erhitzung der nach Salzfraktionierung und Dialyse gewonnenen Fl. auf 64°; dabei koaguliert viel Eiweifs, und in Lsg. bleibt unverändertes Präcipitin.

Diese Lsg. gibt einen Nd. mit einer Pseudoglobulinlsg., der in schwach alkal. W. ll. ist. Bei $^1/_3$ Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ entsteht ein Nd., der in W. zum Teil l. ist, aber in Lsg. geht nicht das Präcipitin mit unveränderten Eigenschaften; denn es erzeugen sowohl das spez. Eiweifs (Rinderserum) wie Ovalbumin Ndd.

Vf. beobachtete ferner, dafs, während die scheinbar ganz gleichartigen Präcipitine teils mit Serumalbumin und Serumglobulin gleich starke Ndd. gaben, andere dieses nur mit Serumglobulin taten.

Dieser Befund wirft ein Licht auf einen strittigen Punkt der Immunisierungsfrage; er lehrt, dafs bei Vorbehandlung mit Vollblut sowohl nur auf Blutglobuline wie auf alle Bluteiweifskörper reagierende Präcipitine gebildet werden können. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 149—50. August. Lund.) NEUBERG.

Wilhelm Knoepfelmacher u. **Heinrich Lehndorff**, *Das Hautfett im Säuglingsalter.* Kinder, welche mit Frauenmilch allein oder mit Frauenmilch nebst Beikost ernährt wurden, besafsen ein Hautfett, das in allen Monaten eine wesentlich höhere Jodzahl aufwies als „Kuhmilchkinder". (Ztschr. f. experim. Path. u. Ther. **2.** 133—42. 21/7. Wien. Carolinen-Kinderspital.) ABDERHALDEN.

C. Hugh Neilson u. **Oliver P. Terry**, *Der Einflufs gewisser Salze und von Traubenzucker auf die Umwandlung des Glykogens in Traubenzucker.* Mit der Zunahme des Traubenzuckers nimmt die Umwandlung des Glykogens in diesen ab. Erhöhter Traubenzuckergehalt des Blutes hält den Abbau des Glykogens zurück. Auch $CaCl_2$ wirkt hemmend auf die Umwandlung des Glykogens. Natriumcitrat dagegen hat einen beschleunigenden Einflufs. (Amer. Journ. of Physiology **14.** 105 bis 111. 1/8. Medical Depart. of the St. Louis Univ.) ABDERHALDEN.

Percy Goldthwait Stiles u. **William Herbert Beers**, *Verdeckung der Wirkung von Ionen durch gelöste organische Substanzen.* Die Vff. zeigen, dafs die Wrkgg. bestimmter Salzlsgg. auf Gewebe, speziell auf den *Muskel*, sehr stark durch die Anwesenheit organischer Verbb. mit grofsem Molekulargewicht (Eiweifs, Stärke) beeinflufst werden. (Amer. Journ. of Physiology **14.** 133—37. 1/8. Massachusetts Institute of Technology.) ABDERHALDEN.

C. Neuberg und **Grosser**, *Eine neue schwefelhaltige Substanz aus dem Hundeharn.* (*Vorläufige Mitteilung.*) J. ABEL hat vor Jahren mitgeteilt, dafs Hundeharn bei Erhitzen mit Alkalien ein Alkylsulfid, wahrscheinlich $(C_2H_5)_2S$ entwickelt, das sich aus einer unbekannten Vorstufe abspaltet. Die Vff. fanden, dafs letztere basischer Natur ist; sie wird aus dem Hundeharn durch Phosphorwolframsäure ge-

fällt und kann nach Zers. des Nd. durch Mineralsäure mit Kaliumwismutjodid isoliert werden. Die zu Grunde liegende Base erwies sich als *Diäthylmethylsulfiniumhydroxyd*, $(C_2H_5)_2S(CH_3)\cdot OH$. In dieselbe Verb. geht verfüttertes Äthylsulfid über, das man in Öl verabfolgt.

Die B. der Sulfiniumbase im Tierkörper ist wie folgt zu deuten. Das im Darm durch Fäulnis aus Cystin entstehende Diäthylsulfid wird durch den Vorgang der Methylierung entgiftet, wobei es in die genannte Schwefelbase übergeht. Beim Selen u. Tellur ist physiologische Methylierung schon lange bekannt, ihnen schliefst sich der S in Form des Diäthylsulfids an. Die Vff. machen noch darauf aufmerksam, das $KJ\cdot WiJ_3$ ein sehr brauchbares Fällungsmittel nicht nur schwefelhaltiger, sondern auch anderer basischer Verbb. ist, wie sie z. B. bei der Eiweifsspaltung auftreten. (Centralbl. f. Physiolog. **19**. 316. 12/8. [15/6.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

Hans Euler, *Zur Kenntnis der Katalasen.* In Ergänzung einer früheren Mitteilung (Arkiv för Kemi **1**. 357; C. **1905**. I. 943) teilt Vf. folgendes mit. Der Prefssaft des in Schweden häufigen Pilzes Boletus scater zersetzt H_2O_2 sehr energisch. Das Enzym bleibt mehrere Tage ungeschwächt wirksam; es entspricht LOEWs β-Katalase, da es gegen SS. empfindlich ist und von sehr geringen Mengen Alkali in seiner Wrkg. unterstützt wird. Die Zers. des H_2O_2 ist bei Enzymüberschufs eine Rk. I. Ordnung. Das Ferment dürfte übrigens bei der intramolekularen Atmung der Pilze keine Rolle spielen. Mit der „Fettkatalase" und „Blutkatalase", über die schon früher berichtet ist, ist das Pilzenzym kaum identisch; sie alle aber sind viel wirksamer als kolloidales Pt. Die Fähigkeit zur Zersetzung von H_2O_2 geht bei animalischen und vegetabilischen Katalasen der lipolytischen Wrkg. parallel. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 1—15. August. Stockholm. Hochschule.) NEUBERG.

Emil Reiss, *Über das Verhalten von Fermenten zu kolloidalen Lösungen.* Im Hinblick auf die jüngst erschienene Arbeit von DAUWE (Seite 148) weist Vf. darauf hin, dafs er schon früher das Verhalten von Fermenten zu kolloidalen Lsgg. untersucht hat. Er hat gefunden (Berl. Klin. Wochenschr. **1904**. Nr. 45), dafs Lab und Trypsin aus wss. Lsg. in die sehr wahrscheinlich kolloidale Lsg. von Lecithin in Chlf. übergehen. Umgekehrt geht die Katalase der Milch, die an den Milchkügelchen haftet u. daher reichlicher im Rahm als in der Magermilch vorhanden ist, beim Schütteln mit W. (Ztschr. f. klin. Mediz. **56**. Heft 1 u. 2) fast quantitativ in dieses über. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 151—52. Frankfurt a/M.) NEUBERG.

Albert Fromme, *Über das fettspaltende Ferment der Magenschleimhaut.* Vf. bestätigt durch neue Verss., dafs die Fettspaltung im Magen durch ein von der Schleimhaut produziertes Enzym besorgt wird. Letzteres findet sich auch in der von der Firma Rhenania-Aachen in den Handel gebrachten Magenschleimhauttrockensubstanz u. läfst sich im Glycerinextrakt der Magenschleimhaut vom Hund nachweisen. Es liefert jedoch nur der Fundusteil, nicht der Pylorusteil, Ferment; dasselbe läfst sich durch Glycerin ausziehen, der Extrakt ist aber erst bei mehrtägiger Extraktion wirksam. Erneutes Ausziehen der gleichen Schleimhaut ergibt einen kräftig wirksamen 2. und 3. Extrakt. Das Enzym aus Hundemagen ist dem menschlichen am ähnlichsten, es ist gegen Alkali empfindlich, nicht gegen S., dagegen ist das Enzym aus Schweinemagenschleimhaut gegen Säure empfindlich und wird durch Alkali gefördert. Das Zellferment ist in W. unl., auch im Glycerinextrakt geht die wirksame Verb. nicht durchs Filter. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 51—76. Giefsen. Medizin. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

Hans Engel, *Über das Zeit- und Fermentgesetz des Pankreassteapsins.* Die SCHÜTZ-BORISSOWsche Fermentregel, dafs die enzymatischen Spaltungsprodukte proportional den Quadratwurzeln aus den benutzten Fermentmengen sind, haben F. VOLHARD und STADE auch beim lipolytischen Enzym des Magens gültig gefunden. Durch entsprechende Verss., über deren Anstellung das Original unterrichtet, hat Vf. dieses Gesetz auch für das *fettspaltende Ferment des Pankreas* bestätigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 77—88. August. Giefsen. Medizin. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

Georg Becker, *Untersuchungen über das Zeitgesetz des menschlichen Labfermentes und dessen quantitative Bestimmung.* Das Zeitgesetz der Labung (Labmenge × Gerinnungszeit = C) gilt für menschliches Lab (Parachymosin) nicht, wie man auch die Anordnung der Verss. variieren mag. Die relative Abnahme der milchkoagulierenden Wrkg. bei längerer Versuchsdauer kommt nicht durch die erforderlichen Verdünnungsflüssigkeiten zustande. Ein Zusatz von $CaCl_2$ und Mineralsäure hat einen gerinnungsfördernden Einflufs, aufserdem eine Wrkg. auf die zeitlichen Verhältnisse; fügt man 2 ccm n.-HCl zu 100 ccm Milch, so erreicht man für kurze Zeit (5 Stdn.) eine ziemliche Annäherung an das Zeitgesetz des Kälberlabes. Für die quantitative Best. empfiehlt sich, da stets — auch bei Achylia — anwendbar, folgendes Verf.: Es wird die Saftmenge ermittelt, die nach halbstündiger Einw. im Eisschrank und darauffolgender fünfminütiger im Warmbad 10 ccm Milch, enthaltend 2% n.-HCl, zur Gerinnung bringt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 89—119. August. Giefsen. Medizin. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

von Oefele, *Kalkgehalt des menschlichen Kotes.* Aus Analysen der Literatur berechnet sich der CaO-Gehalt der Asche des menschlichen Kotes durchschnittlich zu 24,5%. Vf. hat bei einer Reihe seiner Patienten den CaO-Gehalt des Kotes bestimmt und findet in 14 Analysen zwischen 0 und 22%, durchschnittlich 6,6% CaO auf Kotasche berechnet, 0—3,5% auf Kottrockensubstanz berechnet. Meist handelte es sich um Kranke, deren Säftealkalität gegenüber der Norm des gesunden Menschen herabgesetzt war, und bei denen die Kalkausscheidung hauptsächlich durch den Harn zu erfolgen scheint. Aus den Ergebnissen seiner Analysen schliefst Vf., dafs bei Patienten, die reichlich Fleisch essen, eine starke Verarmung des Kotes an CaO erfolgt. (Pharm. Centr.-H. **46**. 610. 3/8. Bad Neuenahr. Rheinpreufsen.) LEIMBACH.

R. Abegg, *Temperatureinflufs auf die Entwicklungsgeschwindigkeit animalischen Lebens.* Nach den Verss. von PETER sind die Stadien der Entw. von Seeigeleiern gut definiert. Daher kann man ihren Temperaturkoeffizienten mit dem chemischer Reaktionen vergleichen. Als Versuchsobjekt diente Echinus microtuberculatus und Sphaerechinus granularis, ferner Beobachtungen von HERTWIG über Rana. Es ergab sich für Echinus der Temperaturkoeffizient pro 10° 2,13, für Sphaerechinus 2,15 und für Rana 2,8 (zwischen 14 und 25°). Der Temperaturkoeffizient war unabhängig davon, zwischen welchen Stadien der Entw. er beobachtet wurde. Es besteht daher eine völlige Übereinstimmung zwischen dem Temperatureinflufs auf chemische Rkk. und auf die Geschwindigkeit der Entw. animalischen Lebens. (Z. f. Elektrochemie **11**. 528—29. 18/8. [1/8.] Breslau.) SACKUR.

A. Aggazzotti, *Einwirkung des Sauerstoffs auf das durch Verdünnung der Luft bewirkte Übelbefinden. Versuche an einem Orang-Utan.* (Vgl. S. 640.) P. BERT („La pression barométrique", Paris 1878) führte das Übelbefinden unter vermindertem Druck lediglich auf Mangel an Sauerstoff (Anoxyämie) zurück, MOSSO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 308; C. **1905**. I. 1505) stellte dieser Theorie die

der Acapnie entgegen, d. h. auch die Verminderung von CO_2 im Blute unter vermindertem Druck ist nach MOSSO von Schaden für den Organismus. Verss. an dem Orang-Utan bestätigten die Annahme MOSSOs. In einer sauerstoffreichen Atmosphäre vertrug zwar das Tier weit eher eine Verminderung des Drucks, und zwar stand der Druck, bei dem die Symptome des Übelseins eintraten, in einem gewissen Verhältnis zum Prozentgehalt an Sauerstoff. So zeigte z. B. bei 38,08 % Sauerstoff sich das Übelbefinden bei 203 mm, bei 45,09 % O bei 194 mm, bei 55,76 % O bei 171 mm, bei 68,98 % bei 126 mm; bei 78,78 % O und auch noch stärkerem O-Gehalt konnte aber der Orang-Utan dessenungeachtet keine stärkere Luftverdünnung als 126 mm = 14,331 m über dem Meeresspiegel ertragen. Die Symptome des Übelseins hängen daher nicht nur von der geringeren Partialtension des Sauerstoffs ab, vielmehr offenbaren sich die Symptome des Übelbefindens bei sehr starker Verdünnung ganz unabhängig von dem Gehalt der ausgeatmeten Luft an Sauerstoff. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 94—103. 16/7. Turin. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Karl Glässner, *Über das Verhalten des Blutglobulins beim Immunisierungsvorgange.* Bei der Immunisierung mit Bakterien, Toxinen und Eiweifskörpern kann es zu einer Globulinwanderung im Blut kommen, die dann auftritt, wenn die Tiere schwerere Stoffwechselstörungen zeigen, die aber bei vorsichtiger Anwendung der Immunisierung nicht aufzutreten brauchen. Der Globulingehalt im Plasma u. im Serum der Immuntiere ist nicht wesentlich voneinander verschieden. Die Globulinvermehrung scheint somit einen mehr sekundären, der Immunisierungsinanition entsprechenden Charakter zu besitzen und keinen direkten Zusammenhang mit der Bildung und dem Vorhandensein der Antikörper zu haben. (Ztschr. f. experim. Path. u. Ther. **2**. 154—60. 21/7. Wien. Staatl. therapeut. Inst. u. chem.-pathol. Lab. d. k. k. Rudolfstiftung.) ABDERHALDEN.

Shinkishi Hatai, *Der Einflufs von Alter und Körpergewicht auf die Ausscheidung des Stickstoffs bei der weifsen Ratte.* Vf. führte seine Verss. an 89 männlichen Ratten von verschiedenem Gewicht und Alter aus. Die gesamte Urinmenge steigt bis zu einem Gewicht von 120 g an, sinkt dann wieder, um von 180 g bis zu 220 g wieder anzuwachsen und dann konstant zu bleiben. Die Gesamtmenge des ausgeschiedenen N ist ganz unabhängig von der Urinmenge u. wächst konstant und dauernd während des ganzen Lebens an. Der prozentische Wert des Harnstickstoffs ist bei kleinen Tieren 91 % des gesamten N, bei gröfseren 89 %. Die gesamte, während 24 Stdn. ausgeschiedene N-Menge bei Ratten verschiedenen Gewichts kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$N = 10^{\frac{233 + (3 \times \log B.\,W.)}{4}} \text{ oder } \log N = \frac{233 + (3 \times \log B.\,W.)}{4},$$

wobei N totale N-Menge in mg, $B.\,W.$ Körpergewicht in g bedeutet. (Amer. Journ. of Physiology **14**. 120—32. 1/8. Chicago. Neurolog. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

Th. Pfeiffer, *Beitrag zur Frage der Herkunft des Zuckers bei Durchströmung der überlebenden Leber.* Wurde die Leber mit NaCl-, RINGERscher-, Na_2SO_4-Lsg. allein, bezw. zuerst mit NaCl- oder RINGERscher Lsg. u. dann mit Na_2SO_4 gespült, und die ausfliefsende Fl. portionsweise aufgefangen und auf Zucker untersucht, so ergab sich, dafs oft kein Zucker von der Leber abgegeben wurde, nur in einzelnen Fällen wurden Zuckermengen von 0,025—0,15 % gefunden. Wurde nun der Spülfl. Traubenzucker, resp. Lävulose zugesetzt, so konnte man in keinem Falle eine

deutliche Zunahme an Traubenzucker finden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2.** 161—65. 21/7. Graz. Medizin. Klinik.) ABDERHALDEN.

Ernst Frey, *Die quantitative Zusammensetzung der Galle unter dem Einfluſs der gallentreibenden Gichtmittel.* Die gallentreibende Wrkg. von Salicylsäure, Benzoesäure, Chloralhydrat und Colchicin äuſsert sich zunächst nur in Vermehrung der Gallenmenge ohne gleichzeitige Vermehrung der Gallensäuren, erst nach längerer Darreichung tritt letztere ein. Wahrscheinlich ist diese Wrkg. bedingt durch eine Steigerung der Blutzirkulation der Leber. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2.** 45—52. 21/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Adolf Zinsser, *Über den Umfang der Fettverdauung im Magen.* In der Norm werden im Magen innerhalb 1 Stunde 25% einer eingeführten Fettemulsion gespalten; in Wirklichkeit ist der Wert wahrscheinlich gröſser, da sehr bald Abrahmung eintritt. Diese Tatsache ist auch der Grund, daſs sich keine konstante Beziehung zwischen der Zeit der Verdauung und Gröſse der Lipolyse feststellen läſst. Letztere ist bei Hyperacidität vermindert, bei Achylia auf 45% gesteigert. Die Fettspaltung wird durch ein von der Magenschleimhaut produziertes Enzym besorgt. Letzteres geht im Falle von Achylia nicht durchs Filter, sondern findet sich beim Probefrühstück im trypsinfreien Filterrückstand. Die Höhe der Lipolyse bei Achylia beruht auf dem gleichmäſsigen Bestande der Emulsion in diesem Falle. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 31—50. Aug. Gieſsen. Medizin. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

R. Waldvogel, *Über die Bedingungen der Acetonbildung.* Vf. betont unter Hinweis auf eigene frühere Arbeiten gegenüber SATTA (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6.** 380; C. **1905.** I. 1506), daſs er nie die Konstitution verschiedener Kohlehydrate für ihre antiketogene Wrkg. verantwortlich gemacht habe. Ferner hält er an der Möglichkeit einer toxischen Fetteinschmelzung fest und bezweifelt die Beweiskraft von SATTAs Vers., daſs auch subkutane Verabfolgung von Traubenzucker acetonvermindernd wirke, da hier versäumt ist, den Acetongehalt der Atemluft zu bestimmen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 150—51. Aug. Göttingen.) NEUBERG.

