

# Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 12.

20. September.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Kremann, *Esterverseifung in heterogenen Systemen*. Vf. erwidert auf die Kritik, die GOLDSCHMIDT (S. 373) an seiner Abhandlung geübt hat. Die Differenzpunkte wären nur formeller Natur, während seine Anschauung mit der GOLDSCHMIDTs im wesentlichen übereinstimme. Die Benutzung von Amylacetat sei statthaft, trotzdem dieses kein einheitlicher Ester sei, da nach REICHER die Verseifungsgeschwindigkeit der verschiedenen Acetate höherer Alkohole nahezu gleich ist. (Z. f. Elektrochemie 11. 558—60. 25/8. [9/8.] St. Pauli L.) SACKUR.

O. Lehmann, *Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle*. Theoretische Betrachtungen über *Löslichkeit* etc. von Kristallen an verschiedenen Punkten ihrer Oberfläche, namentlich in künstlich deformiertem Zustand. Nach der Ansicht des Vfs. ist die Eigenschaft, die den Kristall von einem amorphen Körper unterscheidet, die Existenz eines Sättigungspunktes in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzen, Verdampfen etc., der an allen Stellen der Oberfläche derselbe ist. Auf die Kontroverse, ob die fl. Kristalle homogen oder heterogen sind, wird mehrfach zurückgegriffen. (Ann. der Physik [4] 17. 728—34. 22/8. [23/5.]) W. A. ROTH-Berlin.

G. Bruni und A. Manuelli, „*Hydrolytische*“ *Spaltungen bei nichtwässrigen Lösungen*. Die ARRHENIUSsche Theorie führt die hydrolytische Spaltung von Elektrolyten auf die Selbstionisation des W. zurück. Ähnliche Spaltungen müssen daher auch in anderen Lösungsmitteln vorkommen, welche selbst eine große Dielektrizitätskonstante besitzen. So hat auch W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 539; C. 1902. I. 626) eine Spaltung des Kupferacetats in Methylalkohol gefunden. Besonders auffallend muß diese Spaltung in den *Säureamiden* sein, welche nach WALDEN ein größeres Eigenleitvermögen besitzen als W. Durch kryoskopische Messungen konnte auch eine Spaltung des *KJ* in *Acetamid* nachgewiesen werden. Ein besonders typisches Beispiel für Hydrolyse ist das Ausfällen einer basischen Verb. beim Verdünnen einer konz. Lsg. von  $\text{SbCl}_3$  mit viel W. Eine ganz ähnliche Rk. tritt ein, wenn man eine Mischung von  $\text{SbCl}_3$  mit geschmolzenem *Formamid* (F. 73°) in das 10-fache Volumen Formamid gießt. Der entstehende Nd. wurde abgesaugt und analysiert. Er stellt offenbar eine Mischung der drei Verbb. dar, welche beim Ersatz des Cl im  $\text{SbCl}_3$  durch die Gruppe  $\text{NHCOCH}_3$  entstehen können. Bei diesem Vers. dürfen die Lsgg. nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst durch die reduzierende Wrkg. des Formamids metallisches Antimon entsteht. In chlorwasserstoffsaurem Formamid löst sich das „amydolytisch“ abgespaltene Produkt wieder auf. Der Vers. eignet sich als Vorlesungsvers. (Z. f. Elektrochemie 11. 554—55. 25/8. [25/7.] Bologna. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Carl Forch, *Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen*. FEUSTEL greift (Ann. der Physik [4] 16. 66; C. 1905. I. 648) die vom Vf. benutzte Methode IX. 2.

zur Ermittlung der Kapillaritätskonstanten scharf an (cf. ČUČERA, Ann. der Physik [4] 16. 789; C. 1905. I. 1354). Vf. arbeitet, um die Methoden zu vergleichen, mit FEUSTELS App. Bei wss. Essigsäurelsgg. geben beide Methoden, sowie die Messung der Steighöhe dieselben Werte. Bei verd.  $\text{HNO}_3$ -Lsgg. laufen die Kurven mit einer Differenz von ca. 2% einander parallel. Die absolute Genauigkeit der FEUSTELSchen Methode ist ca.  $\frac{1}{2}\%$ . — Vf. mißt die Oberflächenspannung von W. zwischen 0 und 30° (linearer Temperaturkoeffizient bei 18° 0,001992, in Übereinstimmung mit früheren Daten des Vfs. u. VOLKMANNs). Die Oberflächenspannung des reinen W. bei 18° ist als Mittel vieler Verss. 7,777 mg/mm, bei 0° 8,059 mg/mm. Vf. untersucht eine Reihe von Alkali- und Schwermetallsalzlsgg. bei 18° in verschiedenen Verdünnungen. Der relative Fehler beträgt ca.  $\frac{1}{2}\%$ . Geht die Verdünnung unter  $\frac{1}{2}$  n., so liegt die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen von Lsg. und W. meist schon in den Versuchsfehlern. Die Differenz ist für die meisten Salze der Normalität fast proportional; nur bei  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  nimmt die Differenz schneller ab als der Salzgehalt. Auch die Zahlen anderer Beobachter werden diskutiert. Die vom Vf. aus Verss. mit fallenden Tropfen abgeleiteten Werte weichen von den nach FEUSTELS Methode gefundenen nicht stärker ab, als die Zahlen verschiedener Autoren untereinander. Im ganzen liegen wenig sicher verbürgte Zahlen vor. Es kommt vor, daß zwei scheinbar theoretisch einwandfreie Methoden (Kapillarwellen und Blasen an scharfen Kanten) die Differenz Lsg.—W. mit verschiedenen Vorzeichen ergeben. (Ann. der Physik [4] 17. 744—62. 22/8. [19/6.] Techn. Hochsch. Darmstadt.) W. A. ROTH-Berlin.

T. Godlewski, *Dissociation von Elektrolyten in alkoholischen Lösungen*. (Journal de Chimie Physique 3. 393—434. — C. 1904. II. 1275.) SACKUR.

Paul Dutoit und Alex. Levier, *Grenzwerte des Leitvermögens binärer Elektrolyte in Aceton*. DUTOIT hat darauf hingewiesen (Journal de Chimie Physique 1. 627; C. 1904. I. 1389), daß die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte über das Leitvermögen von Salzen in Aceton erheblich voneinander abweichen. Zur Aufklärung dieser Frage wurde die folgende Unters. ausgeführt. Durch wiederholte Dest. nimmt das spez. Leitvermögen von reinem Aceton allmählich ab; als niedrigster Wert wurden  $0,23 \cdot 10^{-7}$  Siemenseinheiten gefunden. In diesem reinen Aceton wurden die *Bromide*, *Jodide* und *Rhodanide* von Li, Na, K u.  $\text{NH}_4$  gelöst. Die Lsgg. wurden durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. analysiert, die Verdünnung erfolgte im Leitfähigkeitsgefäß selbst. Das Minimum des Telefons war selbst bei Widerständen von 1 000 000 Ohm mit nicht platinieren Elektroden völlig scharf. Mit platinieren Elektroden wurden abweichende und schwankende Werte erhalten, wahrscheinlich weil eine Absorption des Elektrolyten durch das Pt-Schwarz stattfindet. Dies sowie die allmähliche Zers. von z. B.  $\text{NH}_4$ -Salzlsgg. in Aceton kann die Ursache der Fehler früherer Beobachtungen sein. Die Messungen erstreckten sich über ein Gebiet zwischen den Verdünnungen 100 und 100 000; in allen Fällen nimmt das molekulare Leitvermögen einen konstanten Grenzwert, ebenso wie in W., an. Folgende Tabelle gibt diese Grenzwerte in reziproken Siemenseinheiten bei 18° wieder:

	Li	Na	K	$\text{NH}_4$
Br . . . . .	155	158	155,5	157,5
J. . . . .	157	155,5	157,5	157,5
CNS . . . . .	—	(168)	170	171
$\text{NO}_3$ . . . . .	132	—	—	—

Auch das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der



Ionen ist mit geringen Abweichungen anwendbar. Alle Kationen wandern mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit. Der Dissociationsgrad nimmt mit der Konzentration beträchtlich ab. Er ist am stärksten in den Lsgg. der Jodide, am geringsten in denen der Bromide. In diesen ist er bei 18°:

$v$	KBr	NaBr	LiBr	NH <sub>4</sub> Br
500	—	0,557	0,419	0,312
1000	—	0,664	0,529	0,390
2000	0,816	0,761	0,642	0,492
5000	0,897	0,864	0,778	0,637.

Für sehr verd. Lsgg. ( $v > 1000$ ) gilt das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz; so ist z. B. für NH<sub>4</sub>J  $K = 0,00165$ , für NaJ  $= 0,0042$ , mit wachsender Konzentration nimmt die Konstante zu. Die Dissociation ist eine additive Eigenschaft beider Ionen. (Journal de Chimie Physique 3. 435—54. Lausanne. Chem.-Phys. Lab. d. Univ.) SACKUR.

J. Precht und E. Stenger, *Chemische Farbenhelligkeit des Tageslichts*. Mit einer Dreifarbenkammer wurde mit Hilfe von Farbenfilms die chemische Farbenhelligkeit des Tageslichts untersucht. Es ist bekannt, daß diese im Blau am größten ist. Die Verss. ergaben, daß bei Abnahme der objektiven Helligkeit die Blauwirkung verhältnismäßig weniger abnimmt, als die Grün- u. Orangewirkung. Dadurch ist jedoch noch nicht sicher bewiesen, daß tatsächlich die Intensität der blauen Anteile des Tageslichts geringeren Schwankungen unterworfen ist als die der langwelligen Anteile. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 27—35. Febr. [17/1.] Hannover. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Precht und E. Stenger, *Photochemische Farbenhelligkeit des Bogenlichts*. Mit steigendem Energieverbrauch des Bogens nimmt die Menge der blauen Strahlen mehr zu als die der grünen u. roten; dieses Verhalten muß nach den Strahlungsgesetzen erwartet werden. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 36—39. Febr. [18/1.] Hannover. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Voege, *Über die Farbe künstlicher Lichtquellen und über den Lichteffect der Strahlung*. Zum Vergleich der Farbe eines künstlichen Lichtes mit dem Tageslicht kann man das Licht durch ein Prisma zerlegen und mit einem Spektralphotometer die Helligkeit in den einzelnen Farben bestimmen. Ein einfacheres Verf. besteht darin, daß man aus dem Gesamtlicht durch Einschalten eines gefärbten, zweckmäßig vor die Lupe des Photometerkopfes eingesetzten Glases einen bestimmten Spektralbezirk herausblendet und in diesem Licht photometriert. Vf. untersuchte nach dieser Methode folgende Lichtquellen: Tageslicht bei bedecktem Himmel, Tantallampe (25 K.), Nernstlampe (80 K.), Petroleumlampe mit Rundbrenner (20 K.), Acetylen (30 K.), gewöhnliche Bogenlampe (8 Amp.), Bremerlampe (8 Amp.), „Carbone“-Lampe (10 Amp.), Flammbogenlampe von SIEMENS mit weißen, gelben und roten Kohlen, Quecksilberlampe (Quarzlampe von HERAEUS). In einer Tabelle (vgl. Originalabhandlung) werden die zahlenmäßigen Resultate mitgeteilt. Der Auerglühkörper ähnelt im Blau der Tantallampe, enthält aber viel weniger Rot. Bei der Osmiumlampe sind die Zahlen für Rot unnormal groß. Ein ausgesprochen diskontinuierliches Spektrum haben das Bremerlicht, das Flammbogenlicht und die Quecksilberlampe; letzterer fehlt das Rot vollständig. Das Licht der Flammbogenlampe mit weißen Kohlen stimmt mit dem Tageslicht sehr gut überein und hat nur im Grün einen Überschuss.

Der *Lichteffect einer Strahlung*, d. h. das Verhältnis der Energie der sichtbaren

Strahlung zu der der Gesamtstrahlung, wird am besten nach dem Verf. von ANGSTRÖM bestimmt. Nach diesem blendet man nach Zerlegung der Strahlung durch ein Prisma die dunklen Wärmestrahlen ab, vereinigt die Lichtstrahlen wieder durch eine Linse und mißt sie photometrisch und bolometrisch. Die Methode von WEDDING, wonach die Wärmestrahlen durch ein vorgeschaltetes Wassergefäß absorbiert werden, ist nicht einwandfrei, da die Wärmestrahlen von verschiedener Wellenlänge und Intensität nicht gleichmäßig vom W. absorbiert werden, und es nicht zulässig ist, den photometrisch gemessenen Lichtverlust im W. bei der Energiemessung mit dem Bolometer in gleicher Weise prozentual zu berücksichtigen. (J. f. Gasbel. 48. 513—16. 10/8. Hamburg. Physikal. Staatslab.) BLOCH.