Wilhelm Sigmund, *Die physiologischen Wirkungen des Ozons.* Vf. suchte das Ozon frei von allen jenen Beimengungen, die selbst physiologische Prozesse zu beeinflussen vermögen, auf die Versuchsobjekte einwirken zu lassen. Aus dem Versuchsraume wurde alles ausgeschlossen, was vom Ozon angegriffen werden konnte, und dann wurde das physiologisch wirksame Ozon quantitativ bestimmt. Geprüft wurde 1. *die Einw. des Ozons auf Enzyme*, die dadurch in ihrer Wirksamkeit geschädigt werden. Der Schädigungsgrad aber war verschieden, nicht nur bei den verschiedenen Enzymen, sondern auch bei ein und demselben, weil die Intensität der Ozonwrkg. nicht nur von der Menge des O_3, von der Geschwindigkeit des ozonisierten Luft-, bezw. O_2-Stromes u. von der Dauer der Einw. desselben abhängig ist, sondern auch beeinfluſst wird von der Reinheit des Enzyms, von der Konzentration u. Menge der zur Ozonisation gelangten Enzymlsg. Die Verss. erstreckten sich auf Diastase, Emulsin, Pepsin, Invertin, Ptyalin, Pankreatin und Lab. — 2. *Die Einw. des O_3 auf Gärungsprozesse.* Das Gärungsvermögen der Hefe wird je nach der Ozonmenge (3—6 mg O_3 insgesamt) mehr oder weniger deutlich geschwächt. Essigsäurebakterien scheinen durch O_3-Einw. in ihrer Entw. u. Wirksamkeit etc. ebenfalls geschwächt, bezw. verzögert zu werden. Der Gerinnungsprozeſs der Milch (Milchsäuregärung) wird zwar durch O_3 verlangsamt, aber nicht in dem Maſse, um das O_3 als Konservierungsmittel für Milch verwenden zu können, auch dann nicht, wenn es gelingen würde, die Milch durch gröſsere Ozonmengen halt-

barer zu machen, weil durch eine stärkere Ozonisation die Milch in ihrer Zus. wesentlich beeinflufst wird. Das rasche Gerinnen der Milch bei Gewitter wird nicht durch das O_3 verursacht; dagegen wirkt die bei Gewittern herrschende hohe Temp. zweifellos beschleunigend auf das Sauerwerden der Milch ein. — 3. *Die Einw. des O_3 auf niedere Pflanzen, insbesondere Bakterien.* Die Wrkg. des O_3 ist abhängig von dem Gehalte des bakterienhaltigen Mediums an O_3 absorbierender, organ. Substanz. Verschiedene saprophytische Bakterien u. Pilze wurden, je nach der Anordnung der Verss., entweder geschwächt oder getötet. Im besonderen wurde die *Einw. des O_3 auf die Bakterien der Milch* untersucht. Es war wohl bei Anwendung einer gröfseren Ozonmenge (7,2 mg O_3) eine Verminderung der Keimzahl eingetreten, doch war die ozonisierte Milch immer noch sehr reich an Bakterien. Das O_3 eignet sich also auch nicht zum Sterilisieren der Milch. — 4. *Einw. des O_3 auf höhere Pflanzen.* Hier erstreckten sich die Verss. auf die Einwirkung des O_3 auf die Keimung (Raps, Gerste, Erbsen, Buchweizen und dergleichen mehr) und auf Blätter und Blüten. — 5. *Einw. des O_3 auf Tiere.* Die mitgeteilten vorläufigen Verss. ergaben, dafs die zuerst von BINZ an höheren Tieren beobachtete schlafähnliche Wrkg. des O_3 auch für niedere Tiere, insbesondere Insekten Geltung hat. Das O_3 ist entgegen älteren Angaben keineswegs ein so gefährlicher Körper, denn selbst kleine Tiere vertragen relativ grofse O_3-Mengen, trotz momentaner Störungen, ohne üble Folgen. Warmblüter werden stärker affiziert, als Kaltblüter. (Centr-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 400—15. 494—502. 627—40. Prag.) PROSKAUER.

A. Schittenhelm u. E. Bendix, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Nukleïnsäuren auf den tierischen Organismus.* Verss. an Kaninchen ergaben, dafs kein deutlicher Unterschied in der leukocytotischen Wrkg. besteht — gleichgültig, ob man Nukleïnsäure tierischer oder pflanzlicher Herkunft verwendet. Man beobachtet regelmäfsig ein hypoleukocytotisches Stadium, an das sich eine lange Hypoleukocytose anschliefst. Das völlig eiweifsfreie α-thymonukleïnsaure Natrium war ohne Wrkg. auf den Blutdruck. Hefenukleïnsaures Natrium BÖHRINGER und solches von BAYER bewirkten ein Absinken des Blutdrucks. Vff. sind geneigt, diese Erscheinung auf eine geringe Beimengung von Eiweifs zurückzuführen. Die möglichst gereinigten Präparate gaben in Bezug auf den Blutdruck dasselbe Resultat, nur war die Blutdrucksenkung geringer. — Bei intravenöser Injektion von Nukleïnsäure geht ein Teil unverändert in den Urin über. Alle drei verwandten Nukleïnsäuren (α-thymonukleïnsaures Na, hefenukleïnsaures Na, BÖHRINGER und BAYER) bewirkten eine Erhöhung der Purinkörperausfuhr, und zwar stiegen die Harnpurinwerte ungefähr proportional der in den einzelnen Nukleïnsäuren enthaltenen Basenmengen. — Die drei angewandten Nukleïnsäuren zeigten eine verschiedene Giftigkeit Kaninchen gegenüber bei intravenöser Einfuhr. Am wenigsten giftig ist die Hefenukleïnsäure BAYER. 15 g dieses Präparats wurden ohne Schaden ertragen. Auch β-thymonukleïnsaures Na erwies sich als recht unschädlich. 2 g α-thymonukleïnsaures Na hingegen töteten Kaninchen fast immer. Ebenso verhielt sich hefenukleïnsaures Na BÖHRINGER.

Es geht aus diesen Verss. hervor, dafs die Nukleïnsäuren, welche einen höheren Purinkörpergehalt aufweisen, weit giftiger sind als diejenigen mit niedrigem Gehalt an Purinkörpern. Natürlich darf nun nicht auf einen direkten Einflufs des Gehaltes an Purinkörpern auf die Giftigkeit geschlossen werden. Wie Vff. schon früher gezeigt haben, findet man nach Einfuhr von Nukleïnsäure Veränderungen in der Niere. Diese konnten auch bei der intravenösen Einspritzung des hefenukleïnsauren Na BÖHRINGER gefunden werden, dagegen nicht nach Injektion der Hefenukleïnsäure BAYER und in β-Thymonukleïnsäure. — Verss. an Mäusen endlich zeigten, dafs der Nährwert der reinen Nukleïnsäure, wenn überhaupt vorhanden,

nur ein minimaler sein kann. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 166—78. 21/7. Göttingen. Medizin. Klinik.) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Omelianski, *Ameisensaures Natrium enthaltende Bouillon als Nährboden zur differentiellen Diagnostik der Mikroben.* Während die meisten pathogenen Bakterien sich der Ameisensäure gegenüber passiv oder sogar negativ (spärliches Wachstum) verhalten, zerlegen die ihnen nahestehenden nicht pathogenen Bakterien meist die ameisensauren Salze unter Gas- (CO_2- u. H-) Entw. u. B. von Carbonaten. Nimmt man ein Alkaliformiat, so findet in dem Medium entsprechend der Zers. des Salzes durch letzterwähnte Arten eine zunehmende Anreicherung mit Carbonaten statt u. die Rk. wird alkal. Man kann dem Nährmedium Phenolphtaleïn zusetzen und aus der Rötung desselben dann die Alkalität beobachten. Das Verf. (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **34**. 1) hat aber den Mangel, dafs die Rötung auch durch Zers. von Eiweifskörpern (Peptonen) durch die Bakterien, selbst solche pathogener Art, unter B. von NH_3, Aminen etc. bewirkt werden kann. Dadurch erklärt sich die Rötung auch bei den nicht Formiate zersetzenden Typhus- und Ruhrbacillen. Vf. wählte daher zur Unterscheidung von Typhusbacillen vom Bakt. coli com., dem Bac. paratyphi, Bac. dysenteriae u. Bac. faecalis alcaligenes als Index nicht die anwachsende Alkaleszenz des Nährbodens, sondern die bei dieser Zers. stattfindende Entw. von Gas. Die Kulturen werden in EINHORNschen Gärungssaccharometern, die mit 0,5%iger Natriumformiatlsg. beschickt sind, angelegt. Bei den Kontrollen entwickelte stets Gas das Bakt. coli com. und der Paratyphus, dagegen fand keine Gasentw. durch Bac. typhi, disenteriae und faec. alkal. statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14**. 673—74. Juli. Inst. f. exper. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Versuche über Mucorineengärung.* In Ergänzung des Referates aus der vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 122; C. **1905**. I. 1607 und II. 780) sei aus der ausführlichen Abhandlung noch folgendes angeführt: Der A. besitzt weder für Mucor racemosus, noch javanicus einen merklichen Nährwert; in geringer Konzentration bewirkt er Wachstumshemmung. Beide Pilze vermögen den A. nach u. nach wieder zu zers. (In einer späteren Arbeit zeigt Vf., dafs das Verschwinden des A. aus den Kulturfl. auf Verdunstung beruht. S. 780.)

Andauernde Luftzufuhr begünstigt Wachstum wie Zuckerzers., schliefst „Kugelhefebildung" aus, hindert aber nicht die B. des A. Fehlende Lüftung verzögert das Wachstum (merklich) und Zuckerzers. (minder), hat spärliche Kugelhefebildung zur Folge, bedingt aber keine stärkere Alkoholbildung. Luftabschlufs drückt Wachstum, wie Zers. des Zuckers herab, bewirkt reichlichere Kugelhefebildung. Für die B. des A. macht es keinen Unterschied, ob man bei Luftabschlufs oder freiem Luftzutritt kultiviert, in letzterem Falle fehlt aber sichtbare Gasentbindung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14**. 556—71. 17/6. Hannover.) PROSKAUER.

E. Dorn, E. Baumann u. S. Valentiner, *Einwirkung der Radiumemanation auf pathogene Bakterien.* Die Vff. arbeiten meist mit 30 mg reinem $RaBr_2$, das sich, in wenig W. gel., in einem Reagensglas befand; seine Emanation wird über die in einem zweiten Glase befindliche Bakterienkultur geblasen, wobei immer dieselbe Luftmenge zirkuliert. Am genauesten werden Typhusbacillen untersucht. Diese sind gegen die Emanation sehr empfindlich, wenn sie ihr direkt ausgesetzt werden (Kultur auf der Gelatine); bringt man die Bacillen in die Gelatine und bläst Emanation darüber, so wird die Entw. nur an der Oberfläche u. bis ca. 2 mm

in die Gelatine hinein gehemmt. Arbeitet man mit Bouillon, durch die man die Emanation hindurchbläst, so ist die bakterizide Einw. der Emanation sehr deutlich (nach 10 Tagen waren fast alle Keime abgetötet, nach 3 Tagen erst ein Drittel). — Auch die Strahlung von 5 mg in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingeschlossenem $RaBr_2$ tötet die Bakterien. Ähnliches gilt für die Erreger von Mäusetyphus, Cholera u. Diphtherie. Da die α-Teilchen kaum bis zu den Bakterien gedrungen sind, die γ-Teilchen zu wenig absorbiert werden, sind die β-Teilchen die wirksamen. Das relativ langsame Abtöten der in Bouillon gezüchteten Bakterien erklärt sich aus dem bei hohen Temperaturen kleinen Absorptionskoeffizienten der Emanation ($<0,3$) u. dem kleinen Volumen Fl. gegenüber dem Rest des Apps. (Physikalische Ztschr. **6**. 497—500. 15/8. [6/8.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Löhnis, *Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffbakterien.* Die vorliegenden (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 262. 448; **13**. 706; **14**. 1. 87. 389; C. **1904**. II. 560) Unterss. erstreckten sich 1. *auf stickstofffixierende Bakterien*, 2. auf salpeterassimilierende Bakterien und 3. auf Harnstoffbakterien. Es werden die morphologischen und biologischen Eigenschaften einer Reihe von N-fixierenden und salpeterassimilierenden Bakterien, unter Berücksichtigung der BEIJERINCKschen Arbeiten, beschrieben. Selbst in Reinkulturen kann bei Innehaltung gewisser Bedingungen Nitrat- und N-Assimilation eintreten. Der Bac. pneumoniae z. B. kann neben der Reduktion von Nitraten zugleich Salpeter assimilieren. Die Salpeterassimilation der N-fixierenden Mikroben ist eine verschiedene. — Vf. versucht, die Harnstoffzersetzer zu klassifizieren, und beschreibt die biologischen und morphologischen Eigenschaften derselben. Die Verss., nach den gewählten Verff. den Urobacillus Pasteurii zu gewinnen, waren erfolglos. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14**. 582—604. 713—23. Juli. [April.] Bakt. Lab. landwirtsch. Inst. Univ. Leipzig.) PROSKAUER.

R. Bassenge, *Über die Wirkung der Borsäure auf einige Bakterien der sogenannten Fleisch- und Wurstvergiftungen.* 2%ige Borsäure ist nicht im Stande, die Bakterien des Fleisch- und Wurstgiftes im Wachstum zu hemmen oder gar abzutöten. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 113—16. 21/7. Berlin. Lab. d. hydrotherap. Anstalt. d. Univ.) ABDERHALDEN.

N. Gaidukov, *Über die Eisenalge Conferva und die Eisenorganismen des Süfswassers im allgemeinen.* Beobachtungen an verschiedenen Fe-speichernden Organismen haben folgendes ergeben: 1. Da für die B. des Sumpf- und Raseneisenerzes, wie MOLISCH gezeigt hat, aufser Bakterien noch viele andere Organismen in Betracht kommen, können diese Organismen, für die, wie für einige Algen, Flagellaten etc. Eisenspeichern charakteristisch ist, ebenso wie die Eisenbakterien Eisenorganismen genannt werden. — 2. Die Fe-Speicherung kann entweder regelmäfsig in der Hülle oder mehr oder weniger unregelmäfsig auf der Oberfläche des Körpers stattfinden. — 3. Biologisch kann die Fe-Speicherung in erster Linie als Schutz- u. mechanische Vorrichtung erklärt werden, besonders bei der nach dem 1. Typus erfolgenden Einspeicherung. Bei Conferva hat sie mehr den Zweck, das Ruhestadium zu schützen; das vegetative Stadium ist Fe-frei, und die Fe-Speicherung tritt erst bei der B. der Akineten ein. — 4. Der Vorgang der Fe-Einspeicherung ist als ein der Verkalkung oder Verkieselung analoger Prozefs aufzufassen. Die Quantität des in der Pflanze eingespeicherten Fe entspricht der im W. befindlichen Fe-Menge.

Die Tätigkeit der Eisenorganismen im Süfswasser ist mehr nützlich als schädlich. Stark Fe-haltiges, gelbes, stinkendes W., sowie ein W., das faulende, schwarz gewordene Rasen von Cladophora, Mougetia genuflexa etc. enthielt, wurde unter der Wrkg. der Eisenorganismen nach einiger Zeit ganz klar und geruchlos. Bei dieser

Reinigung spielen nach Vf. die Hauptrolle 1. die Schwefelbakterien, 2. die Eisenorganismen, 3. die organische Verbb. aufsaugenden Saprophyten, und 4. die das W. oxydierenden Holophyten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 250—53. 24/7. [26/6.].)

MACH.

M. W. Beijerinck und **A. Van Delden**, *Über die Bakterien, die bei der Maceration des Leins tätig sind.* 1. Zweck der Maceration ist, den Leinstengel teilweise zu lösen und durch Entfernung der „Pektose", die die Wände der jungen und die äufseren Lagen der alten Zellen bilden, zu erweichen. Die Zellulose der Zellwände wird bei einer richtig geleiteten Maceration nicht verändert.

2. Pektose ist eine Kalkverb., chemisch verwandt mit Zellulose, deren Analyse nach Abzug des CaO-Gehalts nahe auf $(C_6H_{10}O_5)_n$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ stimmt, wenn man annimmt, dafs damit noch eine S., etwa Gluconsäure $(C_6H_{12}O_7)$, verbunden ist. Durch saure Behandlung werden die verschiedenen Formen der Pektose hydrolysiert und beginnen *Pektin* und *Metapektin*, Substanzen von saurem Charakter, zu bilden. Pektin gelatiniert unter der Einw. von Kalk bei Ggw. des Enzyms Pektase, ebenso bei Ggw. von Alkali, NH_3 oder eines Ca-Salzes. Die Alkaliverbb. sind in W. l. Metapektin gelatiniert nicht. Weiter fortgesetzte Hydrolyse des Pektins führt zu Galaktose u. Pentose, bei manchen Pektinarten auch zu Dextrose u. Arabinose, alles Zuckerarten, die sich leicht fermentieren lassen. Mit HNO_3 gekocht, geht Pektose und Pektin in Mucinsäure über. Pektose ist unl. in W. und ammoniakal. CuO. Pektose des Leinstengels ist gegen SS., verd. Alkali und überhitzten Wasserdampf ziemlich beständig. Vff. lösen die Pektose besser als nach dem bekannten Verf., das erst S., dann Alkali benutzt, indem sie die Leinstengel in eine konz. Ammoniumoxalatlsg. tauchen. Doch ist der Prozefs erst nach 3 Wochen beendet und darum praktisch ohne Wert. Pektin ist leicht darzustellen (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 145).

3. Bei der „Rouissage bleu" ebenso wie bei der „Rouissage blanc" ist eine der Art Granulobakter angehörende Bakterie, G. pectinovorum, wirksam und löst die Pektose, ohne die Zellulosewände der Fasern zu beschädigen. Theoretisch interessant ist, dafs von anderen Arten Bakterien die Auslaugung in freier Luft geschieht. Es sind dies: Bacillus mesentericus vulgatus, B. subtilis et Granulobakter (Bacillus) polymyxa (= B. solaniperda Kramer).

4. Die Auslaugung des mit W. überschichteten sterilisierten Leins erfolgt nicht durch alkoh. Hefen, wie Mycoderma, Torula, Oidium, rote Hefe, auch nicht durch Milchsäurefermente, Weinessigbakterien und die verschiedenen Formen Aerobakter, wie A. coli und A. aerogenes.

5. Die Wrkg. des Granulobakter pectinovorum beruht auf einem besonderen Enzym, der Pektosinase, die Hydrolyse hervorruft, Pektose in Pektin, dieses in Zucker verwandelt, den der Granulobakter unter B. von H_2, CO_2 und wenig Buttersäure fermentiert. Die Pektosinase ist swl. in W. und wird daraus durch A. gefällt. Während die Wrkg. der Pektosinase durch die Ggw. von ein wenig S. begünstigt wird, verlangsamt sich hierdurch das Wachstum der Pektosebakterie. Da die Bakterie nun selbst S. bildet, so ist es eine wichtige Frage, wie die Anhäufung von S. verhindert wird.

6. Nach den Verss. der Vff. beruht das Wachstum des Granulobakter pectinovorum nicht nur auf einer wenn auch schwachen Luftzufuhr, sondern auch darauf, dafs reines W. den Lein während 24 Stunden so überfliefst, dafs die l. N_2-Verbb. fast vollständig entfernt werden, und dafs nur das wl. Protoplasmaalbuminoid der Leinzellen übrig bleibt. Mit den noch vorhandenen Kohlehydraten und der Pektose bildet dieses Albuminoid vorzugsweise die Nahrung des G. pectinovorum und ist auch nötig zur Absonderung der Pektosinase und zum Ingangsetzen des Auslaugeprozesses. Bei unterlassener oder ungenügender Auswaschung durch einen dauernden

Wasserstrom nehmen alle Arten Bakterien, vor allem Milchsäurebakterien, beträchtlich zu, verhindern ein rasches Wachstum des G. pectinovorum und verlangsamen den Auslaugeprozefs. Zusatz von H_2S (50 mg pro Liter) verlangsamt ebenfalls den Prozefs und läfst ihn nicht vollständig werden, ohne aber das Wachstum des G. zu beeinflussen. Mit KNO_3 (0,2 g pro Liter) entwickelt sich der G. stark, und die Auslaugung wird vollständig.

7. Einfacher und ebenso zweckmäfsig ist es, statt das W. dauernd über den Lein fliefsen zu lassen, es jeden Tag abzulassen und durch frisches zu ersetzen.

8. Für die Auslaugung im Grofsen ist zu beachten, dafs das frische W. einigermafsen mit Bakterien beladen ist, dafs es oben zufliefst, während das verbrauchte W. unten abgelassen wird, und dafs die Temperatur zwischen 28 und 35° bleibt.

9. Eine reine Kultur der Pektosebakterie erhält man, wenn man in verd. Mostextrakt von ca. 2° Balling mit 2% Agar und 2% Kreide ein wenig Rinde eines Leinstengels bringt, die gut ausgelaugt und bei 90° pasteurisiert ist. Die Pasteurisation bei 90° tötet die begleitenden Bakterien, darf aber nicht bei höherer Temperatur vorgenommen werden, weil bei 100° die meisten Sporen der Pektosebakterien selbst absterben. Die Kultur bringt man in einen Exsikkator mit H_2 und H_2S, aber möglichst wenig O_2 in der Atmosphäre, und stellt ihn in einen Thermostaten von ca. 35°. Die Kolonie enthält vier Arten Granulobakter: 1. G. pectinovorum, 2. G. urocephalum, 3. G. saccharobutyricum, 4. G. butylicum, von denen aber nur die beiden ersten, uroc. in geringerem Mafse als pectin., wirkliche Pektosebakterien sind. Infolge ihres Gehaltes an Granulose färben sich die Kolonien dieser vier Arten dunkelblau.

10. Granulobakter pectinovorum bildet Stäbchen von 10—15 μ Länge und 0,8 μ Dicke, oft aber auch länger und stärker werdend. Die längliche Spore mifst $1{,}8 \times 1{,}2\ \mu$. In verd. Mostextrakt bei Abschlufs der Luft erfolgt lebhafte Fermentation ohne B. von Buttersäure. Amidon, Inulin, Mannit, Erythrit, Glycerin und Gummi arabicum werden nicht fermentiert. Mit Pepton, verd. Fleischbrühe oder Albumin als N_2-Quelle, nicht aber mit NH_3 fermentiert die Bakterie Glucose, Lävulose, Galaktose, Milchzucker und Maltose unter B. von wenig Buttersäure. Pektin wird in Ggw. von Albumin, Pepton und Fleischbrühe, aber auch, wiewohl schwer, in Ggw. von NH_3 unter gleichzeitiger Abscheidung von Pektosinase zers. Zellulose in ihrer widerstandsfähigen Form wie in Filtrierpapier oder amorph gefällt, wird nicht angegriffen, Zellulose von geringer Widerstandskraft wie die der efsbaren Wurzeln wird schwer, aber zweifellos gel. und fermentiert und ist schwer von Pektose zu unterscheiden.

11. Granulobakter urocephalum ist länger und dünner als G. pectin., wie auch seine Sporen, in weit geringerer Anzahl abgesondert, länglicher sind. Auf Agar in Ggw. von verd. Mostextrakt und Kreide erfolgt eine Veränderung der Bakterie, Bakteriolyse, bei G. uroc. viel langsamer als bei G. pectin. Mit NH_3 als N_2-Quelle fermentiert G. uroc. alle Arten Kohlehydrate, Pektose dagegen selbst mit Fleischbrühe nicht. Die B. von Trypsin ist bei G. uroc. ebenso lebhaft wie bei G. pectin. und viel lebhafter als bei G. saccharobutyricum. Abscheidung von Diastase findet bei G. pectin. gar nicht, bei G. uroc. schwach statt.

12. Die starke Anhäufung des G. pectin. bei den Auslaugungen des Leins beruht auf seinem doppelten Anpassungsvermögen, sowohl an unl. Albuminoide, die er peptonisiert, als auch an die unl. Pektose durch die Absonderung der Pektosinase. In 100 Tln. W. mit 5 Tln. Glucose, 0,1 Tl. Albumin, 0,05 Tln. K_2HPO_4 und 5 Tln. Kreide bei 35° kann eine Kultur der vier genannten Bakterien folgendermafsen wirken: Solange in der Fl. l. N_2-Verbb. vorhanden sind, verursacht der G. saccharobutyricum eine Buttersäurefermentation, die aber bald, wenn auch in geringerem Mafse, von dem G. uroc. übernommen wird. Verminderung des Zuckers

oder Vermehrung der N_2-Verb., besonders durch Zusatz eines NH_3-Salzes, entwickeln den G. saccharobutyricum und lassen den G. uroc. verschwinden, obwohl dieser allein unter denselben Bedingungen wächst und stark fermentiert. Andererseits verflüssigt der G. uroc. aber ganz wie der G. pectin. Gelatine viel stärker, als es durch die Buttersäurefermente geschieht, sondert also mehr Trypsin ab. Bei gut geleiteter „Rouissage" entfernt die dauernde Waschung des Leins die l. N_2-Verbb. und gibt damit dem G. pectin. und G. uroc. das Übergewicht. Sobald aber das stark Diastase absondernde, also eine Zuckerquelle bildende Buttersäureferment verschwunden, und der Zucker ausgewaschen ist, kann auch der G. uroc. nicht mehr existieren, und es bleibt nur noch der auch der Pektose angepafste G. pectin. übrig. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **9**. 418—41.) LEIMBACH.

K. Saito, *Rhizopus oligosporus, ein neuer technischer Pilz Chinas.* In Reismehlkuchen, welche die Chinesen in der Stadt Köbe für die Zubereitung eines alkoh. Getränkes aus Reis verwenden, fand Vf. den erwähnten Pilz, der hier morphologisch beschrieben wird. Er nimmt eine Mittelstellung zwischen den Gattungen Mucor und Rhizopus ein und verhält sich ähnlich wie Rhizop. Oryzae, Mucor Cambodja und Rhizop. Tritici. Der Pilz wächst auf kohlehydrathaltigen Nährmedien, namentlich gedämpftem Reis bei 30—35°, verflüssigt den Reis und verzuckert die Stärke; eine geringe Menge A. liefs sich in den Kulturen nachweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14**. 623—27. Juni. [März.] Pflanzenphysiol. Lab. bot. Inst. Univ. Tokyo.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Axel Winckler, *Ist destilliertes Wasser giftig?* Destilliertes W. ist nur nicht giftig, sondern vielmehr ein ausgezeichnetes Heilmittel, wie auch von den schwach mineralisierten Heilwässern, z. B. von der Wernarzer Quelle in Brückenau mit nur 0,14 g festen Bestandteilen im Liter u. den sog. Akratothermen ohne alle Mineralbestandteile längst bekannt ist, dafs sie die Harnwege ausschwemmen und der B. neuer Konkremente vorbeugen. Die Aufsaugung eines W. geschieht umso leichter, je weniger feste Bestandteile es aufgelöst enthält.

Eine Trinkkur mit destilliertem W. ist angezeigt bei vielen Krankheiten der Harnwege, namentlich bei B. von Harnsand und Harngries, gleichviel ob es sich um Harnsäure, phosphorsaure oder oxalsaure Konkremente handelt, ferner bei verschiedenen Blasenkatarrhen, sowie bei beginnender Nieren- und Nierenbeckenentzündung; aufserdem bei manchen Krankheiten der Verdauungswege, besonders bei gichtischer, saurer Dyspepsie, nervösem Magenkrampf, Leberanschoppung, Gallensteinbildung und katarrhalischer Gelbsucht. Auch bei nervösen Reizzuständen verschiedener Art kann die Trinkkur von Nutzen sein. Als Gegenanzeigen müssen organische Herzaffektionen gelten. Um das destillierte W. schmackhaft zu machen, empfiehlt es sich, es durch Schütteln in der Flasche mit Luft zu durchsetzen. (Pharm. Centr.-H. **46**. 615. 3/8. 1905; Balneolog. Centralzeitung **1905**. Nr. 7 und 8. [Oktober 1904.].) LEIMBACH.

Paul Adam, *Untersuchungen über die Herstellung einer desinfizierenden Kresollösung.* Die Verss. des Vfs. haben folgendes ergeben. Eine Mischung von weicher Seife und Kresol läfst sich nur in der Hitze u. nur in einem Verhältnis von 30 bis 100 Tln. Kresol auf 100 Tle. Seife herstellen. Die so gewonnene Mischung scheidet mit W. zähe Flocken von üblem Aussehen ab, welche die Oberfläche der Fl. verunreinigen. Um diese nachteilige Erscheinung zu vermeiden, mufs man die Seifen-

menge auf mindestens 20 kg pro cbm erhöhen, wodurch das Prod. wesentlich verteuert wird. Das Kresol löst sich in der Kälte mit der gröfsten Leichtigkeit in dem gleichen Gewicht 30%ig. Natronlauge. Diese Lsg. mischt sich leicht in jedem Verhältnis mit gewöhnlichem W. zu einer klaren Fl. Die Ätzwrkg. dieser Fl. ist die des Kresols; die Fl. greift Farben u. Lacke nicht an. Ist dies bei sehr empfindlichen Oberflächen doch der Fall, so neutralisiere man zuvor die verd. Kresollsg. durch eine Säure. (J. Pharm. Chim. [6.] **22.** 145—54. 16/8.) DÜSTERBEHN.

S. A. Severin, *Vermindert die Centrifugierung die Bakterienzahl in der Milch?* Über diese Frage liegen eine Reihe von Verss. vor, die aber zu einheitlichen Ergebnissen bisher nicht geführt hatten, weshalb sie Vf. wieder in Angriff genommen hat. Diese Unterss. haben ergeben, dafs die zweifellose Vermehrung der Keimzahl in der Milch unter dem Einflusse der Centrifugierung und sogar einfach unter dem Einflusse mechanischer Schüttelbewegungen nicht durch Verunreinigung der Milch mit auswärtigen Keimen erzeugt wird, sondern dafs diese Vermehrung von der Bakterienflora der Milch selbst ausgeht. DUNBAR u. KISTER erklärten diese Zunahme durch die Auflösung von Bakterienknäuel, die in der Milch vorhanden sind und durch das Centrifugieren in einzelne Keime zerfallen. Vf. führt aber die Bakterienvermehrung auf die Lsg. der in Teilung begriffenen und in Kürze endgültig zu zerfallen bereiten Bakterienzellen zurück. Die Centrifugalkraft beschleunigt gewaltsam den Teilungsprozefs. Denselben Einflufs übt das Schütteln der Milch aus. Nicht ausgeschlossen ist es, dafs beide Erklärungen ihre Richtigkeit besitzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14.** 605—15. Juni. Bakt.-agron. Stat. d. Kais. Russ. Akklimatisationsges. f. Pflanzen u. Tiere Moskau.) PROSKAUER.

C. H. Eckles und **Otto Rahn**, *Die Reifung des Harzkäses.* Sauermilchkäse wurde bisher noch wenig in seinem Reifungsverlaufe studiert, weshalb Vff. das Studium in chemischer und bakteriologischer Beziehung aufnahmen. Als Repräsentanten wählten Vff. den „Harzkäse". Bezüglich des Milchsäuregehaltes zeigten sich in der Speckschicht grofse Unregelmäfsigkeiten, die aber durch die Undeutlichkeit des Indikatorfarbumschlages bedingt waren, und auch dadurch, dafs zu jeder Titration ein anderer Käse genommen werden mufste. Die Analyse der N-haltigen Prodd. ergab einen aufserordentlich grofsen Umfang der Reifung bei geringer Tiefe, d. h. es war sehr viel Eiweifs zers., der reife Käse war fast völlig wasserlöslich, die Zersetzungsprodd. waren peptonartig. NH_3 und Amide waren nur in geringer Menge gebildet.

Nach den bakteriologischen Unterss. mufs man als wesentlich beteiligt bei der Reifung des Harzkäses neben Oidium noch eine Hefeart annehmen, und zwar sowohl bei der Milchsäurezers., als auch bei der Aromabildung. Die Beschreibung der isolierten Mikroben und die Analyse ihrer Stoffwechselprodd. sollen noch veröffentlicht werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14.** 676—80. 8/7. Milchw. Lab. d. landw. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Untersuchungen über Sauerkrautgärungen.* (Vgl. auch Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10.** 625; C. **1903.** II. 678.) Frisches Weifskraut stirbt bei Luftabschlufs (unter W.) binnen 3 Tagen ab (+15°), die wss. Fl. unterliegt der sauren Gärung durch Bakterien und Hefen, die in ihrer Art von der des Krautsaftes nicht wesentlich abweicht. Vorheriges kurzes Erhitzen auf ca. 50° ändert daran nichts Erhebliches; Sterilisieren (100°) schliefst jedoch die Sauerkrautgärung aus, der Saft erleidet dann verschiedenartige Zers. durch Pilze, Hefen oder Bakterien. Frisches Kraut mit 0,13—0,25% NaCl und für Bedeckung erforderlichem Wasserzusatz gerät in 3—4 Tagen in n. Gärung mit gutem Prod. Weifskohl mit 0,2 und

0,4% NaCl, aber wenigem, nicht zur Bedeckung genügendem Wasserzusatz gab trübe Brühenbildung und trotz Säuerung mifslungene Gärung (Buttersäure, Verfärben). — Vorheriges „Ersticken" des Kohls lieferte sofortige Brühenbildung und auch ohne Salzzusatz n. Gärung. Das Gleiche leistete eine zum Tode führende Frostwrkg., sowohl mit wie ohne Salzzusatz. Frisches Weifskraut mit 0,25% NaCl und späterem Wasserzusatz ergab erst nach 3—5 Tagen träge Brühenbildung, aber trotz Säuerung mifslungene Gärung; dasselbe Resultat wurde mit 0,5% NaCl erzielt. Mit 0,25% NaCl (ohne besonderen Wasserzusatz) resultierte keine Brühenbildung, mit 1 und 2% NaCl aber schnelle Brühenbildung (am 1. Tage) und n. Gärung, ebenso mit 2% $MgCl_2$ oder KCl. Keine Brühenbildung trat dagegen mit 0,5 und 1% des Gemisches dieser beiden Salze mit $MgSO_4$, sowie mit 2% des letzteren ein, die Gärung mifslang. Das NaCl hat, abgesehen von der Beschleunigung der Brühenbildung, keinen nachweislichen Einflufs auf den Verlauf der Gärung, bewirkt auch keine längere Haltbarkeit des Krautes. Irgendwie erzielter Abschlufs des Krautes von der Luft entscheidet über das Gelingen der Gärung.

Die Gärung ist eine Wrkg. bestimmter den Kohlblättern anhaftender Bakterien und Hefen, erstere bewirken Säuerung (Milchsäuregärung), letztere die gleichzeitige Gasentw. (Alkoholgärung). Das hauptsächlichste Säurebakterium war in allen Fällen ein unbewegliches, nicht Gas bildendes, anscheinend das Bakt. Güntheri Lehm. et Neum. oder doch eine demselben sehr nahestehende Form, B. brassicae ad inter. Die Hefen sind verschiedener Art, durchweg dem untergärigen Typus angehörig. Voraussichtlich können auch andere Gleiches leistende Milchsäurebakterien beteiligt sein und je nach Umständen und Verhältnissen mitwirken. Die Kahmhaut (Oidium oder Hefen) zerstört die gebildete Milchsäure wieder. Zusatz neuer Milchsäure (1%) erleidet dieselbe Zersetzung. Die Kahmhautpilze zerstören Milchsäure (1%) ohne Schwierigkeit. — In einem Resumé erörtert Vf. die Bedeutung dieser Befunde für die Praxis. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14**. 682—713. 781—800. Juli.) Hannover.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht.* 1. *Zur Pathogenese der Gicht.* Vf. hat früher gezeigt, dafs es möglich ist, durch ausschliefsliche Fleischfütterung bei Hühnern das Krankheitsbild der echten Vogelgicht mit Harnsäureablagerungen in den Nieren und Harnwegen, auf den serösen Häuten und unter Umständen auch in den Gelenken hervorzurufen. KAHMANN hat ferner an Hunden, welche ausschliefslich mit fettarmem Fleisch ohne jede Zugabe von Kohlehydraten gefüttert wurden, schwere Veränderungen der Leber und Nieren gefunden. Kaninchen, mit Fleisch gefüttert, zeigen bald sehr schwere Störungen. Bei Mäusen war der Sektionsbefund nach reiner Fleischfütterung dem bei den Hunden beobachteten sehr ähnlich. Vf. hält eine Schädigung der Leber (wenn auch nur funktioneller Art) u. der Niere für ein wesentliches Moment der Entstehung der Gicht. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 1—9. 21/7. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht.* 2. *Die gallentreibende Wirkung der „Gichtmittel".* Es existieren drei Gruppen von Mitteln gegen Gicht nach ihrer Verwendung. Die eine hat den Zweck, symptomatisch zu wirken: schmerzstillende, antineuralgische u. Abführmittel. Eine zweite Gruppe soll die Lösung u. Ausscheidung der Harnsäure verbessern: Piperazin, Lycetol, Lysidin, Urotropin, Harnstoff etc. Eine dritte Gruppe endlich soll spezifisch auf die Gicht selbst einwirken: Colchicin, Chinasäure und ihre Verbb., bezw. Benzoesäure- u. die Salicylpräparate.

Allen diesen letztern Mitteln kommt cholagoge Wrkg. zu. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 9—17. 21/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht. 3. Glykokoll und Harnstoff in ihren Beziehungen zur Harnsäure. Eine Theorie der Gicht.* Vf. geht von dem Gedanken aus, der Säugetierorganismus könnte speziell in der Leber eine Verb. produzieren, die unter normalen Umständen mit der Harnsäure (wenn auch nur sehr locker) sich bindet. Eine solche Verb. könnte z. B. Glykokoll sein. Dieses bildet mit Alkali ein Salz, das in Lsg. Harnsäure im molekularen Verhältnis auflöst Glykokolllithium, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOLi$, reagiert alkalisch auf Curcuma, nicht alkalisch auf o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon. Das Monolithiumsalz der Harnsäure, $C_5H_3N_4O_3Li$, reagiert neutral, das Dilithiumsalz dagegen sowohl auf Curcuma als auf genanntes Reagens alkalisch. Die Vereinigung molekularer Mengen von Harnsäure und Glykokolllithium reagiert neutral. Dies läfst sich auf zwei Arten erklären. Einmal kann durch Umsetzung harnsaures Lithium und Glykokoll sich bilden, oder es bildet sich ein Komplex $C_5H_4N_3O_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOLi$. Der Umstand, dafs bei Zusatz von Li(OH) Glykokolllithium sich bildete (beurteilt nach der Rk. des Gemisches), spricht für erstere Möglichkeit. Hiermit stimmt auch die Gefrierpunktsbestimmung überein. Versetzt man eine Lsg. von neutralem, harnsaurem Alkali mit Sodalsg., so bildet sich bekanntlich das schwer lösliche saure Salz und fällt aus. Bei Anwesenheit von Glykokoll geht dieser Vorgang viel schneller vor sich. Harnstoff wirkt entgegengesetzt. Auf Grund dieser Beobachtungen nimmt Vf. folgende Ursachen für die Entstehung der Gicht an: 1. eine Funktionsstörung in der Leber (wohl auch in anderen Organen), bestehend in dem Ausfall der Tätigkeit des „harnstoffbildenden" Ferments, u. 2. eine Störung der Harnsäureausscheidung durch die Nieren; — möglicherweise auch nur eine funktionelle Störung und vielleicht bedingt durch die Art der Harnsäurebindung im Blute des Gichtikers. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 17—25. 21/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Ernst Frey, *Das Krankheitsbild „Gicht" nach Kionkas Theorie.* Vf. sucht auf Grund der Annahme KIONKAS, dafs das Glykokoll, welches der Gichtiker nicht mehr abzubauen im Stande ist, die Harnsäure zum Ausfallen bringen kann, die wichtigsten Erscheinungen der „Gicht", wie die typische Lokalisation, das Weiterwachsen des Herdes und den Allgemeinzustand zu erklären. Die typische Lokalisation der „Gicht", das Grofszehengelenk, hat zwei Eigentümlichkeiten, einmal handelt es sich um Knorpelgewebe (das Glykokoll enthält), dann ist gerade das genannte Gelenk besonders vielen Schädlichkeiten ausgesetzt. Vf. fand nun, das normaler Knorpel an W. kein Glykokoll abgibt, dafs dagegen nach einem Traumaglykokoll (als β-Naphtalinsulfoderivat nach Kristallform u. Fällbarkeit mit $BaCl_2$ bestimmt!) in Lösung geht. Das Weiterwachsen einmal gebildeter Herde wird gleichfalls auf Glykokoll zurückgeführt. Blut zersetzt Harnsäure, und die Zers. geht über Glykokoll. — Glykokoll ist auch für die Störungen des Allgemeinbefindens verantwortlich, indem der Gichtiker wohl im Stande ist, Glykokoll aus Harnsäure zu bilden, nicht aber Glykokoll weiter abzubauen, so dafs also nach KIONKAS Beobachtungen über die Wrkg. des Glykokolls auf Harnsäure nur circulus vitiosus entsteht. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 36—45. 21/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Ernst Frey, *Physikalisch-chemisches Verhalten des Glykokolls und Harnstoffs bei Fällung harnsaurer Salze.* Wie im vorstehenden Referate mitgeteilt wurde, beschleunigt Glykokoll die Fällung von harnsauren Neutralsalzen durch Sodazusatz,

während Harnstoff den Prozefs beschleunigt. Vf. verfolgte die einzelnen Rkk. mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden und kommt zum Schlufs, dafs die fällungsbegünstigende Wrkg. des Glykokolls auf harnsaure Salze auf die H-Ionen, die es abdissociiert, zurückzuführen ist, d. h. durch seinen Säurecharakter bedingt ist, der gerade in alkal. Lsg. (Sodalsg.) zur Geltung kommt. Die fällungshemmende Wrkg. des Harnstoffs ist durch sein Auftreten als Base hervorgerufen, was eine Analogie in der Verminderung der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion durch Schwefelsäure findet. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 26—36. 21/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Oswald **Baumgarten**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Diabetes mellitus.* Vf. weist nach, dafs der Diabetiker *d-Gluconsäure*, *d-Zuckersäure*, *Schleimsäure*, *Glucuronsäure*, *salzsaures Glucosamin*, *Bernsteinsäure*, *d-Weinsäure*, *Salicylaldehyd* und *Vanillin* in demselben Mafse zerstört wie der Gesunde. Die Gesamtoxydation ist somit beim Diabetiker nicht geschädigt. Wenn der Diabetiker trotzdem den Zucker nur unvollständig zu zerstören im Stande ist, so mufs angenommen werden, dafs er die Aufspaltung, die der Oxydation des Zuckers im Organismus voranzugehen scheint, nicht wie ein Gesunder zu leisten vermag. Mit anderen Worten, es fehlt dem Diabetiker ein Ferment, das den Angriff auf das Zuckermolekül eröffnet. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 53—74. 21/7. Halle. Medizin. Klinik.) ABDERHALDEN.