John Sebelien, *Über die Schwankung der Stärke des ultravioletten Lichts bei natürlicher Beleuchtung* (vergl. Chem.-Ztg. 28. 1259; C. 1905. I. 323). Vf. hat mit dem EDERSchen Gemisch von  $\text{HgCl}_2$ - und Ammoniumoxalatlsgg. tägliche Messungen des ultravioletten Lichtes südlich von Christiania vorgenommen. Die monatlichen Durchschnittsmengen schwankten für den Tage berechnet zwischen 3,6 mg und 262 mg  $\text{HgCl}_2$ -Abscheidung. Für einzelne Beobachtungstage waren die Schwankungen noch viel größer, nämlich von einigen Zehnteln mg (im Dezember der beiden Jahre) bis 590,4 mg am 23. Juli 1899. Im ganzen war wohl die ultraviolette Strahlung mit der Dauer und Stärke des sichtbaren Sonnen- und Tageslichtes steigend und fallend, aber im einzelnen war durchaus keine Proportionalität zwischen diesen Größen nachzuweisen. Die ultraviolette Bestrahlung kann für verschiedene, dicht nebeneinanderliegende Flächen sehr verschieden sein. Im allgemeinen besteht ein umgekehrtes Verhältnis zwischen Hg-Nd. und Sonnenfleckenzahl. Während das ultraviolette Licht bei größeren Sonnenhöhen unzweifelhaft am größten ist im direkten Sonnenlicht, tritt es bei niedrigeren Sonnenhöhen dagegen mehr im zerstreuten Himmelslicht hervor. Der Umschlag scheint bei etwa  $30^\circ$  Sonnenhöhe zu liegen. Es zeigte sich durchaus keine hervortretende Abhängigkeit zwischen den ultravioletten Intensitäten und der Sonnenhöhe, ja nicht einmal so viel, daß die Intensität mit der Sonnenhöhe zu wachsen scheint. (Chem.-Ztg. 29. 879—81. 23/8. Chem. Lab. der landw. Hochschule Norwegens.) WÖY.

Karl Kieser, *Sensibilisierende Eigenschaften einiger Farbstoffe einer neuen Farbklasse*. W. KÖNIG hat eine neue Klasse von Farbstoffen entdeckt. Diese entstehen durch Einw. von Halogeneyan auf Pyridin und nachfolgender Behandlung mit primären oder sekundären, aromatischen Aminen. Vf. hat eine Anzahl dieser Farbstoffe auf ihr Sensibilisierungsvermögen für die photographische Platte untersucht. Die Einzelheiten der Methode müssen im Original eingesehen werden. Ein sicherer Schluß über den gesetzmäßigen Einfluß des molekularen Baues liefs sich nicht ziehen, doch scheint die Einführung einer Phenol- oder Phenoläthergruppe in den Kern des Amins das Maximum der Sensibilisierung nach dem roten Ende des Spektrums zu verschieben. Einführung von Alkyl schädigt das Sensibilisierungsvermögen. Auffällig ist, daß der Ersatz von  $\beta$ -Naphtylamin durch  $\alpha$ -Naphtylamin den Farbstoff seiner sensibilisierenden Eigenschaften überhaupt beraubt. Ein klarer Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Sensibilisierungsvermögen besteht nicht. Die Haltbarkeit der mit diesen Farbstoffen sensibilisierten Platten ist groß. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 6—15. Febr. 1905. [22/12. 1904.] Elberfeld.) SACKUR.

R. Wegscheider, *Über radioaktive Substanzen*. Leicht zu begreifende, allgemein interessierende Darlegungen über radioaktive Körper, ausgehend vom Licht, mit besonderer Hervorhebung der Strahlungen, der Fluoreszenz, Phosphoreszenz, der



ultraviolettten Strahlen, elektrischen Wellen, der Kathoden- und Kanalstrahlen, der Elektronen, Röntgenstrahlen, der Becquerelstrahlen, der Entdeckung des Radiums, der anderen radioaktiven Elemente, des Poloniums, des Aktiniums, der  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlen, der chemischen Rkk. der Radiumsalze, der physiologischen Wrkg. der Radiumstrahlen, der Emanation, der induzierten Radioaktivität, der weiten Verbreitung von schwacher Radioaktivität, der Theorie der radioaktiven Substanzen, des Überganges des Radiums in Emanation und der Emanation in Helium, der Scheidung von Thorium in eigentliches Thorium und Thorium X, der Energie-(Wärme)-Entw. seitens des Radiums, des durch seine Entdeckung gewährten neuen Einblicks in die Beschaffenheit der Materie, in die Zerlegbarkeit der Elemente, seines Einflusses auf das periodische System der Elemente, seiner Anwendung als Heilmittel, seinen hohen Preis und seine geringe praktische Bedeutung. (Vortrag vor d. Ver. zur Verbreit. naturwiss. Kenntnisse 44. Heft 8. 39 SS. Sep. vom Vf. Wien. Juli. [18/1.\*].)

BLOCH.

Lenor Michaelis, *Über photodynamische Substanzen*. Übersicht über den Stand der Frage des Parallelismus von *Fluoreszenz photodynamischer Substanzen* und ihrer *biologischen Wirkung*. Alle biologisch gut sensibilisierenden Farbstoffe fluoreszieren auch, wenn auch die Stärke der Fluoreszenz der biologischen Wirksamkeit nicht parallel geht. Das *Neutralrot* gehört entgegen der Meinung HALBERSTÄDTERS doch zu den (rot) fluoreszierenden Stoffen. Vf. empfiehlt zur Konstatierung einer wenig auffälligen Fluoreszenz die Beobachtung äußerst verd. Lsgg. — Die so plausible Theorie der biologischen Fluoreszenzwrkg. als einer gesteigerten Oxydation dürfte doch nicht stichhaltig sein; die biologische Fluoreszenzwrkg. stellt wohl eine eigenartige Umsetzung des Lichtes in eine andere Energieform dar. (Biochem. Centr.-Bl. 4. 173—78. Juli.)

BLOCH.

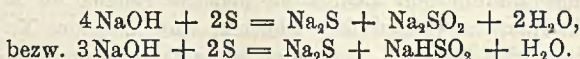
Paul Schuhknecht, *Ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen*. Die Möglichkeit war vorhanden, daß die durch RÖNTGEN-Strahlen hervorgerufene Fluoreszenz (nach dem STOKESSchen Gesetz) ganz besonders kurze Wellenlängen enthielte. Doch steht den Unterss. mit RÖNTGEN-Strahlen die zu geringe Intensität des Lichtes entgegen, so daß Vf. hauptsächlich mit Kathodenstrahlen arbeitet. Er untersucht eine große Zahl von Mineralien, Chemikalien und von festen Lsgg. okular u. photographisch. Eine ausgeprägte Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes von der chemischen Natur konnte nicht aufgefunden werden; doch scheint (E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT) die Fluoreszenzfarbe wesentlich eine Funktion des Metalls zu sein, wobei das Säureradikal nur die Intensität des Lichtes beeinflusst. Sichtbares Leuchten u. photographische Wrkg. gingen meist parallel, nur bei den Ba- und Pb-Verbb. trat öfters photographische Wrkg. auf, ohne daß sichtbares Licht bemerkt werden konnte. Vf. gibt die Grenzen der Spektren u. ihre Intensitätsmaxima an. Eine neue Strahlungsart konnte nicht gefunden werden.

Am weitesten ins Ultraviolett reichte das Fluoreszenzlicht des BaF<sub>2</sub> (bis 216  $\mu\mu$ ), des Zirkons, Flussspat und Baryts. Auf der Platte hätte man noch kleinere Wellenlängen beobachten können. Kathoden- u. RÖNTGEN-Strahlen liefern Nachfarben. Gelber Flussspat leuchtet unter den RÖNTGEN-Strahlen blau nach. (Ann. der Physik [4] 17. 717—27. 22/8. [20/6.] Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

H. Pomeranz, *Über die Einwirkung von Alkali auf Schwefel*. Der Vf. macht die Annahme, daß die Einw. von Schwefel auf Alkalilauge analog derjenigen des Chlors verlaufe, und stellt dafür die folgenden Reaktionsgleichungen auf:



Es sollte danach bei mäßiger Einw. des Schwefels auf Ätzlauge, was beim Anfang der Rk. der Fall ist, Hydrosulfit entstehen. Da letzteres p-Nitranilin rot ätzt, so sollte ein Gemisch von Schwefel und Natronlauge p-Nitranilinrot ätzen. Dies ist in der Tat der Fall. Bedruckt man den mit diesem Rot gefärbten Stoff mit einer Verdickung von Schwefel u. Ätznatron im Verhältnis  $2\text{S} : 3\text{NaOH}$  u. dampft im luftfreien Dämpfer 4–5 Minuten, so erscheinen die bedruckten Stellen tiefbraun; beim starken Seifen verschwindet die braune Färbung, u. das Weiß (allerdings ein schlechtes) tritt hervor.

Die B. von Natriumpentasulfit und Natriumthiosulfat aus Schwefel und Alkali erklärt der Vf. durch weitere Einw. von Schwefel auf die primären Reaktionsprodd. Monosulfit und Hydrosulfit. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 392–93. 15/8. Lab. der Druckerei der Akt.-Ges. Zawiercie.) PRAGER.

W. P. Jorissen, *Oxydation von Phosphor*. 1. BRERETON BAKER hatte P in je einer positiv, negativ u. garnicht geladenen Pb-Röhre auf photographische Platten wirken lassen. Am meisten geschwärzt wurde die erste, am wenigsten die zweite, ungefähr in der Mitte stand die Schwärzung der dritten. BAKER maßt nicht das Ozon, welches von jedem Stück kam, aber er würde, wenn die Theorien richtig sind, wenig  $\text{O}_3$  am positiven, viel am negativen gefunden haben. Vf. erinnert an eigene Verss. (vgl. Chemisch Weekblad 1904. 341; C. 1904. I. 1055), bei denen er sich oxydierenden P auf die in schwarzem Papier gewickelten durch dünne Gold- u. Silberblättchen geschützten Platten mit Erfolg wirken liefs. Diese Durchdringung der Strahlen wurde auch von KNOBLAUCH, TRAUTZ bei P und anderen mit Leuchten verbundenen Oxydationen und Kristallisationen beobachtet.

2. Vf. verweist nun darauf, daß Luft in der Nähe von sich oxydierendem P Elektrizität besser leitet, daß sich ein Dampfstrahl in der Nähe desselben nach HELMHOLTZ u. RICHARZ kondensiert, und daß diese Erscheinung nicht durch  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_2$  veranlaßt wird. Ferner wird an ein Experiment VAN'T HOFFS erinnert, der eine indigschwefelsaure Lsg. mit einem Stück P in der Wärme schüttelte und beim Einstellen ins Wasserbad jedesmal „eine Art Flamme“ erblickte. Dies Phänomen wird nicht durch B. von P-Dampf hervorgerufen. Das erste im  $\text{O}_2$  gebildete Prod., welches durch P aktiviert wurde, ist nicht  $\text{O}_3$ , denn es verhindert die Phosphoreszenz des P, während  $\text{O}_3$  sie begünstigt. VAN'T HOFF neigt der Ansicht zu, daß die Ggw. von positiv und negativ geladenen Ionen eine Rolle spielt.

3. HELMHOLTZ und RICHARZ glaubten an die Existenz der Sauerstoffbindung —O·O— oder die freier O-Atome. Wegen der Ionisation des  $\text{O}_2$  während der P-Oxydation wird auf Arbeiten von THOMSEN, MELLER, BLOCH verwiesen. Eingehender bespricht Vf. eine Arbeit von SCHENCK (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 37–45; C. 1904. I. 493) über das Gleichgewicht  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , O· u. Elektronen und dessen Einfluß auf das Leuchten des P-Dampfes. Vf. kommt durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu dem Resultat, daß, wenn der Ionisationsgrad des  $\text{O}_2$  zunimmt, die Konzentration des  $\text{O}_3$  kleiner werden muß und nicht größer, wie SCHENCK angenommen hat. P, welches wegen zu hohen Druckes von



O<sub>2</sub> nicht leuchtet, zeigt sofort diese Erscheinung, wenn eine Spur von O<sub>3</sub> hinzugefügt wird. Wenn die Konzentration des O<sub>3</sub> vermehrt wird, müßte nach SCHENCK auch die Ionenzahl vergrößert werden, und nach seiner Schlusfolgerung müßte in der Nähe des kritischen Druckes für O<sub>3</sub> die Konzentration des O<sub>3</sub> beträchtlich sein, was nicht mit den Tatsachen übereinstimmt. Nach der Gleichung von VAN'T HOFF:

$O_3 \rightleftharpoons 2O + \overset{+c}{e} + 2(-e)$  wird der Ionisationsgrad kleiner, wenn der Druck des O<sub>2</sub> vermehrt wird, ohne daß man ein Anwachsen des O<sub>3</sub> annehmen muß. (Chem. News 92. 62—63. 11/8. [Juni.] Helder.) MEUSSER.

A. Winkelmann, *Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen*. Vf. hat früher die Diffusion von H<sub>2</sub> durch glühendes Pt und Pd untersucht und gefunden, daß wahrscheinlich die H-Atome diffundieren. Vf. verwendet darum naszierenden, durch Elektrolyse aus 1%ig. NaOH-Lsg. entwickelten Wasserstoff. Ein unten geschlossenes, oben mit einem gläsernen Meßapp. verkittetes Fe-Rohr ist Kathode, Pt-Draht oder Blech Anode. Sobald sich nach geraumer Zeit ein stationärer Zustand hergestellt hat, diffundiert pro Zeiteinheit eine konstante Menge reinen Wasserstoffs von außen nach innen. Sie ist von dem im Fe-Rohr herrschenden Druck innerhalb des Versuchsbereichs (0—89 cm Hg) unabhängig, ebenso von dem äußeren (1/2—1 Atmosphäre). Der das Gas von innen nach außen treibende Druck ist ganz anderer Art, als Vf. vorausgesetzt hat. Seine untere Grenze ist ca. 58 Atm. Die Diffusion wächst bei konstanter Stromstärke, aber steigender Temperatur sehr rasch, mindestens der 5. Potenz der absoluten Temperatur proportional. Bei konstanter Temperatur, aber wachsender Stromstärke wächst die Diffusion langsamer als die Stromstärke.