Agrikulturchemie.

Ludwig **Hecke**, *Zur Theorie der Blüteninfektion des Getreides durch Flugbrand.* Bei früheren Verss. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **1904**. Nr. 1) hatte Vf. gefunden, dafs beim *Flugbrand* Sporen auch in der Blüte des Getreides zur Keimung gelangen und den Fruchtknoten infizieren können. Diese Tatsache ist auch von BREFELD (Nachr. a. d. Klub. d. Landw. Berlin **1903**. Nr. 466) konstatiert worden. Mit Hilfe einer künstlichen Infektion blühenden Getreides hat Vf. nun an dem dabei gewonnenen Material nachweisen können, dafs sich der *Brandpilz* infolge der Blüteninfektion im Embryo des ungekeimten Saatkornes in Form von Mycelium vorfindet, wodurch die Theorie der Blüteninfektion bestätigt wurde. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 248—50. 24/7. [13/6.] Wien.) MACH.

W. F. **Sutherst**, *Das Eindringen von Regenwasser in Böden.* An Böden, die durch anhaltende Trockenheit ausgedörrt waren, wurde in geeigneten App. bestimmt, in welcher Zeit und wie tief eine Wassermenge, die Regenfällen von 0,1—1,0 Zoll entsprach, eindrang, bezw. wie lange es dauert, bis die über dem Boden stehende Fl. verschwunden ist. Das Eindringen u. Versickern erforderte um so mehr Zeit, je toniger der Boden war, u. dauerte bei einem schweren Tonboden sehr lange. Nach früheren Verss. von LAWES u. GILBERT werden über 50% des auffallenden Regenwassers verdunstet, bevor es dazu kommt, den Boden zu durchdringen; es würde daher bei den vorliegenden Verss. ein etwa $2^1/_2$ mal so starker Regenfall nötig sein, um die beobachtete Eindringungstiefe zu erreichen. Bei Tonböden verdampfen jedenfalls viel mehr als 50% der Wassermenge, bezw. laufen von der Oberfläche ab, und zwar um so mehr, je abschüssiger die Böden sind. (Chem-News **92**. 49. 4/8. Tamworth. Agric. Coll.) MACH.

A. **Couturier**, *Über die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Fruchtbarkeit tropischer Böden.* Wie Vf. näher ausführt, verursachen die klimatischen Einflüsse, welcher die tropischen und subtropischen Böden ausgesetzt sind, einen wesentlich

anderen Verlauf der chemischen Umsetzungen u. andere physikalische Eigenschaften als dies bei Böden der gemäfsigten Zonen der Fall ist. Daher ist es nicht angebracht, die für die Beurteilung der letzteren bisher angewandten Verff. auch für die tropischen Böden zu benutzen. Da bisher nur wenig Unterss. zur Erforschung der tropischen Böden vorliegen, hält es Vf. für dringend geboten, in den Kolonien (speziell den französischen) Stationen zu errichten, mit den nötigen Mitteln zu versehen und mit hierauf bezüglichen Arbeiten zu betrauen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 1302—4. Juni.) MACH.

Hollrung, *Die verschiedenen Bodenarten und ihre Eignung für den Rübenbau.* Die Fruchtbarkeit eines Bodens hängt besonders in Rücksicht auf den Rübenbau nicht nur von seiner chemischen Beschaffenheit, sondern vor allem auch von seiner mechanischen Zus. ab. Hierdurch wird auch die Eignung der einzelnen Böden für den Rübenbau in erster Linie bedingt. In welcher Weise dies bei den hierfür hauptsächlich in Betracht kommenden Böden der Fall ist, wird näher ausgeführt. Zur zweckmäfsigen Ausnutzung des Bodens ist für den Rübenbauer eine genaue Kenntnis der mechanischen Beschaffenheit u. der Wasserkapazität nötig. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 717—25. Vortrag, geh. auf der Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. Danzig. 21/6.) MACH.

Julius Stoklasa und **Adolf Ernest**, *Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Quellen der CO_2-Entw. im Ackerboden liegen einmal im Atmungsprozesse der Organismen, welche sich daselbst vorfinden, namentlich in den Atmungsvorgängen der Bakterien, Schimmelpilze und Algen, dann in der Atmung des Wurzelsystems der verschiedenen Kulturpflanzen. Die Atmung der Bakterien, Schimmelpilze, Algen etc. wird durch Atmungsenzyme hervorgerufen, und die Prozesse verlaufen in ähnlichen Bahnen, wie sie Vff. schon in früheren Arbeiten über die Atmung der Pflanzen- und Tierzelle dargestellt hatten. Bei genügender Feuchtigkeit nehmen die Mikroben aus den organischen Substanzen des Bodens Stoffe zum Aufbau neuer lebender Materie auf, wobei auch die Kohlehydrate und organischen SS. bis zu CO_2 und H_2 zers. werden, ganz analog, wie dies in jeder Pflanzen- und Tierzelle der Fall ist. Der durch den Atmungsprozefs gebildete H_2 wird gröfstenteils zu W. oxydiert.

Setzt man den Fall, dafs die in 1 kg Ackerkrume enthaltenen Mikroben bis zu einer Tiefe von 40 cm innerhalb 24 Stunden nur 15 mg CO_2 ausatmen — welche Menge bei Waldböden bis 4 mal gröfser ist —, so ergibt sich bei einer Lehmbodenmasse von 5000000 kg, die 1 ha Ackerboden von einer Schichthöhe von 40 cm durchschnittlich wiegt, ein von diesen Organismen ausgeatmetes Quantum CO_2 von 75 kg pro Tag, und bei den 200 Tagen im Jahre, an welchen die Temperatur eine mittlere Höhe von 15° erreicht, 150 m-Ztr. CO_2.

Die zweite Quelle der CO_2 liegt im Wurzelsystem. Je zarter dieses ist, eine desto gröfsere Atmungsenergie entfaltet es. Dies beweisen die Verss. mit Beta vulgaris und Sommerweizen. Bei 100 Vegetationstagen von durchschnittlich 15° und pro 1 ha Boden werden vom proportional entwickelten Wurzelsystem des Weizens 60 t CO_2 abgegeben. Für die grofse Menge der durch die Wurzeln ausgeatmeten CO_2 wird auch noch als Beispiel Trifolium pratense angeführt. Vff. erörtern die Wichtigkeit dieser Tatsache für die Umsetzungen im Boden, da durch die CO_2 die Silikate zers. werden; es bilden sich wasserhaltige Silikate, K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$; endlich verursacht die CO_2 die Umwandlung der im W. unl. Phosphate des Ca, Mg, Fe u. Al in die l. Form. Auf diese Weise werden die für das Wurzelsystem u. die Pflanze notwendigen Nährstoffe vorbereitet. (Centr.-Bl.

f. Bakter. u. Parasitenk. II. **14.** 723—36. 8/7. Chem.-physiol. Vers.-Stat. d. böhm. techn. Hochsch. Prag.) PROSKAUER.

C. **Bleisch** und P. **Regensburger**, *Über den Einfluſs verschiedener Düngungsmittel auf den Brauwert der Gerste.* Die in zwei verschiedenen Ortschaften vorgenommenen Düngungsverss., bei denen ungedüngte, mit Ammoniaksuperphosphat sowie mit Ammoniaksuperphosphat u. 40%ig. Kaliumsalz gedüngte Parzellen verglichen wurden, ergaben, daſs in beiden Fällen der Ertrag durch die Düngung, besonders durch die Volldüngung (N, P_2O_5 u. K_2O) erheblich gesteigert wurde. Die Zus. der Gerste und des Malzes u. die im Brauereibetrieb gemachten Beobachtungen lieſsen dagegen keinen bemerkenswerten Einfluſs der angewandten Düngungsweise erkennen. Nach allem weist der vorliegende Vers. darauf hin, daſs vielleicht weniger die Art und Weise der Düngung, als vielmehr die Provenienz Unterschiede in der Qualität der Gerste bedingt, welche für den Brauer von Bedeutung sind. (Z. f. ges. Brauw. **28.** 481—84. 21/7.) MACH.

Römer, *Zu welchem Resultate sind die Forschungen über die Wirkung der Phosphorsäure bei Zuckerrüben gekommen?* Nach Erörterung der bisherigen Erfahrungen über den Wert, die Wrkg. u. die zweckmäſsigste Anwendungsform einer P_2O_5-Düngung zu Zuckerrüben berichtet Vortragender kurz über Verss., die an der Vers.-Stat. Bernburg zur Feststellung des P_2O_5-Bedürfnisses angestellt wurden. Zu den Verss. diente ein P_2O_5-freies Gemisch aus Sand und Torf, das ohne P_2O_5-Düngung nur Rüben mit einem mittleren Gewicht von 0,36 g mit 6,5% Zucker erzeugte. Der P_2O_5-Mangel äuſserte sich in einer tief dunkelgrünen Färbung der Blätter (die von STOKLASA u. von SCHNEIDEWIND angegebene hellgrüne Färbung für P_2O_5-Mangelpflanzen wurde niemals beobachtet), die später vom Rande ausgehend mit schwarzbrauner Färbung abstarben. Die kleinen Rüben (im Mittel 24 g schwer), die nur sehr geringe P_2O_5-Gaben erhalten hatten, waren wie Rüben bei N-Mangel und im Gegensatz zu den K_2O-Mangelrüben relativ zuckerreich (14,3%). Nach den bisherigen Verss. liegt die richtige P_2O_5-Gabe pro Rübe wahrscheinlich zwischen 568 und 1065 mg, ungefähr bei 852 mg. Hieraus würde sich für die Gewinnung einer Ernte von 200 Centnern frischer Rüben pro Morgen eine Düngung von 12,5—19 kg P_2O_5 berechnen, je nachdem der Boden arm oder reich an P_2O_5 ist. Die Zahlen sind jedoch noch nicht als endgültig anzusehen u. sollen durch weitere Verss. kontrolliert werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905.** 764—74. Vortrag, geh. auf der Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. Danzig. 21/6.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. **Piutti** und E. **Stoppani**, *Über die Gegenwart von Wismut in den Pyriten von Agordo.* Pyrite der in der Tabelle angegebenen Zus. ergaben beim Rösten ein Prod., das, mit verdünnter H_2SO_4 behandelt, beim Fällen mit wismutfreiem Eisenblech u. dgl. ein Zementkupfer lieferte, aus dem durch Oxydation im geeigneten Ofen bei nachfolgender Einw. von w. verd. H_2SO_4 ein unl. Rückstand erhalten wurde. Dieser zeigte nach wiederholtem Waschen mit sd. W., bei 100° getrocknet, die Zus. sub III. Durch Reduktion desselben mit Kohle in Tontiegeln lieſs sich eine *Legierung* von Zinnfarbe, D. 5,59—5,62, an der Luft beständig, in einer Ausbeute von 36,5% gewinnen, die verhältnismäſsig reich an Wismut ist und technische Verwendung finden dürfte:

	I. Pyrit[1])	II. Zementkupfer[2])	II. Unl. Rückstand[3])	IV. Legierung[4])
Schwefel	45,55	—	—	—
Eisen	38,10	2,96	10,46	1,04
Kupfer	1,55	74,80	0,17	1,65
Zink	2,60	—	—	—
Arsen	1,17	1,77	0,21	0,21
Selen	0,90	—	—	—
Blei	0,45	0,20	4,62	14,15
Wismut	Spuren	0,34	2,14	7,03
Zinn	—	3,36	22,60	74,30
Antimon	Spuren	0,14	0,86	0,65
Silicium	8,80	—	—	—

[1]) Der Rest besteht aus Spuren von Na, K, Al und Ca. — [2]) Der Rest 16,43%, berechnet durch Differenz, besteht aus Al, Ca, Si, Se und Graphit. — [3]) Der Rest 58,94%, berechnet durch Differenz, besteht aus Se, Si, Al, Ca, K, Na und Graphit. — [4]) Der Rest 0,97%, berechnet aus Differenz, besteht aus Se, Si und Graphit.

(Gaz. chim. ital. **35**. II. 29—32. 4/8. 1905. [November 1904.] Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Luigi Peruzzi, *Über den Kalkstein mit Brucit von Teulada und über die mineralogische Zusammensetzung des Predazzits.* Der untersuchte Felsen bestand im wesentlichen aus *Calcit* u. *Brucit*, während noch gänzlich untergeordnete Bestandteile *Serpentin*, *Magnetit* u. *Periklas* waren. Ein V. von brucithaltigem Kalkstein ist verhältnismäfsig selten. Bei dem vorliegenden Kalkstein, der dem *Predazzit* analog ist, handelt es sich höchstwahrscheinlich um Umwandlungen aus dolomitischem Gestein. Der *Predazzit* ist ebenfalls der Hauptsache nach ein Gemisch von Calcit und Brucit und nicht, wie neuerdings behauptet worden, von Calcit u. Hydromagnesit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 83—88. 16/7. Pavia. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

E. Tacconi, *Weitere Untersuchungen über die Mineralien vom Granit von Montorfano, den Parisit, Ottaedrit, Zirkon etc.* (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. Heft 9.) Von den beim Granit vom Montorfano gefundenen Mineralien ist am interessantesten das V. von *Parisit*, da von diesem bisher nur 3—4 Fundorte überhaupt bekannt sind. Die chemische Zus. des Parisits ist sehr verschieden und hängt vorwiegend von dem Gehalt an Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3 und CaO ab. Am *Ottaedrit* von Montorfano beobachtete Vf. die Kombinationen {110}, {113}, {001}, am *Zirkon* die Formen {110}, {111} und {113}; vorherrschend ist die Dipyramide {111}. Von anderen Mineralien sind noch zu erwähnen *Tremolit*, *Galenit*, *Quarz*, *Albit*, *Stilbit*, *Chabasit* und *Laumontit*, bezüglich deren Formen auf das Original verwiesen sei. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 88—93. 16/7. Pavia. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Henry von Winkler, *Die bei der estländischen Küste belegene Gasquelle auf Kokskär.* Aus einem auf der Insel Kokskär zum Zwecke der Erschliefsung eines artesischen Brunnens hergestellten, 112 m tiefen Bohrloch entströmt ein Gas mit 79,0% CH_4 u. 20,8% H. Heizwert ca. 15300 Kal. Seine Entstehung verdankt das Gas nach der Hypothese von A. v. MICKWITZ pflanzlichen und tierischen, durch einen grofsen Inlandeisgletscher an die estländische Steilküste geschobenen und dort verschütteten Meeresorganismen. (Chem.-Ztg. **29**. 669—70. 21/6. Reval. Untersuchungs-Lab.) BLOCH.

Analytische Chemie.

C. Kippenberger, *Neue Apparatformen für die chemische Laboratoriumspraxis.* 1. *Apparat zur Best. der Verseifungszahl.* Zur Innehaltung einer konstanten Temperatur und bestimmten Zeitdauer während der Verseifung ist der Verschlufsdeckel des Wasserbadkessels mit 4 Ringöffnungen versehen, die 2,5 cm tief in das Innere des Wasserbadkessels ragen. Die Ringeinsätze haben bandförmige Ausschnitte in Form zweier übereinanderliegender Streifen; auch ein Einsatz für ein Thermometer ist vorhanden. Mit dem *Wasserbad* verkuppelt ist ein Halter, welcher gestattet, den das Verseifungsgemisch enthaltenden Kolben mit Kühlrohr und Bunsenventil jederzeit zum Schütteln etc. bequem herauszunehmen. — 2. *Destillationsapp. zur Best. der flüchtigen Fettsäuren, des Ammoniaks und des Alkohols.* Zwecks Raumersparnis liegen mehrere Kühlvorrichtungen in einem Halter, welcher oben eine Bewegung des senkrechten Kühlers gestattet. Das Stativ für die Kochkolben ist verstellbar und mit einer Asbestdecke zum Zurückschlagen der Wärmestrahlen versehen. Für die Gefäfse zur Aufnahme des Destillats sind Holzbänkchen mit Milchglaseinlage angebracht. — 3. *Fettprüfer, speziell für Margarine und Butter.* Der App. (Fig. 28) verfolgt den Zweck, die Mengen des Untersuchungsmaterials und der zur Unters. (*Nachweis von Sesamöl in Margarine etc.*) nötigen Reagenzien bequem abmessen und die eventuell nötige Entfernung der wss. Fl. durch den Hahn bewirken zu lassen. Eine Trennung der wss. Fl. von dem geschmolzenen Fett tritt bei der Temperatur des lauwarmen W. sehr schnell ein. Die Öffnung im unteren aufgeblasenen Teil veranlafst im Wasserbade die sofortige Füllung des Raumes mit W., wodurch ein Umfallen des App. unmöglich wird. — 4. *Wägefläschchen für Flüssigkeiten.* Zur Abwägung von Milch und anderen teilweise verdunstenden Fll. dient ein Fläschchen mit Henkel u. Ausgufs an der Seite u. einem Stopfen, welcher bei Entnahme von Fl. nicht entfernt zu werden braucht, da am Halse des Fläschchens eine Lochöffnung ist, welche den Luftzutritt nach Belieben gestattet oder abschliefst. — 5. *Ergänzungsapp. zur Fettbest. nach Gerber.* (Bürette für den Amylalkohol.) Statt der lästigen Aufsaugpipette für den Amylalkohol nach Gerber bedient sich Vf. einer genau geeichten Kapillarröhre (Fig. 29); die Verbindung des Zuflufsrohres mit der Kapillarröhre u. die der letzteren mit der kapillaren Abflufsspitze bewirkt ein zweifach durchbohrter Hahn; die lineare Ausdehnung von jedem ccm der Kapillarröhre beträgt 13 cm. Vorteilhaft bei Benutzung dieses Apparats ist die Anwendung von filtriertem Amylalkohol. — Sämtliche Geräte sind von C. Gerhardt, Bonn, zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1024—25. 30/6. [26/5.].) Bloch.

Fig. 28.

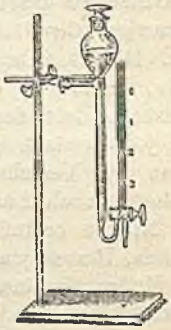


Fig. 29.

T. C. Hughes, *Photomikrographie.* Nachdem Vf. einige Ratschläge über das bei der Mikrophotographie benutzte Instrument, über die Art seiner Linsen u. ihre Anordnung, auch über die Beleuchtung, ferner über die Handhabung gegeben, bespricht er ausführlich die Lichtfilter, die zur Verschärfung des Bildes in Anwendung kommen müssen. Ist die Farbe des Objekts zu tief gegenüber dem um-

gebenden Gesichtsfeld, so mufs man mittels eines Lichtfilters solche Strahlen aus dem weifsen Licht entfernen, die auch von dem Objekt nicht durchgelassen werden. Dadurch nähert sich die Farbe des hellen Feldes der des Objekts. Soll der Kontrast des Objekts gegen das Feld aber verstärkt werden, so mufs man ein Lichtfilter anwenden, das die vom Objekt absorbierten Strahlen alle durchläfst, d. h. die Strahlen der Komplementärfarbe zu der des Objekts. Meistens wird es sich empfehlen, zwei oder mehrere Filter zu verwenden, um reine Farben zu bekommen; doch soll man sich dabei nicht auf das unbewaffnete, stets unsichere Auge verlassen.

Vf. erläutert dann an einer ganzen Reihe von Einzelfällen, wie er sich die Verwendung der Filter denkt, betrachtet auch den Fall, wo es sich darum handelt, nicht nur das Objekt vom Feld deutlich abzuheben, sondern zwei verschiedene Farben am Objekt selbst deutlich zu unterscheiden, und schliefst daran eine ausführliche Besprechung der Art der Filter, der trockenen, vor allem aber der fl., insbesondere wie sie von LANDOLT angegeben sind, und fafst zum Schlufs noch einige Erfahrungen zusammen, die sich für die Behandlung der Photographie selbst aus der Praxis ergeben haben. Hier kann nur darauf verwiesen werden. (Pharmaceutical Journal photogr. and optical Supplement [4] **20**. 55—56. 20/5. 71—72. 24/6.; **21**. 3—5. 29/7. [8/3.*].) LEIMBACH.

Giuseppe Barbieri, *Volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mittels vierwertigen Cers.* Alkalinitrite entfärben die orangegelben Cerisalzlsgg. ohne Gasentw. Die Rk. $2Ce(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O = Ce_2(SO_4)_3 + KNO_3 + H_2SO_4$ ist quantitativ, verläuft in der Kälte vollständig und schnell und kann deshalb zur titrimetrischen Best. der salpetrigen S. dienen. Die oxydierende Wrkg. der Cerisalzlsg. wird jodometrisch oder nach KNORRE ermittelt. Man erkennt den Endpunkt der Rk. an dem Verschwinden der gelben Farbe der Cerilsg., erhält jedoch genauere Resultate durch Anwendung von überschüssigem Cerisulfat und Rücktitration mit KJ. Nitrate beeinflussen die Rk. nicht, auch mufs das Cerisulfat nicht frei von Lanthan, Praseodym und Neodym sein. Cerisalze werden auch durch Hydrazin- und Hydroxylaminsalze in der Kälte reduziert. (Chem.-Ztg. **29**. 668—69. 21/6. Ferrara. Univ.-Lab.) BLOCH.

L. Quennessen, *Trennung von Platin und Iridium.* Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Trennung von Platin u. Iridium von BERZELIUS, CLAUS, MUCKLE u. WÖHLER, VOLDEMAR DE SCHNEIDER, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS, HERAEUS, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY, MYLIUS u. DIETZ, LEIDIÉ. Er schlägt folgendes Verf. vor: Man löst die Legierung in Königswasser (1 Vol. Salpetersäure 1,32 u. 2 Vol. Salzsäure 1,18), dampft ein und verjagt die freie S. bei 120°; dann gibt man W. zu u. fällt die Metalle durch Magnesium. Der Nd. wird getrocknet, geglüht u. im Wasserstoffstrom auf Dunkelrotglut erhitzt, dann das Mg durch verd. H_2SO_4 (1 : 10) entfernt und der Rückstand mit verd. Königswasser (1 Vol. $HCl \cdot HNO_3$ und 3 Vol. W.) behandelt; dabei löst sich nur das Pt, das mit Chlorammonium gefällt wird. Das durch Mg abgeschiedene Ir ist in noch feuchtem Zustand, sowie nach dem Trocknen bei 100° oder Erhitzen auf schwache Rotglut l. in verd. H_2SO_4 u. Essigsäure; es ist wahrscheinlich in einer Oxydform vorhanden. Dieses Oxyd wird bei 100° blau u. löst sich in SS. je nach der Temperatur, bis zu welcher es erhitzt wurde, mit verschiedener Farbe: feucht oder bei 100° getrocknet, löst es sich in verd. H_2SO_4 mit gelber, allmählich in Violett übergehender Farbe, in Essigsäure grün; auf 440° erhitzt, erteilt es der H_2SO_4 eine violette, auf 800° erhitzt, eine blaue Farbe. (Chem. News **92**. 29—30. 21/7.; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 875—79. 5/8. Lab. de recherches de l'École normale sup.) BLOCH.

Alexandre Leys, *Wirkung der Aldehyde auf das Merkurioxyd in alkalischem Mittel. Unterscheidung von Formaldehyd und Acetaldehyd.* Löst man 1 g Merkurioxyd w. in einer 5%igen Na-Sulfitlsg., so ruft die Ggw. einer geringen Menge Äthanol bei Zusatz einer sehr verd. alkal. Lsg. schon in der Kälte einen weifsen, dichten Nd. hervor. Zu viel Alkali ist zu vermeiden, und auch die Aldehydlsg. mufs genügend verd. sein. Der Nd. ist unl. in W. u. A.; Phtaleïn färbt er nicht, eine Lsg. von Rosanilinbisulfit rötet er leicht. Unl. in kochender KJ-Lsg., bildet er unter dem Einflufs von viel Jod u. Wärme Jodoform. Unl. in einer schwachen H_2SO_4-Lsg., ll. in KCN-Lsg., wl. in w. verd. HNO_3 unter Entw. von Aldehyddämpfen. Die Lsg. liefert keine Sulfatrk., aber mit einem Chlorür einen reichlichen Kalomelnd. Ll. in verd. HCl, in der Wärme einen durchdringenden Geruch entwickelnd. Die HCl-Lsg. trübt sich nicht mit W. und liefert weder mit Soda, noch mit Chromsäure oder mit KJ einen Nd. Sulfide lassen einen schwarzen Nd. entstehen. Bei der Analyse fand Vf. 5,61 C, 0,40 H u. 87,9 Hg, ziemlich entsprechend dem für die vermutete Verb. $C_2H_2O_2Hg_2$ = Hg—CH—CH—O_2—Hg berechneten Werte: 5,24 C, 0,43 H, 87,3 Hg.

Bei der Darst. des Reagens kann man das Merkurioxyd durch das Merkuriacetat des Merkuriresorcins ersetzen. Von den bekanntesten Hg-Salzen kann nur Merkurichlorid das Oxyd vertreten; der Nd. unterscheidet sich dann von dem oben beschriebenen durch einen gewissen Cl-Gehalt. A. beeinträchtigt die Rk. nicht, wenn er mäfsig zugesetzt wird, die Ggw. von Terpenen aber mufs man vermeiden, weil sie mit dem Hg-Salz reagieren. Aceton und Acetylaceton geben einen Nd. erst, wenn sie durch Erhitzen aufgespalten sind.

Nach den Unterss. des Vfs. ist die Rk. vor allem deswegen wichtig, weil sie nur mit solchen Aldehyden zu erfolgen scheint, die die Gruppe —CH_2—COH haben, u. so z. B. eine einfache Unterscheidung des Formols vom Äthanol zuläfst. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 107—12. 1/8. Paris. Lab. municipale.) LEIMBACH.

Gustav Orglmeister, *Über die Bestimmung des Arginins mit Permanganat.* Während POMMERRENIG aus Ovalbumin oder Kaseïn nach LOSSENS Vorschrift kein Guanidin darstellen konnte, erhielten KUTSCHER u. ZICKGRAF es ohne Mühe aus Leim. Die Differenz beruht auf der Arbeitsmethode, indem POMMERRENIG in der Kälte und mit weniger Permanganat operierte und noch dazu an Substanzen, die ärmer an Arginin, der Mutterverb. des Guanidins, sind. Vf. empfiehlt, das von KUTSCHER und ZICKGRAF benutzte Ca-Permanganat wie folgt anzuwenden. Die Organe werden möglichst blutfrei gewaschen, zerkleinert, getrocknet und mit A. und Ä. extrahiert. Von dem so erhaltenen Pulver werden 3—5 g mit der 6fachen Menge W. und der 3fachen konz. H_2SO_4 8—10 Stunden hydrolysiert, dann mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, vom $BaSO_4$ getrennt und nach Verdünnung mit einer 10%ig. Lsg. von $Ca(MnO_4)_2$ langsam (innerhalb 6—8 Stunden) in der Siedehitze versetzt, bis noch entfärbt wird. Dann wird vom Manganschlamm abfiltriert, ausgewaschen, eingeengt, event. wieder filtriert und in konz. Lsg. mit Na-Pikrat gefällt. Das ausgeschiedene Guanidinpikrat wird mit gesättigter Pikrinsäurelsg., dann mit Chlf. ausgewaschen und gewogen. Die Ausbeute an Guanidin hängt sehr stark von der Löslichkeit der oxydierten Proteïnstoffe ab; um Einschlüsse im Manganschlamm zu vermeiden, empfiehlt sich, zuvor in der angegebenen Art zu hydrolysieren.

Da einmal Guanidin aus 1 Mol. Arginin hervorgeht, kann auf diesem Wege der Argininingehalt ermittelt werden; Vf. fand im Kaseïn 3,5—3,6% Arginin. — Durch Unters. der Organe stellte Vf. weiter fest, dafs es durch Fütterung mit einem an Arginin reichen Material (z. B. Leim) nicht gelingt, den Argininingehalt des Hundeorganismus zu erhöhen. Durch Benzoesäurefütterung, die ja den Vogelorganismus gepaart mit Arginin verläfst, konnte beim Hahn keine sichere Verarmung

an Arginin festgestellt werden; doch ist es möglich, dafs ein Hungertier ein anderes Resultat liefert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 21—30. August. Prag. Pharmak. Inst. d. deutschen Univ.) NEUBERG.

Walter Löhlein, *Über die Volhardsche Methode der quantitativen Pepsin- und Trypsinbestimmung durch Titration.* F. VOLHARD hat auf folgendes Prinzip ein Verf. der quantitativen Pepsinbest. gegründet. Wird Kaseïn in Verdauungs-HCl gelöst und mit Pepsin zusammengebracht, so kann man nach einiger Zeit das unangegriffene Kaseïn durch Na_2SO_4 ausfällen und findet, dafs unter gleichen Bedingungen vom Kaseïnnd. stets dieselbe Menge HCl gebunden wird. Die Menge der HCl im Filtrat ist um so gröfser, je fortgeschrittener die Verdauung ist, da die HCl-Peptone ll. sind. Demnach kann man aus dem Aciditätszuwachs auf den Verdauungsgrad schliefsen. Mit diesem Verf. findet man die SCHÜTZ-BORRISSOWsche Regel bestätigt. Dasselbe Prinzip kann zur quantitativen Trypsinbest. dienen; in diesem Falle wird eine Kaseïnlsg. von bekannter Alkalität mit dem Ferment versetzt, dann mit einer bestimmten Menge HCl angesäuert, ausgesalzen und titriert, wie zuvor. Für das Trypsin findet man nach diesem Verf. die Fermentregel nicht bestätigt. Da dieser Befund mit PAWLOWs Angaben in Widerspruch steht, sind noch weitere Unterss. hierüber nötig. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7.** 120—43. August. Giefsen. Mediz. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

Utz, *Ein neues Verfahren zum Nachweise von Formalin in der Milch.* Erwärmt man gleiche Teile formalinfreie Milch und Salzsäure (1,19) mit einigen Körnchen *Vanillin*, so entsteht eine violette oder himbeerrote Färbung; enthält die Milch auch nur Spuren von Formalin, so färbt sich die Fl. gelb. *Piperonal* und *p-Oxybenzaldehyd* geben ähnliche, aber weniger intensive u. deutliche Farbenrkk. Andere aromat. Aldehyde, wie Benzaldehyd etc., sind zum Nachweis von Formalin in Milch nicht verwendbar. Vanillin- (Piperonal-, p-Oxybenzaldehyd-) Salzsäure eignet sich zum Nachweis von Formalin in anderen Nahrungsmitteln aufser Milch nicht. (Chem.-Ztg. **29.** 669. 21/6.) BLOCH.

Raffaello Pajetta, *Beobachtungen über die Jodzahl von Ölen.* (Auszug aus der Inaug.-Diss. des Vfs.) Vf. hat bei zwei Proben *Olivenöl* gleicher Provenienz 1. frisch, 2. sehr alt und ebenso zwei verschiedenen Proben *Dorschleberöl* 1. frisch

Dorschleberöle:	HÜBLsche Jodzahl:			
	Ursprüngliches Öl	Mit A. behandeltes neutrales Öl	Waschalkohol	Löslichkeit des ursprünglichen Öles in 1 l A.
1. Frisch	137,5 137,09 138,2	137,1 136,04 135,9	144,2 143,3 143,2	37,2 g
2. Von 1901 (anderer Provenienz)	145,3 146,6	142,8 142,5	155,4 155,2	26,9 g
Olivenöle:				
1. Von 1903 . . .	82,96 82,59	81,23 81,15	84,96 84,72	25,15 g
2. Sehr alt u. gefärbt	68,73 69,03 69,06 68,75	68,05 67,65 68,13 68,13	69,1 69,01 69,31 68,88	70,9 g

und 2. alt den Einfluſs des Alterns festzustellen gesucht. Je 10 g dieser Öle wurden mit je 50 ccm reinem 98%ig. A. mit kurzen Unterbrechungen etwa 1 Stunde geschüttelt, 12 Stdn. bei 17° stehen gelassen, das vom A. befreite Öl noch zweimal derselben Behandlung mit je 20 ccm A. unterworfen und jedesmal 2 Stunden stehen gelassen. Das Öl wurde dann durch 10 Min. währendes Erhitzen unter Schütteln von jeder Spur A. befreit, und in gleicher Weise wurde, um ganz einheitliche Versuchsbedingungen zu haben, das ursprüngliche Öl erhitzt. Die obenstehende Tabelle enthält die gefundenen Konstanten.

Der A. selbst zeigte keine Jodzahl. Während die bei den ursprünglichen Ölen gefundenen Jodzahlen die gesamten vorhandenen Fettsäuren und die Spaltungsprodd. anzeigen, geben diejenigen des Waschalkohols ein Maſs für die vorhandenen freien SS., sowie die aldehyd- und ketonartigen Verbb. ab und die des gewaschenen Öles ein Maſs für die gebundenen festen SS. Ein Vergleich dieser Zahlen zeigt, daſs die Jodzahl des ursprünglichen Öles etwa die Mitte zwischen den andern beiden hält, und daſs mit zunehmender Ranzidität diese Unterschiede geringer werden. Vf. hofft, auf diese Weise bei Ölen, die nicht allzu l. in A. sind, Unterscheidungs- und Erkennungsmerkmale aufzufinden. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 53—57. 4/8. 1905. [20/7. 1904.] Padua. Chem.-pharmazeut. und toxikol. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

C. **Reichard**, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Veratrin (puriss. D. A. B. IV).* (Forts. von S. 171.) Das Veratrinum puriss. des D. A. B. IV ist ein Gemisch der Gesamtalkaloide von Sabadilla officinalis. — Durch konz. H_2SO_4 wird das Veratrin bekanntlich schön rotviolett gefärbt; auf Wasserzusatz verschwindet diese Färbung, um beim Verdampfen des W. in verschiedenster Abstufung wiederzukehren. — Ein Gemisch von Veratrin und Quecksilberoxydulnitrat wird weder durch W., noch durch HCl oder konz. H_2SO_4 verändert. Ebenso haben W. und HCl keinen Einfluſs auf ein Gemisch von Veratrin und $HgCl_2$; konz. H_2SO_4 erzeugt eine bräunliche Färbung. — Bringt man ein Gemisch von Veratrin und $NaJO_3$ mit einem Tropfen W. zusammen, so erfolgt keine Rk.; ersetzt man das W. durch HCl, bezw. konz. H_2SO_4, so tritt Gelb-, bezw. Schwarzfärbung unter Jodaustritt ein. — Ein Gemisch von Veratrin und Ammoniummolybdat färbt sich in Berührung mit W. allmählich schwach gelb, in Berührung mit HCl ebenfalls gelb, in Berührung mit konz. H_2SO_4 blau. — Ein Gemisch von Veratrin und Ammoniummetavanadat wird durch W. allmählich blaſsgelb, durch 25%ig. HCl oder konz. H_2SO_4 sogleich stark gelb gefärbt, in den beiden letzteren Fällen unter B. einer rotbraunen M. — Wolframsäure färbt das Veratrin in Ggw. von W., HCl oder konz. H_2SO_4 mehr oder weniger rasch bläulich. — Wird ein Gemisch von Veratrin und $K_2Cr_2O_7$ mit HCl angefeuchtet, so tritt zuerst eine gelbe, später eine grüne Färbung auf; wendet man anstatt HCl konz. H_2SO_4 an, so beobachtet man zuerst eine kirschrote, später ebenfalls eine grüne Färbung. — Ein Gemisch von Veratrin und $BiCl_3$-Lsg. färbt sich innerhalb 12 Stunden gelb. — Versetzt man ein Gemisch von Veratrin und $CuSO_4$ mit konz. H_2SO_4, so erfolgt Rotfärbung, während sich die Mischung in Ggw. von HCl grün färbt. — Das Gemisch von Veratrin und Kupferoxychlorid wird durch W. allmählich bläulichgrün gefärbt, durch HCl sofort mit hellgrüner Farbe gel., durch konz. H_2SO_4 tief dunkelgrün gefärbt. — Bringt man zu einem kleinen Kristall von rotem und gelbem Blutlaugensalz je eine Kleinigkeit Veratrin und etwas W., läſst eintrocknen und versetzt die Rückstände mit 1 Tropfen 25%ig. HCl, so entsteht beim roten Blutlaugensalz eine Grünfärbung, während beim gelben Blutlaugensalz die Fl. zu einer schneeweiſsen M. eintrocknet. — Bringt man zu einer Mischung von Quecksilberoxydulnitrat, Veratrin und konz. H_2SO_4 ein Kriställchen von rotem oder gelbem Blutlaugensalz, so färbt sich die Reaktionsstelle blau. — Mit 40%ig. Formaldehydlsg. trocknet Veratrin zu einer schneeweiſsen M.

ein. Ersetzt man die Formaldehydlsg. durch eine konz. KCNS-Lsg., so färbt sich der Rückstand allmählich gelb. Auf Zusatz von konz. H_2SO_4 wird der erstere Rückstand schmutzig gelb, der letztere farblos. — Durch eine konz. $SbCl_3$-Lsg. wird Veratrin im Laufe einiger Stunden verharzt und braunschwarz gefärbt. — Konz., salzsäurefreie $FeCl_3$-Lsg. löst Veratrin mit hellgelbgrüner Farbe auf. — Kobaltnitrat reagiert weder in der Kälte, noch in der Wärme mit Veratrin. (Pharm. Centr.-H. **46**. 644—49. 17/8.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Stutzer unter Mitwirkung von **R. Kahl**, *Über Schnitzeluntersuchungen.* Vergleichende Unterss. über die Brauchbarkeit von 4 Breipressen haben folgendes ergeben: Die Presse „Ohne Gleichen" von MASTAIN u. DELFOSSE (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 780; C. **1903**. II. 809) lieferte den feinsten Brei. Bezüglich der Handlichkeit stehen sich die Presse „Ohne Gleichen", die Presse von PRIMAVESI u. die Presse II, neuerer Konstruktion, von KEIL u. DOLLE ziemlich gleich. „Ohne Gleichen" lieferte 53 g, PRIMAVESI 118 g, KEIL und DOLLE I 242 g und KEIL und DOLLE II 225 g Rübenbrei. Sowohl nach der k., wss. Digestion nach KRÜGER, der alkoh. Extraktion nach SCHEIBLER und der warmen, wss. Digestion nach PELLET wurden bei allen Pressen übereinstimmende Werte für den Zuckergehalt erhalten. Bei der k., wss. Digestion nach KRÜGER wurde in dem mit der Presse „Ohne Gleichen" erhaltenen Brei der Zucker schon nach 1 Min., in dem Brei der anderen Pressen nach 5 Min. scharf nachgewiesen. Verlängerung der Digestion änderte das Resultat nicht mehr. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 777—81. Vortrag geh. auf. d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch Zuck.-Ind. Danzig. 22/6. Güstrow. Lab. d. Zuckerfabr.) MACH.