Der Druck, mit dem bei der elektrischen Zers. die abgeschiedenen Ionen gasförmig auftreten, kann nach NERNST sehr groß werden und hängt nur von der Potentialdifferenz, mit der man elektrolysiert, ab. Setzt man als treibende Kraft einen hohen elektrolytischen Druck voraus, so ist es verständlich, daß die kleinen Druckänderungen innen u. außen, die Vf. angewendet hat, wirkungslos sind. Ebenso wird die Beobachtung von BELLATI und LUSSANA (1890 und folgende Jahre) verständlich, daß Diffusion nach innen selbst noch bei einem inneren Überdruck von 20 Atm. stattfindet. Bei konstanter Temperatur der gleichen Lsg. und vor allem den gleichen Elektroden ist die diffundierte Menge der Potentialdifferenz annähernd proportional. (Ann. der Physik [4] 17. 589—626. 22/8. [Mai.] Jena.)

W. A. ROTH-Berlin.

John Koch, *Brechungsindizes des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultrarot*. Nach DRUDE kann man das Verhältnis zwischen Ladung und

M. der Elektronen  $\left(\frac{e}{m}\right)$  berechnen, wenn man die Dispersion in weitem Maße

kennt. Für Gase sind die Brechungsindizes im nicht sichtbaren Gebiet nur wenig bekannt. Vf. arbeitet nach der Interferenzmethode mit Licht von 8,69  $\mu$  (Reststrahlen des Gipses). Die großen Interferenzparallelepipedon bestehen aus NaCl. Die Lichtstrahlen gehen durch zwei nebeneinander liegende Röhren, in denen der Druck langsam geändert wird; die Druckänderungen werden in dem Moment bestimmt, wenn ein heller oder dunkler Streif über die Lötstelle des Thermoelementes geht (Umkehrpunkte des Galvanometers). Gleichen Druckänderungen entsprechen gleiche Änderungen des Brechungsexponenten, was für die Genauigkeit und Einfachheit der Rechnung sehr in Betracht kommt.

Vf. findet für 8,69  $\mu$ , 760 mm Druck und 0° folgende Brechungsindizes: H<sub>2</sub>: 1,0001373, CO<sub>2</sub>: 1,0004578, O<sub>2</sub>: 1,0002661. Die Werte für H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> schließen sich den für das sichtbare Gebiet gefundenen gut an. Bei H<sub>2</sub> hat nur eine Elek-

tronengattung Einfluss auf die Schwingungen. Nach dem DRUDESchen Ansatz findet Vf. unter Benutzung der besten Werte für die D-Linie (1,0001400) und der Annahme von zwei Valenzen im Molekül  $\frac{e}{m} = 1,49 \times 10^7$ ; im Durchschnitt aus dem gesamten Gebiet  $1,40 \times 10^7$ , in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten.

Bei  $\text{CO}_2$  ist der Wert für  $8,69 \mu$  grösser als für D, so dass man es hier mit anomaler Dispersion zu tun hat; in der Tat liegen bei ca.  $4 \mu$  u.  $15 \mu$  Absorptionsgebiete (Eigenschwingungen des O"-Atoms und des CO"-Radikals). Die Werte für  $\text{O}_2$  erlauben keine rechnerische Verwertung. (Ann. der Physik [4] 17. 658—74. 22/8. [Juni.] Phys. Inst. Univ. Upsala.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Melander, *Violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen.* Aus einer grossen Reihe von photographischen Verss., auf deren Einzelheiten nicht eingegangen werden kann, schliesst der Vf., dass alle Metalle schon bei gewöhnlichen Temperaturen violette und ultraviolette Strahlen aussenden, die aber zu schwach sind, um von unseren Augen wahrgenommen zu werden. Die Strahlung steigt stark mit der Temperatur (bewiesen durch Verss. mit Thermo-Elementen aus verschiedenen Metallen, durch die Ströme von verschiedener Stärke geschickt werden, sowie durch Verss. mit direkt geheizten Metallen). Bei Weissglut wird die Strahlung so intensiv, dass unsere Augen davon affiziert werden. Möglicherweise entsteht die Strahlung durch chemische Rkk., sie geht direkt von der Oberfläche aus, ist nicht sekundär durch Emanationen hervorgerufen. Bei Thermo-Elementen spielt die Berührungsstelle der beiden Metalle in Bezug auf die Energieausstrahlung keine merkbare Rolle. Die Ursache der Thermostrome ist nicht in der Berührungsstelle, sondern in den Eigenschaften der beiden Metalle zu suchen; etwa in einer Energieausstrahlung, die bei gewöhnlicher Temperatur bei dem einen Metall grösser ist als bei dem anderen; bei höherer Temperatur können sich die Verschiedenheiten ausgleichen, ja es kann eine Inversion eintreten. (Ann. der Physik [4] 17. 705—16. 22/8. [2/6.] Univ. Helsingfors.) W. A. ROTH-Berlin.

Carl Benedicks, *Kolloidale Lösungen.* Wird die bei höherer Temperatur beständige feste Lsg. von *Eisencarbid* in Fe, die beim schnellen Abschrecken *Martensit* gibt, allmählich abgekühlt, so wandelt sie sich bei ca.  $700^\circ$  in *Perlit* um. Diese Verwandlung ist dem Erstarren einer fl. eutektischen Lsg. analog. Bei mittelgrosser Abkühlungsgeschwindigkeit bildet sich neben dem *Martensit* *Troostit*, der sich vom *Perlit* nur dadurch unterscheidet, dass die Zementpartikeln ultramikroskopisch klein sind, während es nach dem *Martensit* zu einer scharfen Abgrenzung gibt. Während die Entstehung des *Troostits* (durch Zerfall des *Martensits*) fast sicher ist, sind die Meinungen über seine Natur sehr geteilt. Vf. verweist auf die Analogie zwischen *Martensit*, *Perlit* und der Zwischenstufe, dem *Troostit*, und Erscheinungen auf dem Gebiete der kolloidalen Lsgg. Versetzt man eine Lsg. von seltenen Erden mit verd. Ammoniak, so bleibt die Lsg. anfangs klar, trübt sich dann, ohne dass ein Nd. auftritt (kolloidale Lsg. des Hydrats), erst nach langer Zeit scheiden sich Flocken ab. Eine ebensolche kolloidale Zwischenstufe zwischen homogener Lsg. und deutlicher Trennung beobachtet man z. B. bei der Erwärmung eines Gemisches von W. und Phenol. Stets ist die Zwischenstufe (*Troostit* oder kolloidale Lsg.) durch das Vorhandensein ultramikr. Teilchen (von Zementit oder Nd., bzw. Phenol u. W.) charakterisiert. — Vielleicht kommt der kolloidalen Lsg. im festen Zustand eine grössere Bedeutung zu als den Flüssigkeiten, da ihre Umwandlungen der grösseren Reibung wegen viel langsamer vor sich gehen. (Z. f. physik. Ch. 52. 733—36. 18/8.)

W. A. ROTH-Berlin.



W. Harrison Martindale, *Weitere Bemerkungen über Radioaktivität*. Vf. faßt in vorliegender Arbeit einige Ergebnisse der Radiumforschung zusammen und hat sich mit folgendem selbst an den Unterss. über die Radioaktivität beteiligt: Die *Radioaktivität des Urins* nach Einspritzung von 0,1 mg in 1 ccm W. unter die Haut wurde nach 1, 6, 18, 24 Stdn. an dem Rückstand aus 40% Fl. bestimmt u. zeigte stets 3 Skalenteile nach 21,5, bzw. 22, 33, 40 Minuten. Im Hinblick auf den pharmakologischen Wert von Radium hält es Vf. für wünschenswert, die Aufmerksamkeit auch auf die Verbb. der besonders aktiven Elemente Uranium und Thorium zu richten und hat selbst eine Anzahl organischer Thoriumsalze dargestellt u. auf ihre Radioaktivität untersucht. — *Thoriumsalicylat*,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]_2\text{ThO}$ . B. durch Fällung von Thoriumnitrat mit Natriumsalicylat. Weißes, unl. Pulver mit 48%  $\text{ThO}_2$ . — *Thoriumcinnamat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO})_2\text{Th}$ . B. durch Behandlung von Natriumcinnamat mit Thoriumnitrat. 38%  $\text{ThO}_2$ . — *Thorium-o-cumarat*,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO}]_2\text{Th}$ . B. wie bei den vorhergehenden durch doppelte Umsetzung, wobei man zur Darst. von Cumarinsäure 10 Tle. Cumarin mit einer Lsg. von 3,5 Tln. Na in 65 Tln. absol. A.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, die Lsg. mit W. verd. und einengt, die S. mit verd. HCl in Freiheit setzt, sie entfernt und in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wieder löst, das gelöste Na-Salz durch Ausschütteln mit Ä. von Cumarin befreit, dann die reine S. mit verd. HCl wieder fällt u. aus A. umkristallisiert. — *Thoriumoleat*. B. bei der Rk. von 298 Tln. Hydroxyd mit nahezu 1120 Tln. Ölsäure unter Zusatz von etwas Ä. Das anfangs teigige Salz wird schliesslich fest, kann aber in Form einer 10%ig. Paraffinsalbe zur Anwendung kommen. — *Thoriumlaktat*. B. aus Hydroxyd u. Milchsäure. Kristallines Salz, ll. in W., luftbeständig. — *Thoriumsulfocarbonat (Thorium-p-phenylsulfonat)*. B. aus Hydroxyd und p-Phenylsulfonsäure, umkristallisiert aus W. mit etwas überschüssiger S., um die B. des basischen Salzes zu vermeiden. — *Thoriumkampfersulfonat*,  $\text{Th}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3)_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . B. aus 74,5 Tln. Thoriumhydroxyd auf 232 Tle. Kampfersulfonsäure, die man durch Einw. von 98 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 152 Tle. Kampfer in Eg.-Lsg. gewinnt. — *Thoriumglycerophosphat*. B. zweckmäßig nur aus Thoriumnitrat und Natriumglycerophosphat in konz. Lsg. — *Thoriumchinat*. B. aus frischgefälltem Hydroxyd und Chinasäure. In W. lösliche Schuppen. — *Saures Thoriumurat*. B. durch doppelte Umsetzung von Thoriumnitrat mit Na-Biurat,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NaN}_4\text{O}_3$ , das durch Neutralisieren von Harnsäure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten wurde.

Für die Radioaktivität dieser Thoriumsalze werden folgende elektroskopischen Werte gegeben: Laktat  $3\frac{1}{2}$  Min., Hydrat 5 Min., Sulfocarbonat 6 Min., Salicylat 7 Min., Oleat 15 Min., Cumarat 15 Min., saures Urat 16 Min., Cinnamat 19 Min. jeweils zur Einstellung auf 3 Skalenteile. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 149–52. 29/7.)

LEIMBACH.

U. Behn, *Die durch Radiumbromid hervorgerufenen Erscheinungen auf der photographischen Platte*. PETRI (Ann. der Physik [4] 16. 951; C. 1905. I. 1695) hatte Münzen, Magnete u. dgl. auf eine photographische Platte gelegt und der Strahlung von 10 mg  $\text{RaBr}_2$  ausgesetzt; er fand, daß die Schattenbilder der verschiedenen Gegenstände durch Spitzen, Brücken u. dgl. verbunden waren, was er durch Strahlung erklärte. Vf. zeigt durch einfache Verss. und anschauliche Abbildungen, daß ähnliche Erscheinungen stets auftraten, wenn die Dimensionen der Strahlenquelle gegen ihre Entfernung vom bestrahlten Objekt nicht vernachlässigt werden können, da dann stets Halbschatten entstehen, die durch ihre Übereinanderlagerung Brücken und Spitzen der beobachteten Art bilden müssen. (Ann. der Physik [4] 17. 772–74. 22/8. [Juni.] Phys. Abt. d. Physik. Vereins. Frankfurt a/M.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Debierne, *Die durch Aktinium erzeugten Gase*. Ra-Salze zers. W. unter

Entw. von  $H_2$  und  $O_2$  und einer geringen Menge He, welches nach der allgemeinen Annahme aus dem Ra entsteht. Vf. findet, daß auch *Aktiniumsalze* neben  $H_2$  und  $O_2$  He entwickeln; die Methode war derjenigen von RAMSAY und SODDY nachgebildet. Auch die Wiederholung der Verss. dieser Forscher mit 0,1 g  $RaBr_2$ , welches von CURIE geliehen war, ergab das Entstehen von Helium. Das bei den neuen Verss. benutzte Aktinium war durch mehrmaliges Vermischen mit Bariumsalzen und Ausfällen des Sulfats völlig von Radium befreit worden. Die Menge des Heliums, die aus Aktinium entsteht, scheint der aus Radium entstehenden für gleiche Aktivitäten vergleichbar zu sein. Ferner wurden in den Spektren der entwickelten Gase eine Reihe von Linien gefunden, welche noch mit keinem Spektrum bekannter Gase identifiziert werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 383—85. [14/8.\*]) SACKUR.

W. Matthies, *Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen*  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgJ_2$ . Ausführlicher als Verh. d. D. Phys. Ges. 3. 189; C. 1905. I. 1632. Die physikalischen Meßmethoden werden eingehend beschrieben. Um den nötigen Dampfdruck der Verb. zu erzeugen, mußten die Röhren erhitzt werden. In dem dazu verwendeten elektrischen Ofen wurde dadurch die Temperatur auf der ganzen Länge konstant gehalten, daß der Abstand der einzelnen Heizdrahtwindungen voneinander von der Mitte der Walze nach den Stirnflächen zu abnahm. Die Quecksilberhaloidverb. geben beim Erhitzen im Vakuum viel Gase ab ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ), die nach der Meinung des Vfs. von Spuren  $NH_3$  herrühren, die die Verb. aus der Atmosphäre angezogen haben;  $HgBr_2$  gibt am meisten,  $HgJ_2$  am wenigsten Gas.  $Hg$ -Dämpfe hält man am besten mit einem Cu—CuS-Rohr zurück; Blattgold absorbiert nicht so gut. Bei Verwendung von Pt-Elektroden findet unterhalb einer gewissen Stromstärke keine Zers. statt, die bei Ggw. von Cu, Al, Fe, Hg in höherer Temperatur auch ohne Stromdurchgang sofort eintritt. — Von den physikalischen Beobachtungen sei nur mitgeteilt, daß die n. Kathodenfälle gegen Pt annähernd proportional dem Mol.-Gew. wachsen. In Bezug auf den Potentialgradienten fällt  $HgBr_2$  als die instabilste Verb. aus der Reihe heraus. (Ann. der Physik [4] 17. 675—93. 22/8. [2/7.] Phys. Inst. Univ. Erlangen.) W. A. ROTH-Berlin.

Duboin, *Darstellung schwerer Lösungen aus Quecksilberjodid und Alkalijodiden*. THOULET hat die Lsgg. von Alkalijodiden und Quecksilberjodid zur Trennung von Mineralien benutzt. Vf. hat die Eigenschaften dieser Lsgg. näher untersucht, wie sie durch Sättigen von  $HgJ_2$  und Alkalijodiden in W. entstehen. Ihre Dichte, Zus. und Brechungsexponenten sind bei 26° die folgenden:

1. Mit KJ:  $d = 3,196$ ,  $n = 1,730$  (für die Na-Linie), K = 8,90%, Hg = 22,37%, J = 52,58%,  $H_2O = 11,15\%$ .
2. Mit NaJ:  $d = 3,46$ ,  $n = 1,797$ , Na = 4,58%, Hg = 24,93%, J = 53,20%,  $H_2O = 12,29\%$ .
3. Mit LiJ:  $d = 3,28$ ,  $n = 1,783$ , Li = 1,30%, Hg = 27,27%, J = 57,91%,  $H_2O = 13,52\%$ .
4. Mit  $NH_4J$ :  $d = 2,98$ ,  $n = 1,527$ ,  $NH_4 = 4,61\%$ , Hg = 22,49%, J = 62,20%,  $H_2O = 10,70\%$ .

Diese Lsgg. zers. sich leicht unter dem Einfluß der Feuchtigkeit und von Temperaturänderungen. Aus der Ammoniumlsg. scheiden sich Kristalle von der Zus.  $HgJ_2$ ,  $2NH_4J$ ,  $H_2O$  ab. Die Lsgg. von K und  $NH_4$  rufen in denen von Li und Na einen Nd. hervor. Die Na-Lsg. löst sich unzers. in einer großen Anzahl von organischen Fll., z. B. in Alkoholen, Aldehyden, Aceton, Fettsäuren, Estern, dagegen nicht in Nitrobenzol, Bzl., Chlf., Bromäthyl. Am auffälligsten ist das Verhalten von Zellulose. Ein SCHLEICHERSches Filter bläht sich beim Eintauchen



in die Lsg. auf bis zu einer Dicke von 4,5 mm. Beim Auswaschen mit einer Lsg. von NaJ wird es weifs, zieht sich beim Trocknen zusammen und nimmt eine hornartige Beschaffenheit an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 385—88. [14/8.\*])

SACKUR.

M. v. Pirani, *Tantal und Wasserstoff*. Reiner Tantaldraht nimmt beim Glühen (Rotglut) in einem langsamen Strom von reinem Wasserstoff bis zu etwa 0,3% an Gewicht zu. Offenbar tritt keine chemische Bindung, sondern eine Okklusion ein. Führt man den Vers. bei Gelbglut im Quarzrohr aus, so ist die Gewichtszunahme etwas gröfser (0,4%). Diese Zahl scheint die maximale Aufnahmefähigkeit auszudrücken. Die Eigenschaften des Prod. sprechen jedoch für das Entstehen einer chemischen Verb. In  $H_2$  geglühter Draht ist so spröde, dafs er im Mörser pulverisiert werden kann, er besitzt kristallinische Struktur. Der elektrische Widerstand steigt bis auf das 2,1-fache. Beim Erhitzen im Vakuum entweicht die Hauptmenge des  $H_2$  bei Rotglut, etwa 0,1%, werden jedoch hartnäckig zurückgehalten. Erst wenn bei Weissglut Sintern des Drahtes eintritt, kann dieser Rest allmählich ausgetrieben werden. Hierbei tritt Zerstäubung ein, ein Beweis, dafs das Vakuum schlecht ist und fortwährend  $H_2$  aus dem Draht entweicht. Völlige Befreiung von  $H_2$  gelingt erst durch andauerndes Schmelzen des Metalls. Auch durch Erhitzen von  $TaCl_5$  in einem raschen Wasserstoffstrom kann die *Tantal-Wasserstoffverb.* erhalten werden. Die Verb. enthält wahrscheinlich etwa 0,1%  $H_2$ ; sie ist befähigt, noch etwa 0,3% zu okkludieren. (Z. f. Elektrochemie 11. 555—58. 25/8. [4/8.] Charlottenburg.)

SACKUR.

## Organische Chemie.

W. Oechsner de Coninck, *Löslichkeit einiger Salze in Glykol*. Einige Salze wurden pulverisiert u. 8 Tage lang in Berührung mit dem Glykol,  $C_2H_4(OH)_2 + H_2O$ , gelassen. Die folgenden Zahlen geben die mittlere Temperatur wieder, die bei den Verss. möglichst konstant gehalten wurde, und die Menge des in den 8 Tagen gelösten Salzes:  $LiBr + 14,7^\circ$ , 37,5%.  $LiCl + 15^\circ$ , 11%.  $LiJ + 15,3^\circ$ , 28%. Reines  $NaCl + 14,8^\circ$ , 31,7%. Trikalkphosphat  $+ 15^\circ$ , Spuren. K-Bichromat  $+ 14,6^\circ$ , 6%. Neutrales K-Chromat  $+ 15,4^\circ$ , 1,7%. Wasserhaltiges Uransulfat  $+ 14,8^\circ$ , 3,15%. Wasserhaltiges Uranisulfat  $+ 15^\circ$ , 1,15%. Ca-Carbonat  $+ 15^\circ$ , Spuren. Wasserhaltiges Cu-Sulfat  $+ 14,6^\circ$ , 7,2%. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 275—76. [3/6.\*] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.)

LEIMBACH.

Hans und Astrid Euler, *Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung*. 1. Neutralisation des Formaldehyds. Durch Best. des Gefrierpunktes geeignet konz. Lsgg. von *Formaldehyd*, von Natriumhydroxyd sowie vom Gemisch dieser beiden stellten die Vff. fest, dafs bei der Einw. von NaOH auf Formaldehyd in der Kälte die Anzahl der gelösten Moleküle augenblicklich geringer wird. Das gleiche Resultat lieferte die Best. der Leitfähigkeit von Natronlauge vor u. nach dem Zusatz von Formaldehyd. Endlich wurde das Verschwinden von Hydroxylionen noch besonders in der Weise quantitativ festgestellt, dafs die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch NaOH in Ggw. von Formaldehyd gemessen wurde. Das Ergebnis der in der Abhandlung mitgeteilten Messungen wird dahin zusammengefafst: Der Formaldehyd ist eine schwache S., welche mit starken Basen Salze bildet; eine n. Lsg. des Formaldehydmononatriumsalzes enthält ungefähr die Hälfte des Salzes als solches, während die Hälfte in freie Base und freien Formaldehyd gespalten ist. In verd. Lsg. läfst sich das Formaldehydsalz als binärer Elektrolyt behandeln; die Stärke (Dissociationskonstante) des Formaldehyds als S. beträgt rund  $1,10^{-14}$  bei  $0^\circ$ .

Bei Gelegenheit dieser Unters. wurde auch festgestellt, daß die *Verbindung von Formaldehyd mit Natriumbisulfit* in wss. Lsg. von der Konzentration 1 g-Mol. in 1 l ungefähr zur Hälfte in die Komponenten gespalten ist.

2. Bildung ameisensaurer Salze aus Formaldehyd. Unter der Einw. von Alkalien ist der Formaldehyd zu zwei ganz unabhängigen Rkk. befähigt, zur Kondensation zu einem Zucker und zum Übergang in *Formiat*. Bei einer Formaldehydkonzentration von 2–4% und einer Basenkonzentration von  $\frac{1}{50}$ – $\frac{1}{25}$  n. Natron ist die Zuckerbildung ausgeschlossen, u. die Formiatbildung kann dann bei ca. 50° bequem quantitativ verfolgt werden. Die Vff. mischten im Thermostaten die vorgewärmte Formaldehydlsg. mit der berechneten Menge 2 n.-Alkalilsg. u. bestimmten in Proben von 10 ccm von Zeit zu Zeit die noch vorhandene Menge der Base titrimetrisch. Die tabellarisch mitgeteilten Messungen führen zu folgendem Resultat: 1. Die B. von Natrium- u. Bariumformiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd, bezw. Baryt ist eine Rk. zweiter Ordnung. Bei großem Überschufs an Formaldehyd (also praktisch konstant gehaltener Konzentration dieses Stoffes) ist der Reaktionsverlauf erster Ordnung. Zwar sinkt im allgemeinen der Wert der Konstante ein wenig mit der Zeit. Dieses läßt sich zum Teil auf die Teilnahme des Formaldehydsalzes, zum Teil auf die stetige Konzentrationsabnahme des Formaldehyds zurückführen. 2. Natron und Ätzbaryt verhalten sich sehr ähnlich; die Reaktionskonstanten des Baryts u. Natrons sind annähernd gleich. 3. Die Reaktionskonstanten sinken etwas mit steigender Anfangskonzentration des Formaldehyds wegen der B. des Formaldehydsalzes. 4. Es hat sich bestätigt, daß die Formiatbildung ein reiner Spaltungsvorgang ist, ohne Oxydation, denn die Rk. verläuft in einer H-Atmosphäre ebenso schnell wie in Sauerstoff. 5. Die Reaktionskonstante verdreifacht sich etwa bei einer Temperatursteigerung von 10°. 6. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron oder Baryt. Der Reaktionsverlauf läßt sich dann nicht durch die für monomolekulare Umsetzungen gültige Formel darstellen; dagegen schließen sich die berechneten Werte besser der Formel für bimolekulare Rkk. an. Dieses Ergebnis läßt sich in der Weise deuten, daß die Rk. durch die Einw. der Base auf einen Calcium-Formaldehydkomplex vermittelt wird.

Aus den Verss. der Vff. geht auch hervor, daß das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu kondensieren, mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in direktem Zusammenhang steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2551–60. 22/7. [30/6.] Stockholm. Högskola.) PRAGER.

A. Osann, *Über die Kristallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C)*. Das als Rongalit C im Handel befindliche formaldehydsulfoxylsaure Natrium (BAZLEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1057; REINKING, DEHNEL, LABHARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1069 u. BAUMANN, THESMAR, FROSSARD, Bull. Soc. ind. Mulhouse 74. 348; C. 1905. I. 987. 988 u. 795) besitzt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen; es bildet große, wasserhell durchsichtige, tafelförmige, rhombisch holoeidrische, stark hygroscopische Kristalle und ist ll. in W. (500–600 g in 1 l k. W.). Spaltbarkeit ist nicht wahrnehmbar, der Bruch ist uneben muscheligg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2290–91. 8/7. [10/6.] Freiburg i. B.) BLOCH.

F. Kaisin, *Über die Kristalle des symmetrischen Tetrachlorisopropylmethylals*. Die von CESÀRO, S. 753 besprochenen Irrtümer in der Arbeit von STAPPERS (Bull. Acad. roy. Belgique 1904. 1168; C. 1905. I. 921) beruhen auf Druckfehlern. Statt  $me' = 57^{\circ} 11' 30''$  muß stehen  $37^{\circ} 11' 30''$ , statt  $a : b : c = 2,787 : 1 : 1,384$  aber  $2,789 : 1 : 1,384$ . (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 276–77. [3/6.\*]) LEIMBACH.