F. Strohmer, *Über die Verwendung des Rübenzuckers in der Nahrungsmittelindustrie.* An der Hand eines umfangreichen statistischen Materials wird die Bedeutung der für die Verwendung von Rohrzucker in Betracht kommenden Industriezweige, wie der Fabrikation von Zuckerwaren, Schokoladen, kondensierter Milch, Schaumwein, Trauben- und Obstwein und Obstkonserven, für die Zuckerindustrie, ihre Verbrauchshöhe und ihre Entwicklungsfähigkeit besonders in Rücksicht auf österreichische Verhältnisse beleuchtet. Die nicht deklarierte Verwendung von *Stärkesirup* an Stelle von Rohrzucker bei einigen der genannten Industrien, vor allem der Obstkonservenfabrikation, ist als eine Übervorteilung der Konsumenten und als eine unlautere Konkurrenz den reellen Fabrikanten gegenüber zurückzuweisen. Eine hierauf bezügliche Resolution wird einstimmig angenommen. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **34**. 451—71 u. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29**. 612—42. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind. in Prag am 19/6.) MACH.

Kapff, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei.* Gegenüber der Behauptung von ABT (s. S. 583), dafs *Ameisensäure* dem Weinstein als Hilfsbeize nachstehe, insofern die Fülle und Lebhaftigkeit der Färbungen bei Verwendung von Ameisensäure zu wünschen übrig lasse, macht der Vf. darauf aufmerksam, dafs die vergleichenden Färbeversuche von ABT fehlerhaft angestellt worden sind. Da bei Verwendung von Ameisensäure eine viel stärkere Chromierung der Wolle erfolgt, als bei Verwendung von Weinstein, so entspricht eine Weinsteinbeize mit 3% Chromkali einer Ameisensäurebeize mit $^3/_4$ bis höchstens 1% Chromkali. Wird dies berücksichtigt, so liefert die Ameisensäurebeize leb-

haftere und vollere Farben, als die Weinsteinbeize. (Färberzeitung **16**. 245—46. 15/8. [25/7.] Aachen. Färbereischule.) PRAGER.

K. A. Hofmann und W. Metzener, *Über Ultramarinblau.* Bisher hielt man Ultramarin gegen SS. überhaupt für unbeständig. Die Vff. fanden aber, dafs es in Ggw. von konz. H_2SO_4 oder Eg. von ganz erstaunlicher Stabilität ist. Rauchende, also anhydridhaltige H_2SO_4 verändert Ultramarinblau bei Zimmertemperatur nicht und schützt es sogar gegen rauchende HNO_3 oder HNO_2, die sonst schnelle Oxydation der Schwefelgruppe herbeiführen; je mehr wasserhaltig die S. aber ist, desto rascher wird der blaue Farbstoff angegriffen, resp. entfärbt. Voraussichtlich läfst sich auf dieses Verhalten eine bequeme technische Methode zur annähernden Bewertung der englischen Schwefelsäure gründen. Auch Eisessig, eventuell mit einem Gehalt an Essigsäureanhydrid, verhält sich dem Ultramarin gegenüber ähnlich indifferent wie H_2SO_4 oder Oleum, ein Zusatz von W. wirkt hier bedeutend stärker, als wenn H_2SO_4 in gleichem Mafse verd. wird. Die grofse Beständigkeit des Ultramarins gegen hochkonz. H_2SO_4 oder Essigsäure und die Zersetzbarkeit bei Ggw. von W. gestatten, die *Anwesenheit des Wassers* oder seine B. in manchen Fällen sichtbar zu konstatieren durch Veränderung der blauen Farbe zugemischten Ultramarinpulvers.

Beim Digerieren von Ultramarinblau S (aus der Fabrik in Schweinfurt) mit Eg. oder Chlorwasserstoff-Eg. in Ggw. von ca. 20% Essigsäureanhydrid wird das Ultramarin nicht verändert, sondern nur von allfälligen Beimengungen befreit; tritt aber zum Säuregemisch Wasserdampf, oder bleibt Essigsäureanhydrid weg, so erfolgt allmählich Zers., bei der zunächst der Schwefelteil weniger betroffen wird als der Silikatteil; fügt man zu der mit HCl oder HBr gesättigten Suspension des Ultramarinblaus W. hinzu, so erfolgt bald deutliche Zers. unter allmählichem Verschwinden der blauen Farbe; eine Lsg. von Br in Eg. und Essigsäureanhydrid und der Zusatz von Br zu einer Suspension von Ultramarin in NaOH rufen keine Entfärbung hervor. Weniger widerstandsfähig gegen starke *Oxydationsmittel und konzentrierte Säuren* sind aber *Alkali- und Erdalkalipolysulfide und -thiosulfate;* Natriumpolysulfid wird durch Eg., Essigsäureanhydrid, konz. und rauchende H_2SO_4, besonders heftig durch ein Gemisch von rauchender H_2SO_4 mit $^1/_5$ ihres Gewichts an rauchender HNO_3 sogleich zers., und trockenes *Natriumthiosulfat* ist gegen Eg. und Essigsäureanhydrid zwar widerstandsfähiger als das Polysulfid, wird aber von reiner und anhydridhaltiger H_2SO_4 sogleich zerstört. Im Zusammenhalt mit der von den Polysulfiden und Thiosulfaten abweichenden Farbe des blauen Ultramarins erscheint den Vff. dessen Beständigkeit gegen hochkonz. SS. deshalb als ein Hinweis darauf, dafs seine nächstliegenden Analogien die Verbb. des S mit Anhydriden sind, von denen bis jetzt nur das blaue Sesquioxyd, S_2O_3, von R. WEBER (POGG. Ann. **156**. 531) etwas näher bekannt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2482—86. 22/7. [27/6.] München. Lab. d. Ak. d. Wissensch.) BLOCH.

T. Thorne Baker, *Einige Bemerkungen über Entwickler und Fixierbäder.* Als Entwickler für eine einzige Lsg. empfiehlt Vf. die in Pulverform aufzubewahrende Mischung: 60 grains Hydrochinon, 30 grains Edinol, 60 grains Kaliummetabisulfit, 9 drachms Kaliumcarbonat (desicc.), 3 drachms Natriumsulfit (desicc.), die man mit 36 oz. W. vereinigt. Ein Entwickler in 2 Lsgg. ist: 90 grains Pyrogallol, 75 grains Citronensäure, $^1/_2$ ounce Natriumsulfit (desicc.) für Lsg. I, 1 oz. Natriumcarbonat (desicc.) für Lsg. II, jeweils zum Gebrauch auf 10 oz. in W. gelöst. (Pharmaceutical Journ. photogr. and optic. Suppl. [4] **21**. 6. 29/7.) LEIMBACH.

E. A. Franz Düring, *Verfahren zur Erschwerung von Seide als Gespinst oder*

Gewebe. Um hell zu färbende *Seide* zu erschweren, wird folgendes Verf. empfohlen: Die Rohseide wird abgekocht und entseift und in einer 30° Bé. starken Lsg. von *salpetersaurem Blei* ca. 3 Stdn. lang behandelt, dann ausgeschleudert und gut gewaschen; sie kommt alsdann $^1/_2$ Stde. in ein ca. 60° h. Bad von 15—20%iger Leimlsg. Nach abermaligem Ausschleudern wird die Seide von neuem 3 Stdn. lang mit Bleinitrat behandelt, wieder ausgerungen, gewaschen und ausgeschleudert. Endlich wird sie noch 2 Stdn. lang in einer 20%igen Seifenlsg. gekocht. Durch die einmalige Ausführung des Verf. soll eine Erschwerung von ca. 10% erreicht werden, die sich bei der Wiederholung entsprechend erhöht. (Färberzeitung **16.** 244—45. 15/8. Berlin.) PRAGER.

Reichelt, *Über die Selbstentzündung von Steinkohlen und die Mittel zu deren Verhütung.* Vortragender bespricht die Ursachen der Selbstentzündung und die Erfahrungen, die mit den bisherigen Vorschlägen zu ihrer Verhütung und Bekämpfung gemacht worden sind, besonders den Vorschlägen von CLAASSEN (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1902.** 948; C. **1903.** I. 264) und von CARIO (Anwendung von CO_2). In der anschliefsenden Diskussion werden verschiedene Beobachtungen aus der Praxis mitgeteilt und erörtert, auf die im einzelnen jedoch hier nicht eingegangen werden kann. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905.** 794—807. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. Danzig 22/6.) MACH.

v. **Feilitzsch**, *Eisenschlamm aus Enteisenungsanlagen als Gasreinigungsmasse.* Der Enteisenungsschlamm enthält 14,40% Feuchtigkeit, 10,41% chemisch gebundenes W., 48,25% Eisenoxyd, 3,03% Manganoxyd, 12,79% Kieselsäure, 5,89% kohlensauren Kalk und schwefelsaure Salze (Gips). Der gröfste Teil der SiO_2 ist fein verteilte, wasserhaltige, von der Enthärtung des W. herrührende Kieselsäure. Der Schlamm gibt, in die Reiniger eingebaut, nur wenige mm mehr Druck als lockeres Raseneisenerz mit gleicher Schichthöhe. Nach sechsmaligem Wechsel ergab die Analyse: Feuchtigkeit 11,23%, Schwefel 31,17%, Berliner Blau 10,12%, Ammoniak (löslich) 0,14%, Ammoniak (gesamt) 1,03%, Rhodan (als NH_4CNS berechnet) 1,98%. Der S-Gehalt der trockenen M. ist 35,11%; der hohe Gehalt an Rhodanverbb. erklärt sich dadurch, dafs anfänglich die M. sehr schnell regeneriert und ins Brennen gerät, wenn sie nicht sofort angefeuchtet und umgeschaufelt wird. — Die Verwendung des Eisenschlamms in dieser Weise zeigt sich, abgesehen von der Fortschaffung dieses lästigen Abfallprod., auch gewinnbringend. (J. f. Gasbel. **48.** 614—15. 8/7. Braunschweig.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4g. Nr. 162574 vom 19/2. 1904. [4/8. 1905].

William Thomas Wood, Nashville (Tenessee, V. St. A.), *Kohlenwasserstoffbrenner mit über der Mischkammer frei endigendem Vergaser und auswechselbarer Dampfdüse.* Der neue Brenner ist besonders für mit schweren KW-stoffen betriebene Glühlampen bestimmt, bei denen der Vergaser den Brennstoffdampf durch eine Düse in eine Mischkammer einströmen läfst. Die zur Erzeugung des brennbaren Luft-Gasgemisches nötige Luft wird hierbei eingesaugt. Die Mischkammer mündet durch ein Knie in das Brennerrohr oder ist mit mehreren Brennerrohren verbunden, oberhalb deren sich die Blauflamme bildet, die zugleich den aus einem Rohrsystem

bestehenden Vergaser beheizt. Das Vergaserende, welches die lösbare Düse trägt, ist gewöhnlich so weit frei über der Einströmöffnung des Mischrohres gelagert, dafs die Düse zur Reinigung bequem herausgenommen werden kann. Die Düsenöffnung selbst wird nun durch einen schrägen Einschnitt in der Düse gebildet, in den ein keilförmiges Einsatzstück hineinragt, das zweckmäfsig durch einen federnden, zugleich als Handgriff dienenden Draht in die Öffnung des Vergasers hineingedrückt wird. Nach dem Herausnehmen des Keils ist der den Düsenkanal bildende Einschnitt leichter zu reinigen als die sonst übliche, äufserst feine, die Düse durchsetzende Bohrung, so dafs ein dauernd gutes Brennen erzielt werden kann. Zweckmäfsig wird man auch bei der neuen Einrichtung, wie sonst üblich, gegenüber der Düse an der Krümmung des Mischrohres eine verschliefsbare Reinigungsöffnung anordnen, um die Einströmungsöffnung der Mischkammer säubern zu können, und dann an dem Verschlufsstopfen dieser Reinigungsöffnung, wie sonst die Reinigungsnadel, so hier den federnden Draht befestigen, welcher das die Düse bildende Einsatzstück trägt.

Kl. 6c. **Nr. 161917** vom 6/5. 1904. [21/7. 1905].

Adolf Fuchs, Dattenberg a. Rh., *Verfahren zur Vergärung von Rotweinmaische.* Die Vergärung der Rotweinmaische geschieht in einem geschlossenen, nur zum Teil mit Maische gefüllten Fafs in der Weise, dafs das Fafs während der Gärung entweder in liegender Stellung um seine Längsachse oder in aufrechter Stellung um seine Querachse zeitweise gedreht wird, wobei je nach Bedarf ein Ablassen der Gärungskohlensäure vorgenommen wird. Neben einer Reihe von Vorzügen, die dies Verf. besitzen soll, ist noch hervorzuheben, dafs eine gleichmäfsigere Vergärung und eine bessere Extraktion der Bukett- und Farbstoffe der Trauben erzielt werden soll.

Kl. 8m. **Nr. 162278** vom 27/3. 1904. [25/7. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum gleichzeitigen Schmieren und Färben von Chromleder.* Das bisher nicht durchführbare gleichzeitige Schmieren und Färben von Chromleder geschieht nun dadurch, dafs der alkal., das Schmiermittel bildenden Fettemulsion die Lsg. eines Sulfinfarbstoffs und eine das Leder vor der Einw. des Schwefelnatriums schützenden Substanz, wie Formaldehyd, Glykose, Tannin, zugesetzt wird.

Kl. 12i. **Nr. 162218** vom 2/6. 1904. [27/7. 1905].

Carl Wilhelm Grofse-Leege, Billancourt (Frankr.), *Schwefelsäurekammer.* Um bei Kammern von kreisförmigem Querschnitt und tangential geführten Gasen letztere in ständiger Berührung mit der Kammerwand, welche mit der verd., in der Kammer erzeugten Schwefelsäure befeuchtet wird, zu erhalten, so dafs die Rkk. auf der gesamten Innenfläche der Kammer mit grofser Energie erfolgen, werden die Kammern gegen die Austrittsstelle der Gase hin verengt, bezw. die Kammer kegelförmig gestaltet, aufserdem aber der Austritt seitlich in der Wand angeordnet, mithin die Gase stets gegen die befeuchteten Wände gedrängt werden und auch an der Austrittsstelle keine Veranlassung haben, die Wand zu verlassen, wie dies bei achsialer Anordnung des Austrittes der Fall sein würde. Wesentlich ist ferner auch, dafs der zu den Rkk. erforderliche Wasserdampf durch Dampfinjektoren eingeführt wird, welche, normal zu der konischen Wand der Kammer angebracht, am Ende geschlossen sind und seitlich ein Injektionsloch haben, so dafs der Dampfstrahl ungefähr horizontal und tangential zu der inneren konischen Kammerwand in der Richtung der Bewegung der Gase austritt. Der Dampfstrahl zirkuliert so wie die Gase in Schraubenwindungen in beständiger Berührung mit der inneren

Kammerwand und ohne demnach die Bewegung dieser Gase zu hemmen. Aufserdem sind die Kammern mit einer Aufsenberieselungskühlvorrichtung versehen.

Kl. 12i. **Nr. 162279** vom 1/2. 1903. [24/7. 1905].

Chemisch-Technische Fabrik, Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus Dicarbonatlösungen.* Die Austreibung der Kohlensäure aus der Dicarbonatlauge gelingt bisher nur unvollständig; nach dem neuen Verf. soll unterhalb der Zersetzungstemperatur eine Zers. bis zu 63%, bei 100° eine Zers. bis zu etwa 81% erreicht werden. Dies wird dadurch bewirkt, dafs die zur Abkochung eingeführte Dicarbonatlsg. unter ständiger Aufrechterhaltung der Zersetzungstemperatur des Dicarbonats in Schaum verwandelt und dieser gebildete Schaum abgeführt wird. Der gebildete Schaum wird aufserhalb des Kochers dadurch zum Zerfall gebracht, dafs er auf eine niedere Temperatur, als er selbst besitzt, abgekühlt wird. Der Schaum zerfällt in Kohlensäure u. Monocarbonatlauge. Letztere wird wiederum zur Absorption von Kohlensäure benutzt. Wesentlich für das neue Verf. ist, dafs die Schaumbildung bei der Zersetzungstemperatur des Dicarbonats erfolgt. Würde selbst nach der Beendigung der Zers. des Dicarbonats die Schaumbildung erfolgen, so könnte das Ziel des Verf., die Zers. des Dicarbonats möglichst vollständig durchzuführen, nicht erreicht werden. Die Schaumbildung kann durch jedes der bekannten Mittel, welche zur Schaumbildung geeignet sind, erzielt werden. Die Erzeugung des Schaumes ist selbstverständlich bekannt. Man kann zur Schaumbildung Zusatz von Seifen, Fetten, Saponin und dergleichen benutzen. In den meisten Fällen wird aber die verwendete Lauge bereits aus den Pumpen, Dichtungen und dergleichen so viel Fett aufgenommen haben, dafs ein besonderer Zusatz von Schaum bildenden Stoffen nicht erforderlich ist. Die Schaumbildung erfolgt dann durch mechanische Bewegung der M. Dadurch, dafs der gebildete Schaum abgeführt wird, wird eine Zerstörung der gebildeten Blasen vermieden.

Kl. 12k. **Nr. 162362** vom 8/8. 1902. [20/7. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 141024 vom 13/10. 1901; vgl. C. **1903.** I. 1105.)