F. Carlo Palazzo und A. Caldarella, *Über einige Stickstoffderivate des Acetylcarbinols*. Das Kondensationsprod. des Acetolalkohols,  $C_6H_5O_2$  (vergl. PERATONER u. LEONARDI, *Gaz. chim. ital.* **30**. I. 539. 565; C. 1900. II. 384. 385 sowie S. 678), liefs sich weder mit p-Nitro- noch mit p-Bromphenylhydrazin in beständige Verbb. überführen. Vff. beschränken sich daher auf die Beschreibung der Hydrazone von Acetylacetol und Acetol.

*p*-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetols,  $C_2H_3OOCH_2C(CH_3) : NNHC_6H_4NO_2$ . B. aus Acetylacetol auf Zusatz einer wss., salzsauren Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin und überschüssigem Natriumacetat. Aus Bzl. gelbes Kristallpulver, F. 144°. Das entsprechende *p*-Bromphenylhydrazon,  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$ , bildet aus Lg., Bzl. und besonders A. weisse Schuppen, F. 137—138°, an der Luft sich gelb färbend u. nach einigen Tagen verharzend. — Das *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetols wird aus Xylol als ein hellgelbes Kristallpulver,  $C_9H_{11}O_3N_3$ , F. 190—191°, erhalten, das hartnäckig Xylol zurückhält. Das entsprechende *p*-Bromphenylhydrazon,  $C_9H_{11}ON_2Br$ , kristallisiert aus Lg. oder besser aus 4 Tln. Lg. + 1 Tl. Bzl. in weissen Blättchen, F. 128—130°, ll. in organischen Solvenzien, an der Luft sich alsbald gelb färbend. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **14**. II. 151—56. 6/8. Palermo. Chem. Univ.-Institut.) ROTH-Breslau.

W. Oechsner de Coninck, *Neue Beobachtungen über die Croton- und Isocrotonsäure*. Wie sich beide SS., die Croton- und die Isocrotonsäure, in Glycerin gleich verhalten (S. 540), so auch in  $H_2SO_4$ . In einem geschlossenen Gefäfs mit Gasableitungsröhr in einem starken Überschufs von konz.  $H_2SO_4$  sehr langsam erwärmt, verkohlen sie sehr rasch unter schwacher  $CO_2$ -Entw., aber stürmischen Entw. von  $SO_2$ . (*Bull. Acad. roy. Belgique* 1905. 274—75. [3/6.]\*) Montpellier. Inst. de Chimie de l'Univ.) LEIMBACH.

Julius Petersen, *Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse*. (Z. f. Elektrochemie **11**. 549—53. 25/8. [27/7.]. — C. 1905. II. 304.) SACKUR.

P. V. Dupré, *Formel und Verhalten des Ammoniumoxalates*. Ammoniumoxalat ist für die Sprengstofftechnik von grofser Bedeutung geworden. Seine Formel wird nicht gleichmäfsig angegeben, indem ihm bald 1 Mol.  $H_2O$ , bald 2 Mol. als Kristallw. zugeschrieben werden. Bei Kristallisationsverss. unter den verschiedensten Bedingungen erhielt Vf. stets nur ein Ammonoxalat der Formel  $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ . Der W.-Gehalt wird schon bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Trocknen im Wassertrockenschrank völlig abgegeben, das Gewicht bleibt bei etwa 7 stündigem Trocknen gleich. Bei weiterem Trocknen trat eine geringfügige Abnahme ein, die von 16—24 Stunden 0,12% betrug. Im Luftbade bei konstanter Temperatur bei 30° war innerhalb 8 Tagen kein Kristallw.-Verlust, war auch bei 40° innerhalb 4—5 Tagen nur ganz gering, betrug bei 50° aber in 5 Tagen schon 2,2%. Im  $H_2SO_4$ -Exsikkator ist die Wasserabgabe schon bei 12° merklich und ist bei 40° innerhalb zweier Tage vollständig. Im Vakuumexsikkator gab es sein Kristallw. selbst bei 6,7° in 3 Tagen vollständig ab. In Ggw. von Calciumcarbid wird die Wasserabgabe sehr stark beschleunigt, sie erfolgt recht gleichmäfsig über die Zeit verteilt.  $NH_3$  wird beim Trocknen nur in Spuren abgegeben. (*The Analyst* **30**. 266—73. August [7/6.]) WOY.

A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner, *Das photochemische Verhalten des Quecksilberoxalats (Edersche Lösung) bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei Anwesenheit gewisser fluoreszierender Stoffe*. (Vgl. auch C. 1903. II. 928.) Zur Entscheidung der Frage, ob die Beschleunigung photochemischer Rkk. durch fluoreszierende Stoffe nur auf Oxydationsprozesse beschränkt, bezw. in allen Fällen an die An-

wesenheit von Sauerstoff geknüpft ist, oder ob auch Rkk., bei denen Sauerstoff nicht beteiligt ist, eine Beschleunigung erfahren, haben die Vff. die zwischen *Quecksilberchlorid* und *Ammoniumoxalat* unter dem Einfluß des *Lichtes* sich abspielende Rk. näher untersucht. Die Verss. wurden mit der *EDERSchen Lsg.* angestellt, welche durch Mischen von 2 Vol. 4%ig. Ammoniumoxalatlg. mit 1 Vol. 5%ig. Sublimatlg. erhalten wird. Unter Einw. des Lichtes wird diese Lsg. zersetzt nach der Gleichung:  $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Es wurden aus einem Stück geblasene Gaswaschflaschen im Dunkeln zu ca. ein Drittel mit je 30 ccm *EDERScher Lsg.* gefüllt und evakuiert, bezw. mit diversen Gasen gefüllt und dann zugeschmolzen. Alsdann wurden sie einige Minuten dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, darauf im Dunkeln geöffnet, der Kalomel-Nd. abfiltriert und gewogen. Es ergab sich, daß die *EDERSche Rk.* im luftleeren, bezw. mit sauerstofffreien Gasen gefüllten Räumen sehr viel rascher verläuft, als in solchen, welche Sauerstoff enthalten.

Die Verss. zur Prüfung des Einflusses fluoreszierender u. nichtfluoreszierender Stoffe auf die *EDERSche Rk.* wurden folgendermaßen ausgeführt: Glasschalen mit senkrechter Wand (9 cm Durchmesser, 4,5 cm Höhe) wurden mit je 50 ccm *EDERScher Lsg.* und 0,1—0,5 ccm einer konzentrierteren Lsg. der Versuchssubstanz beschickt und zusammen mit einem Nullversuch (ohne Zusatz) so lange dem Lichte ausgesetzt, bis in der Nullprobe ein reichlicher Nd. von Kalomel entstanden war. Die Konzentration der Versuchssubstanz in der *EDERSchen Lsg.* war  $\frac{1}{1000} - \frac{1}{100000}$  molekular. Als Versuchssubstanzen kamen zur Anwendung fluoreszierende Farbstoffe, fluoreszierende nicht gefärbte Körper u. nicht fluoreszierende Farbstoffe. Es ergab sich: 1. Die nicht fluoreszierenden Stoffe waren sämtlich ohne beschleunigenden Einfluß auf die Rk. — 2. Unter den fluoreszierenden Stoffen erwiesen sich als Sensibilisatoren Fluorescein und seine Halogenderivate, Anthracen- u. Anthrachinondisulfosäure, Akridin, Benzoflavin, Phenylchinaldin, Chinin und vielleicht Äsculin. Unwirksam waren Phenosafranin, Fluorindindisulfosäure, Methylenblau und Harmalin.

Durch besonderen Vers. wurde noch festgestellt, daß die Fluoresceine auch in einer H-Atmosphäre auf die *EDERSche Rk.* sensibilisierend wirken. Phenosafranin und Äthylrot waren auch in der H-Atmosphäre unwirksam. Die *EDERSche Rk.* in H-Atmosphäre kann durch einen Zusatz von Eosin (Konzentration  $\frac{1}{100000}$ ) außerordentlich empfindlich gemacht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2602—9. 22/7. [6/7.])

PRAGER.

T. C. N. Broeksmid, *Über äpfelsaures Blei und citronensaures Barium*. Sowohl Citronensäure als auch Äpfelsäure gibt die empfindliche Jodoformrk. Um reine Äpfelsäure zu gewinnen, wurde von dem Pb-Salz ausgegangen, das aus konz. Lsg. leicht erhalten wird. Man löst 100 mg S. in 5 ccm W. auf, fällt mit Pb-Acetat (1:10) und löst wieder im Überschuß (ca. 40 ccm Lsg.), fügt noch 10 ccm W. zu, filtriert u. läßt stehen, bis das Pb-Salz sich abgeschieden hat, filtriert das Salz ab, wäscht es aus, trocknet und wägt. Nach Zusatz von weniger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als zur Umsetzung des Ganzen in Pb-Sulfat nötig ist, läßt man wieder stehen, filtriert u. erhält mit Kaliumpermanganat, Ammonium und Jodtinktur in der Wärme Jodoformabscheidung.

Um die Citronensäure neben Äpfelsäure nachzuweisen, führt man beide SS. durch Bariumchlorid (in Pulverform verwendet) u. Ammoniak in Ba-Salze über, von denen das äpfelsaure Ba II. ist, während sich das unl. Ba-Citrat nach einigen Tagen abscheidet, gesammelt und gewaschen wird und, mit kochender, verd. Essigsäure übergossen, mit Kaliumpermanganat, Ammoniak und Jod die Jodoformrk. gibt. Bemerkenswert ist die Eigenschaft des Ba-Citrats, sich zuerst als voluminöser Nd.



abzuscheiden, der sich aber bald wieder löst und erst nach einigen Tagen in die unl. Form übergeht. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 637—40. 5/8. [Juli.] Rotterdam.)

LEIMBACH.

R. Kremann, *Katalytische Esterumsetzung*. I. Mitteilung. *Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung*. SKRAUP hatte beobachtet, daß bei der Verseifung von *Diäthylschleimsäuretetraacetat* mit alkoh. Kalilsg. sich in größerer Menge *Essigsäureäthylester* gebildet hatte, der durch Alkali selbst nach mehreren Tagen nicht verseift war. Vf. suchte den Grund dieser Erscheinungen zu ermitteln und fand, daß *Diäthylschleimsäure* mit etwas mehr einer 0,2-n. NaOH-Lösung, wie zur Abspaltung der Diäthylgruppen nötig war, fast quantitativ schleimsaures Na abschied ohne Essigätherbildung. *Tetraacetylschleimsäure* verbraucht sofort mit alkoholischer NaOH-Lösung (10% weniger, als zur Verseifung der Acetyl- und Sättigung der Carboxylgruppen nötig ist) nur 2 Molekül NaOH auf 1 Molekül Ester zur Neutralisation der COOH-Gruppe. Gleichzeitig bildete sich aber quantitativ schleimsaures Na und reichlich Äthylacetat (78%). Es scheinen also die Acetylgruppen des Diäthylschleimsäuretetraacetats die Äthylacetatbildung zu ermöglichen, ihre Abspaltung erfolgt momentan, ohne NaOH-Verbrauch. Entsprechend werden bei dem Diäthylschleimsäuretetraacetat sofort nur 2 NaOH verbraucht, die übrige Menge wie bei der S. in zeitlich verlaufender Rk. Auch hier bildet sich Essigsäureester (ca. 65%) und das Na-Salz. Die leichte Abspaltung der Äthylgruppen hat ihren Grund in der geringen Löslichkeit des schleimsauren Nd. Die große Beständigkeit des gebildeten Essigsäureäthylesters ist darin begründet, daß in alkoh. Lsg. die Verseifungsgeschwindigkeit ca. 1000mal kleiner ist als in wss. HENRIQUES beobachtete zuerst, daß die Triglyceride durch unzureichende Mengen KOH zu Fettsäureestern in alkoh. Lsg. verseift werden. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß allgemein Ester mehrwertiger Alkohole den Ester eines einwertigen Alkohols abspalten würden. Vf. bestätigte diese Annahme durch den Nachweis von Äthylester bei Verseifung von *Glykoldiacetat*, *Triacetin*, *Mannithetraacetat*. Durch Zugabe von 5,3 u. 7% der theoretischen Mengen NaOH. Bei Anwendung geringerer Mengen wird die B. des Maximalwertes des Äthylacetats verzögert. Bei der Tetraacetylschleimsäure nehmen die Mengen Äthylacetat mit Zunahme von NaOH rasch ab. Geringer ist die Abnahme bei Diäthyltetraacetylschleimsäure. Andererseits bildet sich auch Essigäther, wenn man nur ca. 10% der zur momentanen Abspaltung der Alkylgruppen nötigen Menge NaOH zugibt. Wegen dieser Beobachtungen rechnet Vf. diese Rk. zu den katalytischen und stellte im besonderen fest, daß es beim *Triacetin* möglich ist, mit 0,29, 0,58, 1,46 u. 2,91% der theoretisch zur völligen Verseifung nötigen Mengen NaOH die Rk. des Esteraustausches zeitlich zu verfolgen. Es ergab sich dabei angenäherte Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Katalysatormenge. Methylessigesterbildung erfolgt aus *Triacetin* mit größerer Geschwindigkeit als Äthylesterbildung. Abspaltung von Essigsäureäthylester aus *Glykoldiacetat* scheint unter gleichen Bedingungen schneller zu erfolgen als aus *Triacetin*. Nach Vorversuchen wandeln sich auch Ester einwertiger, höherer, molekularer Alkohole in Lsgg. niedriger, molekularer Alkohole unter Vermittlung von NaOH als Katalysator in Ester der letzteren um. Vf. erwähnt die hierauf bezüglichen Theorien von CLAISEN, KOSSEL u. KRÜGER, OBERMÜLLER, BULL, HENRIQUES, EULER, GOLDSCHMIEDT und äußert folgende eigene Ansicht: In alkoh. Lsg. besteht zwischen Estern mehrwertiger, sowie höher molekularer, einwertiger Ester einerseits und dem Ester des als Lösungsmittel vorhandenen A. andererseits ein zu Gunsten des letzteren liegendes Gleichgewicht. Alkali beschleunigt katalytisch die Erreichung desselben. Die Wrkg. des Alkalis sieht Vf. nach EULER als eine solche erhöhter Ionenkonzentration an. Es wird durch Zugabe von Alkali die Na-Verb. des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols gebildet, die weit stärker als

der Alkohol selbst dissociert ist, und dadurch die Möglichkeit größerer Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Es ist wahrscheinlich, daß die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole stufenweise verläuft.

Im experimentellen Teil gibt Vf. die einzelnen Verss. und deren Ergebnisse in Tabellen und Kurven wieder. I. Die Verseifung des Schleimsäureesters in alkoh. NaOH-Lauge umfaßt die der Tetraacetylschleimsäure, der Diäthylschleimsäure, des Tetraacetylschleimsäuredialkylesters und des Essigsäureäthylesters bei 60°. II. Die Abhängigkeit der momentanen B. von Alkylacetat aus mehrbasischen Estern von der zugegebenen Menge NaOH bei 60°. Hier sind die Ergebnisse zusammengestellt über die B. von Essigsäureäthylester aus a) Tetraacetylschleimsäure, b) Triacetylglycerin, c) Mannithexacetat, d) Glykoldiacetat bei 60°, die Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat ohne Zusatz von NaOH bei 25°, die Verseifung von Triacetin bei 60°. — III. Die katalytische Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin bei 25° durch geringe Mengen NaOH. In diesem Abschnitt finden sich die Zahlen über die Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin in äthylalkoh. Lsg. durch verschieden geringe Mengen NaOH, ferner die Abspaltung von Methylacetat in methylalkoh. Lsg. und aus Glykoldiacetat in äthylalkoh. Lsg. durch geringe Mengen NaOH (0,58°). Vgl. dazu das Original. (Monatshefte f. Chemie 26. 783—822. 24/7. [6/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

A. Rössing, *Die Abbauprodukte der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure, ihre Bestimmung in Stärkezuckern und Sirupen, sowie ihr Einfluß auf die technische Verwendbarkeit der letzteren in der Zuckerwarenindustrie.* Vf. faßt das Ergebnis seiner Untersuchungen, die eine Fortsetzung der Arbeiten Z. f. öffentl. Ch. 10. 277; C. 1904. II. 855 sind, dahin zusammen: Bei der Hydrolyse der Stärke mittels HCl entsteht unter geeigneten Bedingungen eine von der gewöhnlichen Glucose verschiedene Modifikation, deren Vorhandensein sich analytisch durch die stärkere Verminderung ihres Reduktionsvermögens unter dem Einfluß von Barytw. geltend macht. Diese Reduktionsverminderung wird hauptsächlich durch die B. organischer SS. (Milchsäure u. a.) hervorgerufen und kann analytisch zur *Best. normaler Glucose neben Dextrin* dienen. Neben normaler Glucose entstehen unter dem Einfluß der HCl unvergärbare Substanzen (Dextrine, Reversionsprodukte) von starkem Reduktionsvermögen und hygroskopischen Eigenschaften. Die Verwendung solcher mit HCl hergestellten Sirupe zur Darst. fester Zuckerwaren ist zu unterlassen, weil sowohl die Glucose und die Dextrine, wie auch die bei der Fabrikation entstehenden Salze  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{CaCl}_2, \text{NaCl}]$  einen schädigenden Einfluß ausüben. Dieser wird hervorgerufen teils durch die hygroskopischen Eigenschaften vor oder nach dem Schmelzen, teils durch Inversion des Rohrzuckers hauptsächlich infolge von Abspaltung freier S. Ein Einfluß des Wechsel der Mengen von Glucose und Dextrin auf die mit normalem Sirup hergestellte Ware besteht nicht. (Chem.-Ztg. 29. 867—73. 19/8. Braunschweig, Lab. der Schule f. Zuckerindustrie.) Woy.

D. B. Dott, *Quecksilberzinkcyanid.* Die Konstitution des Quecksilberzinkdoppelsalzes, das bei der Vereinigung von Mercuricyanid, Cyankalium und Zinksulfat in wässriger Lösung entsteht (Pharmaceutical Journal [3] 20. 653), kann nicht als aufgeklärt angesehen werden. Verfasser hat nicht mehr als 29,3%  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in einem ausgewaschenen und lufttrockenen Präparat finden können und hat festgestellt, daß Verschiedenheiten der Temperatur, der Mischungsweise der Salzlsgg., der Zeit, in der das W. mit dem Nd. in Berührung war, etc. deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Doppelsalzes verursachten, daß z. B. der Gehalt an



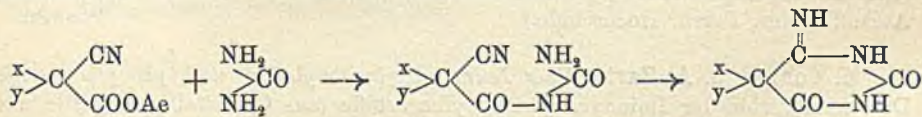
Hg(CN)<sub>2</sub> bis auf 21% herabsank. Jedenfalls ist die Ansicht, daß es sich hier um ein Tetrzink-Monomerkuri-Dekacyanid handelt (Pharmaceutical Journal [3] 22. 769), auf fehlerhafter Grundlage basiert. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 136 bis 137. 29/7.)

LEIMBACH.

K. A. Hofmann u. F. Resenscheck, *Über die blauen Eisencyanverbindungen.* (Zweite Mitteilung.) Es ist früher (LIEBIGS Ann. 337. 1; C. 1905. I. 158) gezeigt worden, daß in den blauen Eisencyaniden der vierwertige Ferrocyanokomplex mehr oder weniger vollständig mit Ferriatomen verbunden ist. Für das „wasserlösliche Berliner Blau“ wurde die Formel  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  aufgestellt, aus der durch vollständigen Ersatz des K gegen  $\text{Fe}^{\text{III}}$  das „unlösliche Berliner Blau“ oder „TURNBULLS Blau“ resultiert, während sich für „WILLIAMSONS Violett“ die Formel  $\text{K}(\text{FeCy}_6)_2\text{Fe}_2 : (\text{FeCy}_6)\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$  ergab. Wenn man Ferrosulfat u. Ferrocyanokalium im molekularen Verhältnis aufeinander wirken läßt, so entsteht bei Ausschluss von freier S. ein weißer Nd., der sich an der Luft schnell zu einem wasserlöslichen Blau oxydiert, das durch  $\text{NH}_3$  sehr schnell zers. wird, von dem gewöhnlichen Blau aber verschieden ist und später untersucht werden soll. Säuert man die Mischung dagegen mit 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so wird die weiße Fällung langsamer oxydiert, und das entstehende Blau ist ziemlich widerstandsfähig gegen  $\text{NH}_3$ . Dies neue „wasserlösliche, beständige Blau“ hat ebenfalls die Zus.  $\text{FeCy}_6\text{FeK} + \text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe ist mit leuchtend blauer Farbe l. in W. und Oxalsäure. Die Lsg. ist anscheinend kolloidal. Die Lsg. wird von Ammoniak erst nach mehreren Minuten verändert. Mit 10%  $\text{HCl}$  erzielt man aus der Lsg. ein Blau, das unl. in W. ist, sonst aber dasselbe Verhalten zeigt. Die Vff. halten das neue Blau für ein unsymmetrisches Isomeres von „WILLIAMSONS Violett“ und erteilen ihm die Formel:  $(\text{FeCy}_6)_3\text{Fe}_2 = (\text{FeCy}_6)_2\text{K}_2$ . (LIEBIGS Ann. 340. 267—75. 23/6. [13/5.] München. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

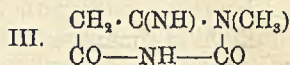
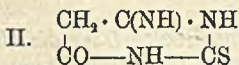
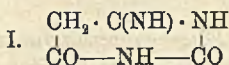
M. Conrad, *Über Iminobarbitursäuren und Barbitursäuren.* Bei der Einw. von Guanidin auf Cyanessigester oder besser dessen Na-Verb. (DRP. 134984) entsteht Iminomalonylguanidin (2,4-Diamino-6-oxypyrimidin) und ähnlich aus Natriummalonestern und Harnstoff verschiedene Barbitursäuren. Bei diesen Synthesen wurde vorausgesetzt, daß die Rk. nur gelinge, wenn in der Methylengruppe der betreffenden Ester ein Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist, so daß sich das Verhalten dialkylierter Ester nicht voraussehen liefs. Nachdem aber E. FISCHER u. DILTHEY (LIEBIGS Ann. 335. 334; C. 1904. II. 1380) gefunden haben, daß die Dialkylmalonester mit Harnstoffen Dialkylbarbitursäuren geben, war es wahrscheinlich, daß auch die Dialkylcyanessigester analog reagieren würden. Die vorliegende Arbeit ergab in der Tat, daß aus Dialkylcyanessigester und Harnstoff bei Ggw. von Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur Cyandialkylacetylharnstoffe, bei 60–80° Dialkyliminobarbitursäuren entstehen. Sämtliche Iminobarbitursäuren lassen sich durch Erhitzen mit Säuren in Barbitursäuren umwandeln.



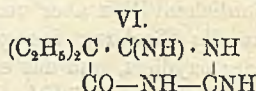
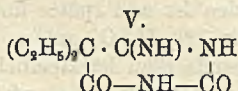
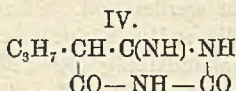
Iminomalonylharnstoff (I.). Aus 113 Tln. Cyanessigester mit 65 Tln. Harnstoff und 46 Tln. Na in absol. A. beim Erwärmen. Das ausgeschiedene Na-Salz wird in W. gel. und mit  $\text{HCl}$  zers. Farblose Nadelchen aus h. W. Verkohlt, ohne zu schm. Liefert beim Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  Barbitursäure. — Iminomalonylthioharnstoff (II.) (TRAUBE, LIEBIGS Ann. 331. 71; C. 1904. I. 1198). Schmilzt noch



nicht bei 310°. Liefert analog *Thiobarbitursäure*. — *Iminomalonylguanidin* (TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1375. 3036). F. 286° unter Zers. Liefert analog *Malonylguanidin* (TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2553). — *Iminomalonylmethylharnstoff* (III.). Aus 2,3 g Na in 60 g A. mit 11,3 g Cyanessigester und 11,6 g

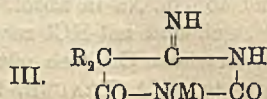
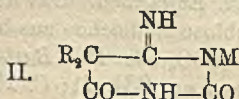
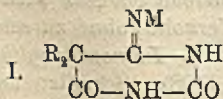


Acetylmethylharnstoff beim Erhitzen. Sechseitige Blättchen, wl. in h. W. und A. F. 305° unter Zers. Wahrscheinlich identisch mit der Verb. aus Cyanmethylharnstoff mit Alkalien (DRP. 117922). Gibt beim Erhitzen mit verd. HCl *Malonylmethylharnstoff*. Farblose Kristalle; F. 133°. — *Iminopropylmalonylharnstoff* (IV.). Entsteht analog aus Propylecyanessigester. Blättchen; ll. in h. A. und Eg., wl. in sd. W. F. über 300° unter Zers. Liefert *Propylbarbitursäure*. Sechseitige Blättchen; F. 208°. — *Iminodiäthylmalonylharnstoff* (*Iminoveronal*) (V.). Aus 23 g Na und 60 g Harnstoff in A. mit 169 g Diäthyleyanessigester beim Erwärmen. Farblose Prismen aus W. F. 295° unter Zers.; ll. in A., l. in 136 Tln. W. von 20°



oder 24 Tln. sd. W. —  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{HCl}$ . Kristalle. Liefert *Diäthylmalonylharnstoff*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ . Kristallspießse; F. 189°. — *Iminoäthylpropylmalonylharnstoff*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ . Analog aus Äthylpropylecyanessigester. F. 301°. Liefert *Äthylpropylbarbitursäure*. (Der *Äthylpropylecyanessigester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , entsteht aus Propylecyanessigester, Natriumäthylat und Jodäthyl. Kp. 226–229°. D<sup>15</sup>. 0,952.) — *Iminodipropylmalonylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus Dipropylecyanessigester und Harnstoff. Prismen. F. 305° unter Zers.; zll. in h. W. und A. Liefert *Dipropylbarbitursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Tafeln. F. 166°. (*Dipropylecyanessigester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Aus Cyanessigester, Propyljodid und Natriumäthylat. Kp. 241–242°. D<sup>15</sup>. 0,937.) — *Iminodibenzylmalonylharnstoff*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus Dibenzylecyanessigester. Kristalle; wl. in W., ll. in Chlf. F. 295° unter Zers. Liefert *Dibenzylbarbitursäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . F. 222°; swl. in h. W., ll. in sd. A. — *Iminodiäthylmalonylguanidin* (VI.). Aus 46 g Na in A. mit 96 g Guanidinchlorhydrat und 169 g Diäthyleyanessigester. Prismen. F. 297° unter Zers.; wl. in h. W. Liefert *Diäthylmalonylguanidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Zers. sich, ohne zu schm. Bei längerem Kochen mit HCl entsteht *Diäthylbarbitursäure*. — *Iminoäthylpropylmalonylguanidin*. Aus Äthylpropylecyanessigester und Guanidin analog. Liefert *Äthylpropylmalonylguanidin*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ . Farblose Nadeln aus h. Ammoniak. Bei längerem Kochen *Äthylpropylbarbitursäure*. — *Iminodiäthylmalonylthioharnstoff*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}$ . Aus 2,3 g Na, 4,2 g Thioharnstoff und 8,4 g Diäthyleyanessigester in A. Hellgelbe Prismen aus A. F. 255° unter Zers. Liefert *Diäthylthiobarbitursäure*. Hellgelbe Tafeln aus W. F. 180°. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht *Diäthylbarbitursäure*. (LIEBIGS Ann. **340**, 310–25. 23/6. 1905. [3/12. 1904.] Aschaffenburg. Forstl. Hochschule.) POSNER.