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen.* Das Verf. des Hauptpat. und ersten Zus.-Pat. 147579 (vgl. C. **1904.** I. 64) wird dahin verbessert, dafs die Wiedergewinnung der Quecksilberchloridlsg., zum Zwecke, diese zu weiteren Zerss. von Eisencyanverbb. wieder zu benutzen, dadurch vereinfacht wird, dafs man die bei der Zers. entstehenden Eisenverbb., statt nach der Austreibung des Cyanwasserstoffs, schon bei der Zers. selbst, also vor der Dest. des Cyanwasserstoffs ausscheidet. Dies wird nun dadurch erreicht, dafs man die Zers. der Eisencyanverbb. nach dem Verf. des Anspruches 2 des Patents 141024 mit Quecksilberchlorid und einem der dort gekennzeichneten Salze bei Ggw. einer solchen Menge alkal. Zusätze vornimmt, welche ausreichend ist, das Eisen der Eisencyanverbb. als Hydroxyd auszufällen, und hierauf, u. zwar noch ehe zur Zers. des erhaltenen Quecksilbercyanids (durch SS.) geschritten wird, die Quecksibercyanidlsg. von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd trennt. Wie ferner in der Beschreibung des Hautptpatents ausdrücklich hervorgehoben ist, scheidet sich bei der Zers. von Ferrocyanverbb. durch Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür aus, welches nach Anspruch 3 des Hauptpatents nach beendeter Dest. durch Oxydationsmittel wieder in Quecksilberchlorid übergeführt wird. Im Falle der gemäfs vorliegendem Verf. bei der Zers. beabsichtigten Ausscheidung des Eisens durch alkal. Zusätze würde dies Quecksilberchlorür dem Eisenoxydschlamme beigemischt sein. Seine Wiedergewinnung aus diesem Schlamme würde aber eine umständliche Behandlung des Schlammes verlangen. Ein Teil des Quecksilberchlorürs

zerfällt aufserdem während der Zers., infolge des längeren Kochens bei Ggw. von Alkalien, in metallisches Quecksilber und in Quecksilberoxyd. Letzteres löst sich allerdings in dem dem Quecksilberchlorid beigefügten Salze wieder auf, das ausgeschiedene metallische Quecksilber bleibt dagegen im Schlamme zurück. Die eintretenden Vorgänge können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$Hg_2Cl_2 + CaO = Hg_2O + CaCl_2, \qquad Hg_2O = HgO + Hg,$$
$$HgO + MgCl_2 = HgCl_2 + MgO.$$

Die Wiedergewinnung des Quecksilberchlorids aus dem dem Eisenoxydschlamm beigemischten metallischen Quecksilber würde aber wiederum eine besondere Behandlung des Schlammes erfordern. Um diese zu vermeiden, werden die Ferrocyanverbb. von ihrer Behandlung mit Quecksilberchlorid vorteilhaft zunächst in Ferricyanverbb. übergeführt. Nach vollendeter Oxydation wird dann die Zers. und Abscheidung des Eisens vorgenommen, wie oben beschrieben.

Kl. 12n. Nr. 162107 vom 16/1. 1903. [15/7. 1905].

Friedrich Reinhardt Steigelmann, Rhodt, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd aus Bleisulfid.* Um *Bleisuperoxyd*, wie solches unter anderem für *positive Sammlerplatten* verwendbar ist, aus *Bleisulfid* auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, verfährt man nun in der Weise, dafs als Elektrolyt W. benutzt wird, dem nur so viel S., Alkali oder Salze zugesetzt sind, dafs das W. eben leitend gemacht und der Widerstand beim Stromdurchgang nicht zu grofs wird, die B. von Schwefelwasserstoff u. Bleisulfat aber ausgeschlossen ist. Der Schwefel des Bleisulfids wird zu Schwefelsäure oxydiert u. das Blei zu Superoxyd, während etwa vorhandene Metalle in Lsg. gehen oder sich an der Kathode ausscheiden. Es ist wesentlich, dafs man von vornherein wenig S. nimmt, da nur hierdurch die B. von Schwefelwasserstoff und von Bleisulfat verhindert wird, welches sich bisher als Haupthindernis der elektrolytischen Herst. unter Benutzung von Schwefelverbb. erwiesen hat. Das Superoxyd kann auch in solcher Dichtigkeit u. Haltbarkeit dargestellt werden, wie es für die Verwendung von Akkumulatorenplatten notwendig ist. Es wird dann als Anode ein mit Bleisulfid bedeckter Bleiträger benutzt. Zur Ausführung des Verf. werden in das elektrolytische Bad eine Reihe Tröge eingebaut, von welchen der erste, dritte und fünfte mit dem positiven, der zweite, vierte, sechste etc. mit dem negativen Pol verbunden sind. In die Anodentröge wird das Bleisulfid eingefüllt und in der angegebenen Weise oxydiert. Es ist zweckmäfsig, auch den Kathoden die trogförmige Gestalt zu geben, um dadurch das Entweichen der auftretenden Gase zu erleichtern.

Kl. 12q. Nr. 161939 vom 29/1. 1901. [8/7. 1905].

Karl August Lingner, Dresden, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Holzteer und Formaldehyd.* Das Verf., aus Holzteer ein fast geruchloses, die Haut nicht färbendes, weder reizendes, noch giftig wirkendes Präparat zu gewinnen, welchem die speziellen Heilwirkungen des Teers noch in verstärktem Mafse innewohnen, besteht in der Behandlung des *Holzteers* mit Aldehyden, insbesondere *Formaldehyd* bei Ggw. von Kondensationsmitteln, wie Salzsäure, schweflige S., Schwefelsäure u. a. Mischt man nämlich Holzteer mit 40%ig. Formaldehyd und läfst auf die Mischung Kondensationsmittel, wie Salzsäure oder schweflige S. und andere, einwirken, so scheidet sich aus dem Gemisch ein harzartiger, dunkler Körper aus, welcher in A., Ä., h. Bzl., Chlf., Aceton, Methylalkohol, Ätzalkalien, Eg. l. ist. Dieses Harz wird von der geringen Menge noch vorhandener schwarzbrauner Fl. getrennt, wiederholt mit Sodalsg. ausgekocht, schliefslich in Natronlauge gel. und durch verd. SS. wieder ausgefällt. Letzteres Verf. wird einige Male

wiederholt, bis das Präparat eine hellbraune Farbe angenommen hat und nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hinsichtlich der Ausbeute an reinem trockenen Reaktionsprod. bei der Behandlung von Holzteer mit Formaldehyd u. einem Kondensationsmittel ist zu bemerken, dafs je nach den zur Anwendung gebrachten Teersorten die Menge des schliefslich erhaltenen reinen Prod. wechselt; der Holzteer kommt in der Form zu Anwendung, wie er zu medizinischen Zwecken allgemein Verwendung findet. Der durch Trockendestillation verschiedener Hölzer gewonnene Holzteer scheidet sich beim Stehen in eine ölige, sirupartige und in eine dickflüssige Schicht, die körnig kristallinische Ausscheidungen zeigt. Für Zwecke der Ausübung vorliegenden Verf. ist die obere Schicht vorzuziehen, die einfach durch Abgiefsen oder auch durch Abziehen in Dekantiergefäfsen, event. auch durch Abfiltrieren mittels Nutschfilter mit Hilfe der Luftpumpe zu erhalten ist. Die Reinigung ist aber nicht wesentlich, da es lediglich darauf ankommt, den Holzteer in der Form zur Anwendung zu bringen, wie er zu medizinischen Zwecken allgemein Verwendung findet.

Kl. 12q. Nr. 162035 vom 19/3. 1904. [8/7. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate.* Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs die direkte Hydroxylierung von *Anthrachinon*, *Oxyanthrachinonen*, *Aminoanthranthachinonen* und den Derivaten dieser Körper durch blofses Erhitzen mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure (vgl. die Patente 64418, 81481, 81959, 81960, 81961, 81962, 83055 (Beispiel 3); C. **92**. II. 1087. **95**. II. 632. 808 und 855), ganz bedeutend leichter und schneller vor sich geht, wenn die Reaktion in Gegenwart von *Selen* oder *Quecksilber* oder den Verbb. dieser Elemente bewerkstelligt wird. Es genügen schon ganz geringe Mengen dieser Substanzen, um einen ganz bedeutenden Effekt zu erzielen, so dafs deren Wirkungsweise als eine sogen. katalytische aufzufassen ist. Von dem Verf. des Pat. 153129 (vgl. C. **1904**. II. 751) unterscheidet sich das vorliegende prinzipiell dadurch, dafs ein besonderes Oxydationsmittel, wie salpetrige S. etc., nicht zugesetzt wird. Dadurch gestaltet sich das neue Verf. zugleich erheblich einfacher und billiger. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von *1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon* aus *Alizarinbordeaux*, aus *Anthrachryson* und aus *Chrysazin* (bei schwächeren Reaktionsbedingungen wird das 1,4,8-Trioxyanthrachinon des Pat. 161026, vgl. C. **1905**. II. 182, als Zwischenprod. auch 1,2,4,8- und 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon erhalten), die Darst. von *Chinizarin* aus Anthrachinon, von *1,4-Aminooxyanthrachinon* aus *1-Aminoanthrachinon* u. von *Chinizarinsulfosäure* aus *Anthrachinon-β-monosulfosäure.*

Kl. 17g. Nr. 162323 vom 3/7. 1902. [27/7. 1905].

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Apparat zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft durch kontinuierliche, fraktionierte Destillation flüssiger Luft.* Als Heizmittel für die Dest. der fl. Luft dient in bekannter Weise komprimierte, gasförmige Luft. In einem cylindrischen Behälter ist central ein Flüssigkeitsbehälter angeordnet, von dem aus bis zur Aufsenwand des cylindrischen Behälters eine durch Spiralwindungen gebildete Rinne aus Metall führt, welche die aus dem central angeordneten Flüssigkeitsbehälter nach der Aufsenwand des cylindrischen Behälters fliefsende Luft leitet, während in einer in der Rinne angeordneten Rohrspirale die komprimierte, gasförmige Luft von aufsen nach dem Inneren des App. der fl. Luft entgegenströmt. Über der Metallrinne sind ferner Tauchglocken angeordnet, welche eine oder mehrere Windungen oder Teile solcher

überdecken und in die fl. Luft eintauchen, so dafs die Destillationsprodd. derselben gesondert abgefangen und abgeleitet werden können.

Kl. 21b. Nr. 162199 vom 13/8. 1903. [15/7. 1905].

Max Roloff, Halle a/S., *Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für negative Polelektroden alkalischer Sammler unter Verwendung von Eisenhammerschlag.* Negative Polelektroden von gröfserer Kapazität, Haltbarkeit etc., als die aus unreinem Hammerschlag hergestellten besitzen, werden nun erhalten, wenn das aus dem durch Glühen von Eisen an der Luft oder durch Reduktion von Fe_2O_3 im Wasserstoffstrom hergestellten u. fein gepulverten Hammerschlag zweckmäfsig auf magnetischem Wege ausgezogene, magnetische Eisenoxydoxydul (Fe_3O_4) benutzt wird.

Kl. 22a. Nr. 162069 vom 30/9. 1903. [10/7. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.* Die hervorragende Egalisierungsfähigkeit und Echtheit der Azofarbstoffe aus der p-Acetamino-o-aminophenolsulfosäure nach Pat. 149106 (vgl. C. **1904**. I. 700) in noch höherem Mafse zeigende Farbstoffe werden nun erhalten, wenn an Stelle der genannten Sulfosäure das *p-Acetamino-o-aminophenol* selbst kombiniert wird mit Sulfoderivaten der Aminonaphtole oder Dioxynaphtaline, insbesondere 1,8-Aminonaphtol-4-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-5-sulfosäure, 2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 2,6-Aminonaphtol-8-sulfosäure, 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-2,4-disulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von anderen nicht sulfierten parasubstituierten Azoderivaten des o-Aminophenols, insbesondere den aus o-Amino-p-kresol erhältlichen Farbstoffen durch ihre grünlichere Nuance, sowie namentlich durch wesentlich bessere Löslichkeit u. ein hervorragendes Egalisierungsvermögen, sowie durch ihre Lichtechtheit. Das *p-Acetamino-o-aminophenol* erhält man in glatter Weise durch Nitrierung und Reduktion des p-Acetaminophenols. Es bildet farblose, bei 249° schm. Blättchen; mit salpetriger S. behandelt, geht es in eine ll., gelb gefärbte Diazoverb. über, die auch mit den Sulfosäuren der Aminonaphtole u. Dioxynaphtaline kombiniert, wertvolle Farbstoffe liefert.

Kl. 22a. Nr. 162117 vom 1/3. 1904. [11/7. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines zur Bereitung lichtechter Farblacke geeigneten roten Farbstoffs.* Durch Kombination der Diazoverb. des *o-Chlor-p-toluidins*, $CH_3 \cdot Cl \cdot NH_2$ = 1,2,4, mit *β-Naphtoldisulfosäure R* entsteht ein roter Farbstoff, welcher in vorzüglicher Weise zur Herst. von Farblacken geeignet ist. Diese Lacke besitzen gegenüber den bekannten, hier allein als Vergleichsobjekte in Betracht kommenden Lacken der Ponceaus aus Xylidin, bezw. Cumidin mit R-Salz den Vorzug einerseits einer weit leuchtenderen roten Nuance und andererseits bedeutend gröfserer Lichtechtheit.

Kl. 22a. Nr. 162180 vom 30/8. 1904. [15/7. 1905].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.* Gewisse, aus einzelnen bestimmten β-Naphtylaminopolysulfosäuren und β-Naphtoldisulfosäure R dargestellte Azofarbstoffe besitzen die wertvolle Eigenschaft, sehr licht- und wasserechte Lacke zu ergeben. Zur Darst. dieser Farbstoffe eignen sich die *β-Naphtylamindisulfosäure (6,8)*, die *β-Naphtylamindisulfosäure (2,5,7)* und die *β-Naphtylamintrisulfosäure (2,3,6,8)*. Die aus diesen Aminosulfosäuren mit der β-Naphtoldisulfosäure R

dargestellten Farbstoffe geben überraschenderweise viel lichtechtere Lacke als die entsprechenden β-Naphtolfarbstoffe.

Kl. 22d. Nr. 161516 vom 5/5. 1903. [19/7. 1905].

Anilin- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines rötlichen Schwefelfarbstoffs.* Wird *Resorcin* mit *Dimethylanilin* oder *Dimethyl-o-toluidin* und Schwefel zusammengeschmolzen, so werden neue Schwefelfarbstoffe von rötlichen Tönen erhalten. Die Nuancen der Farbstoffe sind rot bis korinthfarben u. für sich allein nicht besonders ansehnlich, besitzen jedoch Wert zum Nuancieren der verschiedensten Schwefelfarbstoffe nach Rot, da es an derartigen Tönen unter den bisher im Handel befindlichen Schwefelfarbstoffen gefehlt hat. Die roten Farbstoffe treten als Zwischenprodd. bei den Schmelzen auf und bilden sich auch, wenn mit verhältnismäfsig wenig Schwefel geschmolzen wird, besitzen aber eine ungenügende Walkechtheit, die erst bei den höher geschwefelten korinthfarbenen Farbstoffen genügend wird.

Kl. 22d. Nr. 162156 vom 25/5. 1904. [18/7. 1905].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe.* Bei weiterer Ausbildung des Verf. der Patente 123922 u. 132212 (vgl. C. **1901**. II. 798 und **1902**. II. 172) hat sich ergeben, dafs aus *p-Oxyaryl-1-amino-4-arylaminonaphtalinsulfosäuren* (*1-Phenyl-*, bezw. *-Tolylamino-4-p-oxyphenylaminonaphtalinmonosulfosäure*) nicht blaue, sondern grüne Schwefelfarbstoffe entstehen; bei Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen zur Polysulfidschmelze gelingt es sogar, gelbgrüne Nuancen von bisher bei Schwefelfarbstoffen unerreichter Reinheit zu erzielen. Dieselben zeichnen sich überdies durch eine vorzügliche Lichtbeständigkeit u. sehr gute Waschechtheit aus. Als geeignete Ausgangsmaterialien haben sich die Leukoderivate der obengenannten Indophenolsulfosäuren erwiesen, welche bei gemeinsamer Oxydation von Phenyl-, bezw. p-Tolyl-1-naphtylamin-6,7- oder 8-monosulfosäure u. p-Aminophenol entstehen. Die Verwendung anderweitig, z. B. durch Chlor oder Methyl substituierter Arylverbb. bietet im allgemeinen entweder keinerlei Vorteile oder übt geradezu einen ungünstigen Einflufs auf die Nuance der Endprodd. aus. Die Oxydation zu den hier zweckdienlichen Indophenolsulfosäuren kann beispielsweise in alkal. Lsg. mit unterchlorigsaurem Natrium bei 5° nicht übersteigender Temperatur ausgeführt werden. Die intensiv violettrot bis violett gefärbten alkal. Lsgg. der Indophenolsulfosäuren gehen auf Zusatz von Schwefelnatrium schon in der Kälte in die mit gelblicher Farbe gel. p-Oxyphenyl-1-amino-4-arylaminonaphtalinsulfosäure über, welche auf Zusatz von SS. als in W. swl., in A. dagegen leichter l. graue Ndd. ausfallen. Sie lösen sich in Schwefelalkalien, sowie in neutralen Sulfiden unverändert mit gelblicher Farbe, ihre Lsgg. in Alkalien und Alkalicarbonaten dagegen oxydieren sich bei Luftzutritt rasch zu den entsprechenden Indophenolsulfosäuren, die 1,8-Sulfosäuren unter Violettrot-, die 1,6- und 1,7-Sulfosäuren unter Violettfärbung.

Kl. 22d. Nr. 162227 vom 29/10. 1901. [26/7. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175540 vom 6/10. 1901; vgl. C. **1905**. I. 485.)

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung substantiver brauner, schwefelhaltiger Farbstoffe.* An Stelle des bei dem Verf. des Pat. 157540 verwendeten Triaminotoluols, bezw. der Azoderivate des m-Toluylendiamins lassen sich nun auch die unter dem Namen *Bismarckbraun* aus m-Toluylendiamin durch Einw. von salpetriger S. dargestellten, im Handel befindlichen Farbstoffe (vergl. Tabellarische Übersicht etc. G. Schultz & P. Julius, **1897**, Nr. 174) in der Schwefelschmelze gleichfalls zu sehr wertvollen Prodd. verarbeiten. Diese

färben Baumwolle in gelbbrauner Nuance an, die neben guter Wasch- und Seifenechtheit auch durch eine sehr bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluſs des Lichtes ausgezeichnet sind.

Kl. 22e. Nr. 162010 vom 1/7. 1904. [8/7. 1905].

Richard Haack, Godesberg a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin.* Wird *Hämatoxylin*, bezw. fl. *Blauholzextrakt* mit *Alkalinitriten* in Ggw. von W. erhitzt, so findet unter lebhafter Gasentw., bezw. Entweichen von roten Dämpfen eine Oxydation des Hämatoxylins zu einem festen Farbkörper statt (Patentschr. 76507 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 958). Eine von diesem Prod. verschiedene Farbsubstanz wird erhalten, wenn man Alkalinitrit in konz. Lsg. in der Kälte auf Hämatoxylin, bezw. Blauholzextrakt einwirken läſst. Ohne Entw. roter Dämpfe erfolgt eine chemische Umsetzung, die sehr wahrscheinlich als Kondensationsvorgang aufzufassen ist. Nach kurzer Zeit ist die Rk. unter B. des neuen Körpers beendet, der als zähe M. auf der verbliebenen alkal. Fl. schwimmt, während das durch Erhitzen von Blauholzextrakt mit Alkalinitrit unter Gasentw. gebildete Oxydationsprod. sich aus dem Reaktionsgemisch nicht abscheidet. Das so hergestellte Prod. unterscheidet sich von dem in W. nahezu unl. Hämateïn durch seine leichte, schnelle und vollständige Löslicheit in k. W. Das durch Oxydation mittels Nitrit erhaltene Prod. hinterläſst selbst beim Behandeln mit sd. W. einen aus Hämateïn bestehenden reichlichen Rückstand. Die wss. Lsg. des nach dem vorliegendem Verf. dargestellten Prod. ist braun mit einem Stich ins Rötliche, diejenige des Oxydationsprod. dagegen vollkommen rot; in alkal. W. löst sich ersteres mit blauvioletter Farbe und in saurem W. mit gelber Farbe, wogegen das Oxydationsprod. in alkal. Lsg. violettrot und in saurer Lsg. hellrot ist. In A. und Ä. ist das neue Prod. unl. Auch beim Ausfärben von mit Chrom gebeizter Seide zeigen beide Farbstoffe wesentliche Unterschiede.

Kl. 22g. Nr. 162340 vom 7/6. 1904. [23/8. 1905].

Alex Junkers, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Farben.* Das neue *Binde-* u. *Fixiermittel* für Farben, insbesondere für *Mineralfarben* wird erhalten, wenn man einer *Wasserglaslösung Zellstoff* in fester, feinstverteilter Form oder in Lösung zusetzt. Als Lösungsmittel kommt Kupferoxydammoniak, xanthogensaures Natrium u. dgl. zur Verwendung.