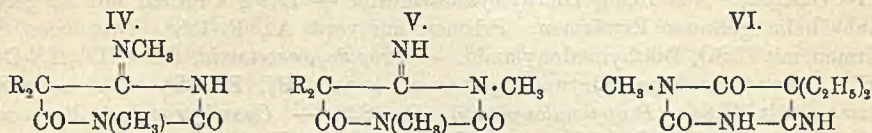
M. Conrad u. A. Zart, *Über Iminodialkylmalonylalkyl- und -phenylharnstoffe*. Die Metallverb. der Iminodialkylmalonylharnstoffe (aus Cyandialkyllessigester und Harnstoff) können, wenn man von den Enolformeln absieht, folgende Konstitutionen haben. Ersetzt man das Metall durch Alkyl, so liefern diese Alkylverb. beim Ab-



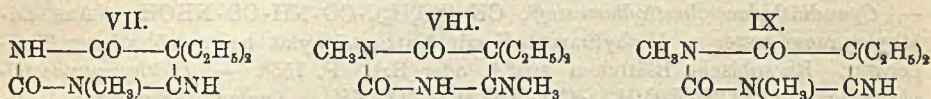


bau Cyandialkylacetalkylamid, wodurch die Formel III. als richtig bewiesen ist. Stellt man die Alkylverb. aber direkt aus Cyandialkylessigester und Alkylharnstoff dar, so entstehen nicht die gleichen Verb., sondern solche, welche demnach der Formel II. entsprechen müssen. Beim Kochen mit SS. liefern beide Arten den gleichen Dialkylmalonylharnstoff (vgl. vorstehende Abhandlung). Ihre Na-Verb. geben dagegen mit Jodmethyl zwei verschiedene Prodd. Die nach III. konstituierten Körper liefern solche von der Formel IV., da diese sich beim Erhitzen mit SS. in Dialkylmalonylmethylharnstoff und Methylamin zers. Die Verb. von der Formel II. liefern dagegen solche von der Formel V., die in Dialkylmalonyldimethylharnstoff und  $\text{NH}_3$  zerfallen.

1-Methyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure (VI.). Aus 2,3 g Na, 18,3 g Iminodiäthylmalonylharnstoff und 16 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. beim Erhitzen. Rhombenförmige Blättchen aus A. F. 258°; ll. in h. A. Liefert beim Erhitzen mit SS. *Diäthylmalonylmethylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Nadeln aus W. F. 154°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat und A. auf 160° entsteht *Cyandiäthylacetmethylamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Prismen aus verd. A. F. 102°; ll. in Ä. — 3-Methyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure (VII.).



Aus 2,3 g Na in 40 ccm A. mit 7,4 g Methylharnstoff (oder dessen Acetylverb.) und 16,8 g Diäthylcyanessigester bei 60°. Nadeln. F. 145°; l. in A. und Ä. Liefert analog *Diäthylmalonylmethylharnstoff*, bezw. *Cyandiäthylacetamid*. — 1-Methyl-4-methylimino-5-diäthylbarbitursäure (VIII.). Aus 1-Methyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure mit Natriumäthylat und  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. beim Kochen. Sechseckige Tafeln. Ll. in h. W., A., Bzl. F. 212°. Liefert mit HCl Methylamin und Diäthylmethylbarbitursäure vom F. 154°. — 1,3-Dimethyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure (IX.). Aus 3-Methyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure mit Na u.  $\text{CH}_3\text{J}$  oder Dimethylsulfat. Sechseckige Blättchen. F. 40°; ll. in A., Ä. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Orangegelbe Prismen. Liefert *Diäthylmalonyldimethylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ . Prismen. F. 38°. —



1-Phenyl-4-imino-5-diäthylbarbitursäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Aus 2,3 g Na, 15 g Phenylharnstoff und 17 g Diäthylcyanessigester in A. bei 60°. Weiße Prismen aus A. F. 222°. Gibt *Diäthylmalonylphenylharnstoff*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ . Blättchen aus verd. A. F. 175°; bezw. *Cyandiäthylacetanilid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ . Nadeln aus A. F. 122°. Die Anlagerung des Phenylharnstoffs an Cyandiäthylessigester erfolgt also in anderer Weise als die des Methylharnstoffs. (LIEBIGS Ann. 340. 326—35. 23/6. 1905. [8/12. 1904.] Aschaffenburg. Forstl. Hochschule.) POSNER.

M. Conrad u. A. Zart, *Über Cyandialkylacetylharnstoffe und über die Amide substituierter Malonsäuren und Cyanessigsäuren*. Die zweifach substituierten Cyanacetylharnstoffe entstehen, wenn man das Gemisch von Cyandialkylessigester, Harnstoff und alkoh. Natriumäthylat bei niedriger Temperatur stehen läßt (vgl. die vorletzte Abhandlung). Bei 50—80° entstehen daraus mit Natriumäthylat Imino-dialkylmalonylharnstoffe, bei höherer Temperatur aber *Cyandialkylacetamide* (vgl. vorstehende Abhandlung). Diese Amide konnten direkt aus dem Cyandialkylessigester mit  $\text{NH}_3$  nicht erhalten werden, wohl aber aus Cyanacetamid bei der Alky-



lierung mit Natriumäthylat u. Jodalkylen. Bei Behandlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefern die Cyandialkylacetamide die *Dialkylmalonylamide*. Ebenso lassen sich Cyandialkyl-essigester in *Dialkylmalonaminester* und Cyandialkylacetylharnstoffe in *Dialkylmalonursäureamide* überführen.

*Cyandiäthylacetylharnstoff*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus 23 g Na und 60 g Harnstoff in 500 g A. mit 169 g Diäthyleyanessigester bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Tagen. Prismen oder Nadeln, F.  $118^\circ$ , ll. in sd. W., A., Bzl., Ä., l. in 200 Tln. W. von  $20^\circ$ . — *Diäthylmalonursäureamid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus voriger Verb. beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100 ccm + 30 ccm W.). Prismen aus W., F.  $199^\circ$ , wl. in A. u. Ä. Als Nebenprod. entstehen *Diäthylbarbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ , F.  $189^\circ$ , und *Diäthylmalonursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , F.  $163^\circ$ . — *Diäthylecyanacetamid*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Cyandiäthylacetylharnstoff mit alkoh. NaOH bei  $120^\circ$ . Nadeln aus W., F.  $121^\circ$ , ll. in A., Ä. und sd. W. — *Diäthylmalonylamid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Diäthylecyanacetamid beim Erhitzen mit 150 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 30 ccm W. Flache Nadeln aus W., F.  $220^\circ$ , Kp.  $360^\circ$  fast ohne Zers. — *Cyandiäthylacetylurethan*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Aus 16,9 g Diäthyleyanessigester + 17,8 g Urethan mit 2,3 g Na-Draht beim gelinden Erwärmen. Prismen aus verd. A., F.  $128^\circ$ . Gibt beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Diäthylmalonylamid. — *Propylecyanacetamid*,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus rohem Dipropyleyanessigester mit konz.  $\text{NH}_3$ , F.  $122^\circ$ . Gibt beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Propylmalonylamid, F.  $183^\circ$ . — *Cyandipropylacetylharnstoff*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Natriumäthylat, Harnstoff und Cyandipropyl-essigester in A. bei Zimmertemperatur. Prismen aus A., F.  $101^\circ$ . — *Dipropylmalonursäureamid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus voriger Verb. beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Feine Stäbchen aus verd. A., F.  $207^\circ$ . — *Dipropylecyanacetamid*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Analog dem Diäthylecyanacetamid, F.  $153^\circ$ , l. in Ä. und A. — *Äthylpropylecyanacetamid*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Als Nebenprod. bei der Darst. der Iminoäthylpropylbarbitursäure, F.  $116^\circ$ , l. in A. und Ä. — *Dibenzylecyanacetylharnstoff*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Analog der Diäthylverb., F.  $187^\circ$ . — *Dibenzylecyanacetamid*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Analog Diäthylecyanacetamid. Prismen, F.  $165^\circ$ , l. in A. u. Ä. — *Dibenzylmalonylamid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus voriger Verb. beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen aus A., F.  $193^\circ$ . — *Cyandiäthylacetyl-methylharnstoff*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_3$ . Aus Diäthyleyanessigester u. Methylharnstoff mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur. Rhombische Blättchen aus A. oder Bzl., F.  $153^\circ$ . — *Diäthylecyanacetylphenylharnstoff*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Analog der vorigen Verb. Flache Prismen, F.  $156^\circ$ , l. in h. A. — *Diäthylecyanacetanilid*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Aus Diäthyleyanessigester, Anilin und Natriumäthylat oder aus voriger Verb. mit Natriumäthylat bei  $150^\circ$ . Prismen aus A., F.  $121^\circ$ , l. in Ä. u. h. A. — *Diäthylmalonaminsäureamid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Aus Diäthylecyanacetanilid beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen aus A., F.  $132^\circ$ . Als Nebenprod. entsteht *Diäthylmalonaminsulfanilsäure*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Kristallinische M. aus A., ll. in W. — *Diäthylmalonanilsäure*,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Diäthylmalonaminsäureanilid beim Kochen mit 25%iger Kalilauge. Kristalle aus verd. A., F.  $105^\circ$ . Zers. sich bei  $140^\circ$  unter B. von Diäthylacetanilid. — *Diäthylmalonaminsäureester*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Aus Diäthyleyanessigester beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen aus A., F.  $79^\circ$ , Kp.  $263^\circ$ , ll. in sd. W., Ä., A. und Bzl. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH *Diäthylmalonaminsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Nadeln aus W., F.  $146^\circ$  unter B. von Diäthylacetamid. — *Diäthyleyanessigsäure*,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ . Aus dem Ester beim Eindampfen einer Lsg. von 2,3 g Na in verd. A., Kp.  $240\text{--}245^\circ$  ohne Zers. — *Dipropylmalonaminsäureester*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Analog dem Diäthylmalonaminsäure-

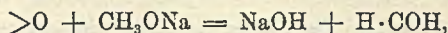


ester. Kristalle vom F. 92°. Gibt mit Harnstoff Dipropylbarbitursäure. (LIEBIGS Ann. 340. 335—50. 23/6. 1905. [8/12. 1904.] Aschaffenburg. Forstl. Hochschule.)  
POSNER.

L. Mascarelli, *Über einige Doppelsalze, welche die Jododerivate mit Quecksilberchlorid und -bromid bilden.* (Vergl. ORTOLEVA, Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche 23; Gaz. chim. ital. 30. II. 1; C. 1900. I. 722; II. 628.) Doppelsalze vom Typus  $C_6H_5JO_2 + HgCl_2$  erhält man, wenn man: a) zu dem in w. W. gel. Jodderivat  $HgCl_2$  oder  $HgBr_2$  fügt; b) Dichlorjodbenzol in wss. Lsg. mit  $HgCl_2$  behandelt und schliesslich (im Fall des Jodobenzols) beim Einleiten eines trocknen Cl-Stromes in die Eg.-Lsg. von  $C_6H_5J$  bei Ggw. von  $HgO$ . Weisse, nadel-förmige Kristalle, die der Wärme besser widerstehen als die Jodoverbb. selbst. Diese letzteren wurden nach ORTOLEVA (l. c.) bereitet, mit Ausnahme des o-Jodotoluols, das nach der Methode von WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 361) gewonnen wurde.