Kl. 23b. Nr. 161924 vom 25/10. 1902. [20/7. 1905].

The alcohol syndicate limited, Bloomsburg (London), *Verfahren zum Vorreinigen von Mineralölen und ihren Destillaten.* Die noch einer endgültigen Reinigung durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Luft, Mangansuperoxyd und dergleichen zu unterwerfenden Öle werden dadurch vorgereinigt, daſs man sie mehrere Stunden über einer mit W. gesättigten Mischung von Soda- und Kochsalzkristallen stehen läſst. Durch diese Vorbehandlung soll die spätere Reinigung wesentlich erleichtert werden.

Kl. 23b. Nr. 161925 vom 18/1. 1903. [19/7. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161924 vom 25/10. 1902; vgl. vorstehend.)

The alcohol syndicate limited, Bloomsburg (London), *Verfahren zum Vorreinigen von Mineralölen und ihren Destillaten.* An Stelle der mit W. gesättigten Salzkristalle läſst sich bei dem Verf. des Hauptpat. nun auch ein grobkörniges, mit der wss. Lsg. von Soda und Kochsalz getränktes Verteilungsmittel, wie Koks verwenden.

Kl. 23b. Nr. 162341 vom 3/9. 1904. [25/7. 1905].

August Schultze, Halle a. S., *Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus paraffinhaltigen Teeren, insbesondere Braunkohlenteer.* Zur Gewinnung des Paraffins werden dem Braunkohlenteer nur die niedrig sd. Bestandteile, wie Photogen, leichte Paraffinöle und dergl. durch Dest. entzogen, worauf der Rückstand nach erfolgter Kristallisation des Paraffins in bekannter Weise mittels Centrifuge, Nutsche, Filterpresse u. dgl. in festes Paraffin und höher sd. Teeröle zerlegt wird.

Kl. 40a. Nr. 161503 vom 4/2. 1902. [20/6. 1905].

George Westinghouse, Pittsburg (V. St. A.), *Verfahren zum Verschmelzen von rohen Kupfererzen in Gegenwart eines basischen Flufsmittels.* Die leichtflüssige Verb. von Eisenoxyd und Schwefel, wie solche nach dem Verf. des Pat. 153820 (vgl. C. **1904**. II. 801) zur Gewinnung von Rohkupfer erhalten wird, kann nun vorteilhaft zur Verschlackung der aus der Gangart des Erzes herrührenden Kieselsäure zugeschlagen werden.

Kl. 40a. Nr. 161559 vom 23/3. 1904. [17/6. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 138808 vom 11/11. 1900; vgl. C. **1903**. I. 906.)

Gustave W. Hopkins, Berlin, *Verfahren zur Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, dafs man als vorgelegte Oxydschicht nicht eine solche, welche den hineingetriebenen unreinen Metallen entspricht, sondern ein beliebiges Metalloxyd, welches auch durch eine andere Oxydationsstufe, Carbonat oder dergleichen ersetzt werden kann, benutzt. Dabei entstehen natürlich Legierungen aus dem angewandten Metall und dem Metall des angewandten Oxyds. Danach können auch Metallverbb., bezw. Legierungen erhalten werden, von denen das eine Metall bei den gebräuchlichen Temperaturen nicht leichtflüchtig genug ist, um durch eine Oxydschicht nach dem Verf. des Hauptpat. hindurchgetrieben werden zu können. In diesen Fällen wendet man dann das Oxyd dieses schwerflüchtigen Metalles als Vorlageoxyd an; dasselbe verbindet sich sodann mit dem Kohlenstoff des hindurchgetriebenen, zu reinigenden Metalles und das dadurch frei gewordene schwerflüchtige Metall verbindet sich mit dem entkohlten Metall. So treibt man z. B. die aus einer Mischung von Eisenoxyd und Kohle entstehenden Dämpfe durch eine Schicht flüssiger Titansäure und erhält eine kohlenstofffreie *Verb. von Eisen mit Titan.*

Kl. 40b. Nr. 160994 vom 16/12. 1903. [26/3. 1905].

La société Routin & Mouraille, Lyon, *Bleiantimonlegierung.* Bleiantimonlegierungen sind sehr hart, aber auch sehr spröde; durch einen Zusatz von *Natrium* gelingt es nun, diese Sprödigkeit wesentlich zu vermindern; vorteilhaft verwendet man auf 100 Teile Blei 1,5—5,0 Teile Antimon und 0,1—0,5 Teile Natrium, woraus eine Legierung erhalten wird, welche nicht nur alle Eigenschaften des Bleies besitzt, die für das Blei in der Technik in Frage kommen, sondern dieses noch übertrifft, indem sie weit zäher und dehnbarer als dieses Metall ist.

Kl. 42i. Nr. 161223 vom 28/6. 1904. [22/6. 1905].

William Henry Bristol, Hoboken (V. St. A.), *Thermoelement insbesondere für pyrometrische Zwecke.* Um den inneren Widerstand zu verringern u. die Empfindlichkeit des Instruments zu steigern, erhalten die Leitungen zwischen den h. und den k. Lötstellen, d. h. die leitenden Schenkel des Elementenpaares einen grofsen Querschnitt im Vergleich zu den beiderseitigen Lötstellen. Um die Empfindlichkeit noch weiter zu steigern, kann von den leitenden Schenkeln des Elementenpaares,

welche einen verhältnismäfsig grofsen Querschnitt besitzen, nach den Lötstellen auch eine Anzahl geteilter Enden abzweigen, deren Gesamtquerschnittsfläche kleiner als diejenige der Schenkel ist.

Kl. 45k. Nr. 161597 vom 17/3. 1904. [24/6. 1905].

Julius Weiss, Dálja (Slavonien), *Verfahren zum Einführen von Dämpfen oder anderen gasförmigen Körpern in den Erdboden zur Vernichtung in der Erde befindlicher Schädlinge und zur sonstigen Einwirkung auf die Bodenbeschaffenheit.* Die Dämpfe oder Gase werden durch luftdicht auf den Erdboden gelegte oder gestülpte, bezw. nur schwach in die Erde gedrückte, unten offene Gefäfse oder Glocken, welche in geeigneter Weise untereinander durch Leitungen verbunden sein können, unter Anwendung bekannter an die Glocken etc. angeschlossener Pumpwerke oder Gebläse in den Erdboden unmittelbar durch die Poren desselben hindurch hineingeprefst.

Kl. 45l. Nr. 161266 vom 17/10. 1903. [15/6. 1905].

Chemische Fabrik in Billwärder, vorm. Hell & Stahmer, A.-G., Hamburg, *Mit Wasser verdünnbare, zur Vertilgung tierischer Pflanzenschädlinge dienende Schwefelkohlenstoffemulsion.* Die mit W. verdünnbare Emulsion wird aus *Schwefelkohlenstoff* mit Hilfe von *Dextrin*, *Zucker*, *Melasse*, *Schlempe* oder ähnlichen in W. l. organischen Stoffen, erforderlichenfalls unter Zusatz von W., durch Verreiben, Rühren oder Schütteln hergestellt.

Kl. 49f. Nr. 161382 vom 27/8. 1903. [17/6. 1905].

John Duffield Prince, New-York, und **Howard Steel Rodgers**, Covington (Kentucky), *Verfahren zur Verbindung von ungleichartigen Metallen.* Um ungleichartige Metalle, wie Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, innig, ohne sichtbare Trennungslinie miteinander zu vereinigen, wird vor dem Aufbringen des Flufsmittels für das zweite Metall und dem Aufbringen des in fl. Zustande befindlichen zweiten Metalls selbst das erste Metall nach dem Reinigen mit einem Auftrag von Lot, dem ein Teil Kupferoxydpulver oder Kupferoxyd- und Eisenoxydpulver zugesetzt ist, versehen. Dabei wird vor der Vereinigung beider Metalle das rohe Metall nicht über 1100° erhitzt; auch kann auf dieses erhitzte Metall noch ein geeignetes Schlaglot, wie Messing- oder Kupferspäne, vor der Vereinigung aufgebracht werden.

Kl. 53e. Nr. 161184 vom 14/1. 1904. [8/6. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Sterilisierung und Konservierung von bakteriell verunreinigten oder leicht zersetzlichen Flüssigkeiten.* Das Verf. besteht in einer Behandlung der genannten Fll. mit Formaldehyddämpfen, u. zwar derart, dafs man diese mit der Oberfläche der genannten Fll. in Berührung bringt und zugleich durch Schütteln oder ähnliche Mittel einen häufigen Wechsel der Oberfläche der Fll. bewirkt.

Kl. 57b. Nr. 161196 vom 2/1. 1904. [30/5. 1905].

Hans Schmidt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von panchromatischen Trockenplatten mit mehreren, nicht in denselben Bädern verwendbaren Farbstoffen.* Um mehrere Farbstoffe, welche jeder für sich in einem anderen Lösungsmittel am besten l. ist und in dieser Lsg. am besten sensibilisiert, wie z. B. *Cyanin* in saurer Lsg. und *Erythrosin* in alkal. Lsg., auch in diesem Lösungsmittel nebeneinander verwenden zu können, wird die Platte zunächst in der z. B. sauren Lsg. des einen Farbstoffs oder Farbstoffgemisches u. darauf erst in der entgegengesetzt reagierenden Lsg. des anderen Farbstoffs gebadet.

Kl. 57b. Nr. 161406 vom 10/4. 1904. [20/6. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 157411 vom 23/8. 1903; vgl. C. 1905. I. 639.)

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz, *Verfahren zum Tönen von Silberbildern.* Das Verf. des Hauptpat. läfst sich nun auch auf Silberbilder anwenden in der Weise, dafs diese nach dem Verf. des Pat. 157411 in Manganbilder übergeführt werden, welche dann in bekannter Weise beliebig mit Hilfe geeigneter Farbstoffe oder Farbstoffbildner gefärbt werden.

Kl. 57c. Nr. 161635 vom 27/8. 1903. [6/7. 1905].

Eduard Mertens, Gr.-Lichterfelde, *Verfahren der Beleuchtung bei photographischen Aufnahmen.* Um gröfsere Gegenstände bei photographischen Aufnahmen gleichmäfsig zu beleuchten, verfährt man nun in der Weise, dafs man eine oder viele nach dem Objektiv abgeblendete Lichtquellen in bestimmt geregelter Bewegung so zwischen dem Objekt und dem Objektiv über das Objekt hinweg führt, dafs nicht alle Teile des Objektes gleichzeitig, sondern die einzelnen Teile desselben nacheinander zur Aufnahme gelangen. Bei Aufnahme transparenter Flächen wird das Verf. so ausgeführt, dafs man eine oder mehrere Lichtquellen in bestimmt geregelter Bewegung hinter der transparenten Fläche so vorüber gleiten läfst, dafs die einzelnen Teile der Fläche nacheinander zur Aufnahme gelangen. Zur Ausführung des Verf. dient ein App., welcher aus einem oder mehreren an der vom Objektiv abgewendeten Seite mit Leuchtkörpern besetzten Rahmen besteht, welche während der Aufnahme über das Objektiv geführt werden.

Kl. 57d. Nr. 161912 vom 27/3. 1903. [8/7. 1905].

Eugen Albert, München, *Photographisches Mehrfarbendruckverfahren.* Das photographische Mehrfarbendruckverf., bei welchem aus den einzelnen Druckplatten in irgend einem Stadium ihrer Entstehung die die Leuchtkraft u. Sättigung schädigenden Gegenfarben mittels Supplementen entfernt sind, in denen nur diejenigen Farben zur Geltung kommen, zu deren Wiedergabe der betreffende Monochromdruck nicht oder nur teilweile in Betracht kommt, wird nun verbessert durch die nachfolgende Hinzufügung der durch die Supplemente ausgeschalteten Dunkeltöne zu den einzelnen Druckplatten in irgend einem Stadium ihrer Entstehung oder durch eine solche Ausbildung der in irgend einem Stadium der Entw. zur Verwendung kommenden Supplemente, dafs sie nur die Fehler der Gegenfarbe korrigieren, die Wiedergabe der Dunkeltöne durch die Monochromnegative, bezw. durch die danach hergestellten Druckplatten jedoch möglichst unverändert lassen, so dafs der Zusammendruck des Monochromdruckes mit einer besonderen Schwarzplatte nicht notwendig ist. Das verbesserte Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, dafs die einzelnen Farbenplatten nach korrigierten Negativen hergestellt werden, die durch Kombination eines ersten Negatives, auf das in üblicher Weise die der Druckfarbe entsprechenden Farbentöne des Originals möglichst wenig gewirkt haben, mit dem Positiv eines korrigierten Supplementnegatives entstehen, das seinerseits durch Kombination eines Negatives, auf welches die zur Druckfarbe komplementären Farbentöne des Originals möglichst wenig gewirkt haben, mit einem Positiv entstanden ist, das die Dunkeltöne richtig wiedergibt.

Bibliographie.

Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. VI u. 128 SS. mit 15 Figuren. Leinenband. Mark 3,20.

Birven, H., Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Stuttgart 1905. 8. VIII u. 128 SS. mit 41 Figuren. Leinenband. Mark 2,80.

Bottone, S. R., Radium and all about it. 2. edition, revised. London 1905. 8. 104 pg. with figures. Mark 1,20.

Buchetti, J., Les Alliages métalliques actuels et leur métallographie. Paris 1905. gr. in-8. av. 9 planches et figures. Mark 12,50.

Browning, P. E., Index to the Literature of Gallium, 1874—1903. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1904. 8. 12 pg. Mark 2.

— Index to the Literature of Germanium, 1886—1903. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1904. 8. 8 pg. Mark 1,60.

Centralblatt für Pharmazie und Chemie. Organ des Verbandes kond. Apotheker für das Deutsche Reich. Herausgeber u. Redakteur: **C. A. Schallehn**. Magdeburg. 4. — Jahrgang I: April—Dezember 1905 (39 Nrn.). Mark 6.

Chassevant, A., Précis de Chimie physiologique. Paris 1905. gr. in-8. av. figures. Mark 8,50.

Claude, G., Causeries sur le Radium et les nouvelles Radiations. Paris 1905. 8. 132 pg. av. 44 figures. Mark 2,50.

Daniel, J., Radioactivité. Paris 1905. 8. 120 pg. av. 40 figures. Mark 3.

Dannemann, F., Leitfaden für den Unterricht im chemischen Laboratorium. 3., vermehrte Auflage. Hannover 1905. gr. 8. VII u. 59 SS. Mark 1.

Erdmann, H., und **Köthner, P.**, Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung. Hilfsbuch für chemische u. physikalische Rechnungen. Mit Unterstützung des Internationalen Atomgewichtsausschusses. Berlin 1905. gr. 8. IV u. 192 SS. Leinenband. Mark 6.

Hampson, W., Radium explained. Popular account of relations of Radium to Natural World, to Scientific Thought and to Human Life. London 1905. 8. 132 pg. with figures. cloth. Mark 1,20.

Hölbling, V., Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks u. verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten Patentliteratur dargestellt: 1895—1903. Berlin 1905. Lex. 8. 763 SS. mit 470 Figuren. Mark 30.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer** u. **W. Kerp**. Für 1903. Heft VIII. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 1681—1920. Mark 9.

Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. (5 Bände.) Band III. Leipzig 1905. gr. 8. VIII u. 604 SS. mit 3 Tafeln und 94 Figuren. Mark 38.

Band I und II. 1900—1902. 808 und 705 SS. mit 4 Tafeln u. 308 Fig. Mark 80.

Ledebur, A., Lehrbuch der mechanisch-metallurgischen Technologie (Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege). 3., neu bearbeitete Auflage. Abteilung II. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. XVI u. 401—805 mit 348 Abbildungen. Mark 12.

Das jetzt vollständige Werk, 821 SS. mit 1 kolor. Tafel und 753 Abbild. Mark 24.

Lodin, A., Métallurgie du Zinc. Paris 1905. 8. 810 pg. av. 25 planches et 275 figures. Mark 29.

Maccagno, L., L'Ozono nell'industria e nell'igiene. Torino 1905. 12. 176 SS. Mark 3.

Meyer, R. J., Bibliographie der seltenen Erden. Ceriterden, Yttererden u. Thorium. Hamburg 1905. gr. 8. 79 SS. Mark 2.

Molinari, E., Trattato di Chimica inorganica generale e applicata all'industria. Milano 1904. 8. XXII e 694 pg. c. 1 tavola e figure. Mark 10.

Razous, P., Les Déchets industriels. Recupération, utilisation. Paris 1904. 8. 380 pg. av. 101 figures. Mark 10,50.

Richter, V. v., Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 10. Auflage, neu bearbeitet von R. Anschütz und G. Schröter. Band II: Carbo- und heterocyklische Verbindungen. Bonn 1905. 8. XXI. u. 894 SS. Mark 16,50.

Die jetzt vollständige Organische Chemie, 2 Bände, 1903—1905. 786 und 915 SS. mit Fig. Mark 31,50.

Rizatti, F., Dalla Pietra filosofale al Radio, con un'appendice bibliografico. Torino 1904. 12. 196 pg. Mark 3.

Rudolph, H., Über die Unzulässigkeit der gegenwärtigen Theorie der Materie. Coblenz 1905. 4. 36 SS. Mark 1,20.

Schenk, R., Kristallinische Flüssigkeiten u. flüssige Kristalle. Leipzig 1905. gr. 8. VIII und 159 SS. mit 86 Figuren. Mark 3,60.

Schloesing, T., Principes de Chimie agricole. 3. édition. Paris 1904. 8. Mark 2,20.

Schmidt, M. v., Einführung in die qualitative chemische Analyse, vornehmlich zum Gebrauche an landwirtschaftlichen Unterrichtsanstalten. 2., vermehrte Auflage. Wien 1905. 8. 112 und (Tabellen) XV SS. Mark 3.

Semichon, L., Traité des maladies des Vins. Description; étude. Paris 1905. 8. XIV et 654 pg. av. 13 planches et 110 figures.

Thudichum, G., Simple Methods of testing Sewage Effluents. London 1905. S. 60 pg. cloth. Mark 2,70.

Vogtherr, M., Die Chemie. Neudamm 1905. gr. 8. mit 5 Farbendrucktafeln und 421 Abbildungen. Leinenband. Mark 7,50.

Wangerin, A., Verhandlungen der Breslauer Naturforscherversammlung über den naturwissenschaftlichen u. mathematischen Unterricht an den höheren Schulen. Leipzig (Verhandl. Ges. D. Naturforsch.) 1905. gr. 8. 77 SS. Mark 2.

Wehrenpfennig, E., Über die Untersuchung und Weichmachen des Kesselspeisewassers. 2., umgearbeitete Auflage. Wiesbaden 1905. Lex. 8. XII u. 185 SS. mit 1 Tafel und 168 Abbildungen. Mark 7,50.

Weinschenk, E., Grundzüge der Gesteinskunde. Teil II: Spezielle Gesteinskunde. Freiburg 1905. 8. VIII und 351 SS. mit 8 Tafeln und 133 Figuren. Mark 9.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1902—1905. 174 und 359 SS. mit 11 Tafeln und 270 Figuren. Mark 13.

Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. (3 Bände.) Band III. Halbband 1: Verdünnte Lösungen; Dissociation; Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus I. Braunschweig 1905. gr. 8. XVI und 464 SS. mit Figuren. Mark 12.

Band I u. II. 1901—1903. 502 u. 604 SS. mit Fig. Mark 28.

Weitz, M., Der Chilesalpeter als Düngemittel. Berlin 1905. 4. 491 SS. mit 8 Tafeln u. 228 Abbildungen. Leinenband. Mark 12.

Willems, P., La Soie artificielle. Paris 1904. 8. av. echantillon. Mark 3,50.

Zetschke, Die wichtigsten Faserstoffe der Europäischen Industrie. Anleitung zur Erkennung u. Unterscheidung. 2., vermehrte Auflage. Kötschenbroda 1905. 8. mit 12 Tafeln u. Abbildungen. Gebunden. Mark 3.

Schluſs der Redaktion: den 28. August 1905.