Experimenteller Teil. *Jodobenzol und Quecksilberchlorid.* Dieses Doppelsalz,  $C_6H_5JO_2 + HgCl_2$ , wurde nach den drei oben angegebenen Methoden gewonnen. Aus sd. W. weisse Nadelchen, bei 225—227° sich zers. Die trocknen Kristalle färben sich mit KOH gelb; aber in der wss. Lsg. dieses und auch der anderen folgenden Salze lässt sich das Hg durch KOH nicht nachweisen, wohl aber durch  $H_2S$ , durch eine Kupferplatte und durch Stannochlorid. — *Jodobenzol und Quecksilberbromid*,  $C_6H_5JO_2 + HgBr_2$ . B. beim Einengen der Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten in w. W. Aus W. in nicht zu konz. Lsg. sublimatähnliche, weisse Kristalle, von 260—305° sich gelb färbend. — *p-Jodotoluol und Quecksilberchlorid*,  $CH_3C_6H_4JO_2 + HgCl_2$ . B. aus einer Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten in viel sd. W. oder auch aus  $CH_3C_6H_4JCl_2$  durch  $HgCl_2$ . Dünne Tafeln, bei 210°, bei schnellem Erhitzen bei 214—215° sich zers. Das entsprechende  $HgBr_2$ -Salz, baumwollartige, weisse Kristalle, bei etwa 290° sich schwärzend. Das *m-Jodotoluol* bildet: a)  $CH_3C_6H_4JO_2 + HgCl_2$ , kleine, weisse Prismen, bei 200° sich gelb färbend und bei 260° sich zers., und b)  $CH_3C_6H_4JO_2 + HgBr_2$ , nadel-förmige Kristalle, bei 240—270° sich gelb färbend. Zum Unterschied der bisher betrachteten Verb. liefert das o-Jodotoluol Verb. mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Hg-Salz: a)  $CH_3C_6H_4JO_2 + \frac{1}{2}HgCl_2$ , aus wss. Lsgg. weisse, sternförmig angeordnete Kristalle, bei 190° sich schwärzend u. bei 210° sich schnell zers., u. b)  $CH_3C_6H_4JO_2 + \frac{1}{2}HgBr_2$ , flockige MM. bildende Prismen, bei 240° sich gelb färbend. — Die folgenden Jodoverbb.:  $\beta$ -Jodonaphtalin,  $JO_2C_{10}H_7$ , bei 200°, p-Chlorjodobenzol,  $ClC_6H_4JO_2$ , bei 232°, p-Bromjodobenzol,  $BrC_6H_4JO_2$ , bei 231°, und p-Nitrojodobenzol,  $NO_2C_6H_4JO_2$ , bei 216° explodierend, ergaben bisher keine Salze mit  $HgCl_2$ , bezw.  $HgBr_2$ . Von Nitroverb. lieferte nur das p-Nitrotoluol in alkoh. Lsg. mit der äquimolekularen Menge  $HgCl_2$  das Salz  $NO_2C_6H_4CH_3 + HgCl_2$ , aus absolutem A. schwach gelbliche prismatische Kristalle, die sich im Exsikkator über  $CaCl_2$  u. bei Ggw. von Nitrotoluol dämpfen, aber nicht an der Luft halten, bei etwa 105° erweichen, bei 150° zu schmelzen anfangen und etwa bei 222° sich schwärzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 199—205. 6/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

T. Rotarski, *Über die Reduktion von Nitroverbindungen durch Alkohole in Gegenwart von Alkali.* Die Einw. der Alkoholate auf aromatische Nitroverb. verläuft nach zwei Richtungen: 1. erhält man bei niedriger Temperatur die Rk.:



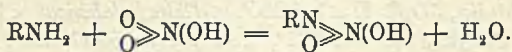
2. geht bei höherer Temperatur die Bildung von entsprechenden Säuren aus den Alkoholen vor sich:  $>O + CH_3ONa = H \cdot COONa + H_2$ . — Der Vf. hat diese Rk. am Nitrobenzol, p-Nitroanisol u. p-Nitrophenetol untersucht. Anstatt Natrium-



alkoholat verwendete er auch verschiedene Alkohole in Gemeinschaft mit verschiedenen Alkalien. — Bei niedrigen Temperaturen besteht die Rk. in der Einw. von Wasserstoff, und man kann theoretisch alle Reduktionsprodd. erhalten, welche aus einem oder zwei Molekülen Nitroverb. entstehen. Bei höheren Temperaturen besteht die reduzierende Einw. der Alkoholate nur in Wegnahme von O aus den Nitroverbb., und man kann aus letzteren nur sauerstoffärmere Prodd. (Azoxy-, Azo-, Nitrosoverbb.), nicht aber solche Verbb. erhalten, in denen der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist (Hydrazo-, Amidoverbb., Arylhydroxylamine). Um daher eine gröfsere Ausbeute an Azoxyverbb., dem Hauptprod. der Rk., zu erhalten, mufs bei höherer Temperatur gearbeitet werden. Die Temperatur, unterhalb welcher die Rk. nach dem ersten, oberhalb welcher nach dem zweiten Schema verläuft, ist für jeden einzelnen Fall verschieden u. hängt nicht nur von der Natur des A., sondern auch von derjenigen der Nitroverb. und von der Menge des Alkalis ab. — Die Resultate der Arbeit sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt worden und lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen: Die Verwendung von Alkali und A. anstatt Natriumalkoholat hat keinen Vorteil. — Aldehyde reduzieren Nitroverbb. nicht, auch in Ggw. von Alkali. — Anstatt der Natriumalkoholate löst sich  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{BaO}$  u. A., nicht aber  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwenden, an Stelle der Alkohole als Verdünnungsmittel Bzl., Toluol etc. (mit Natriumalkoholat). — Azoxyverbb. können am bequemsten durch Reduktion der Nitroverbb. mit Natriumalkoholat bei höherer Temperatur erhalten werden, da bei niedriger Temperatur sich viel Amidoverb. bildet; wenn bei höherer Temperatur durch Natriumalkoholat Zerss. veranlafst werden, so verwendet man vorteilhaft  $\text{BaO}$  oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 569—75. 14/8. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

LUTZ.

Angelo Angeli und Giuseppe Maragliano, *Über die Nitrierung der Amine*. (Vgl. ANGELI, S. 602.) Bei der Rk. zwischen *Salpetersäure* (in Form ihres Esters),  $\text{O}_2\text{NOH}$ , und *Hydroxylamin*,  $\text{H}_2\text{ONH}$ , findet Wasseraustritt zwischen einem O des Nitrorestes und dem Aminowasserstoff statt. Denn auch bei Abwesenheit des Oximhydroxyds geht eine Anhydrisierung vor sich. So entsteht auf Zusatz von Natriumdraht zur absolut äth. Lsg. äquimolekularer Mengen von *Anilin* u. Acetylnitrat die bereits nach verschiedenen Methoden dargestellte *Diazobenzolsäure*, das *Phenylnitramin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ , farblose Kristalle, F.  $46^\circ$ , nach dem Schema:



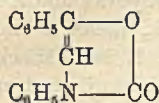
Das Phenylnitramin ist isomer mit dem *Nitrosophenylhydroxylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO})(\text{OH})$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})(\text{NOH})$ , kann daher eine auch für dieses in Betracht

zu ziehende Struktur  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{OH}) \end{array}$  unmöglich besitzen. Aus diesen Rkk. ergibt sich auch eine Bestätigung der Konstitution der *Nitrohydroxylaminsäure*, die nach einem normalen Nitrierungsprozess entsteht. Bei Einw. von Äthylnitrat bei Ggw. von Natrium auf das freie Hydrazin ist die B. von Nitrohydrazin,  $\text{NH}_2\text{N} : \text{NOOH}$ , zu erwarten, das unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt wahrscheinlich in die Verb.  $\text{N}_2(\text{OH})$ , analog der CURTIUSSchen Stickstoffwasserstoffsäure, übergehen dürfte. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 127—32. 6/8.) ROTH-Breslau.

C. Maselli, *Kondensation des Phenacylanilins mit einigen Chlorestern*. Nach ACH (LIEBIGS Ann. 253. 44) verlieren die Hydrazone von  $\gamma$ -Ketosäuren leicht 1 Mol. W. unter B. heterocyklischer Verbb. Analoge Verss., zu Derivaten des  $\alpha$ -Triazins zu gelangen, verliefen bisher ergebnislos, führten aber zur Darst. folgender bisher



unbekannter Ausgangsprod.: a) *Phenylphenacylurethan*,  $C_6H_5COCH_2N(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ . B. beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenacylanilin,  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$ , und Chlorkohlensäureester,  $ClCO_2C_2H_5$ , in Bzl. bis zum Auflösen der HCl-Entw. oder auch aus denselben Komponenten beim Mischen in äth. Lsg., bezw. beim Lösen des Phenacylanilins in der Wärme im überschüssigen Chlorkohlensäureester. Aus PAe., Kp. 70–80°, farblose, lange Prismen, F. 60° ohne Zers. Das entsprechende *Hydrazon* liefs sich nicht gewinnen. Beim Erhitzen bis auf 180° bildet



das Urethan bei plötzlichem Abkühlen das *Diphenyloxazon*,  $C_{16}H_{11}O_2N$ , nebenstehender Formel, aus Bzl. kleine, weisse, glänzende Nadeln, F. 171°. Dieses Lakton entsteht ferner aus dem Urethan bei längerem Kochen mit überschüssiger, alkoh. Kalilauge neben *Isonitril*, das als Zers.-Prod. des

Urethans auch bei der erstgenannten Methode auftritt. — b) *Phenylphenacyloxazomäthan*,  $C_6H_5COCH_2N(C_6H_5)COCO_2C_2H_5$ . B. wie a) in fast quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von Phenacylanilin mit Chloroxaläther. Aus PAe. kleine, weisse Prismen, F. 90° ohne Zers. Liefert beim Erhitzen gegen 200° wohl ebenfalls ein *Lakton*, gelbe Prismen, F. 205° unter Zers. (Gaz. chim. ital. 35. II. 86–94. 4/8. 1905. [November 1904.] Rom. Chem. Lab. della Sanità publica.) ROTH-Breslau.

Efisio Mameli und Ezio Alagna, *Einwirkung von Magnesiumpropyljodid auf Piperonal*. Dieselbe verläuft ganz analog der von Magnesiumäthyl- und -methyljodid auf Piperonal (vgl. MAMELI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 717; II. 315. 611; Gaz. chim. ital. 34. I. 358; II. 170. 409; C. 1904. II. 214. 648. 982. 1567; 1905. I. 519. 600) und führt zum *Propylpiperonylalkohol*, aus dem noch wie in den früheren Fällen das *Piperonylbutylen* und das *Piperonylbutan* gewonnen wurden. Auch das entsprechende *Keton* wurde durch Oxydation des A. erhalten.

Experimenteller Teil. *Propylpiperonylalkohol* (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-butan-1'-ol),  $CH_2O_2C_6H_3CHOHCH_2CH_2CH_3$ . B. Auf die absolut äth. Lsg. von 1 Mol. Magnesiumpropyljodid läfst man  $\frac{1}{2}$  Mol. Piperonal in äth. Lsg. tropfen, zers. mit Eis und verd.  $H_2SO_4$ , wäscht rasch mit Natriumcarbonat, trocknet über Chlorcalcium und destilliert langsam. Gelber, öligcr Rückstand,  $C_{11}H_{14}O_3$ , Kp<sub>20</sub>. 170–173°; oxydiert sich leicht zum entsprechenden Keton und gibt bereits bei der Dest., ferner bei Einw. von HCl unter Wasserabspaltung das Piperonylbutylen. *Acetylprod.*,  $CH_2O_2C_6H_3CH(OCOCH_3)CH_2CH_2CH_3$ . B. bei mehrstäg. Erhitzen von Propylpiperonylalkohol mit etwas überschüssigem Acetanhydrid bei Ggw. einer kleinen Menge von geschmolzenem Natriumacetat. Farbloses, klares Öl,  $C_{13}H_{16}O_4$ , Kp<sub>26</sub>. 197–198°, unl. in W., l. in A.; entfärbt nicht Bromwasser. Wird beim Kochen mit alkoh. KOH gespalten in *Essigsäure*, *Wasser* und *Piperonylbutylen*. Dieser KW-stoff (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1'-buten),  $CH_2O_2C_6H_3CH:CHCH_2CH_3$ , entsteht aus dem Propylpiperonylalkohol bei der Dest. auch unter vermindertem Druck. Farbloses Öl von Saffrolgeruch und neutraler Rk., am Licht sich etwas gelb färbend, Kp. 258–259°, Kp<sub>25</sub>. 164–166°, l. in A., Ä., Bzl., mit Wasserdampf flüchtig, mit W. nicht mischbar. D<sup>15</sup>. 1,0964. Mol.-Gew. in Bzl. gef. kryoskopisch 150,19 und 159,06, ber. 174. Reduziert rasch Kaliumpermanganat und absorbiert Brom, sowie HBr. *Pikrat*,  $C_{11}H_{11}O_2C_6H_3O_7N_3$ . B. beim Verdampfen der alkoh. Lsgg. der Komponenten. Grofse, rote Prismen (aus A.), F. 67°, im Vakuum sich zu einer höher schm. gelben *Verb.* zers. — *Piperonylbutan* (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-butan),  $CH_2O_2C_6H_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ . B. Zu dem in absol. A. suspendierten Piperonylbutylen fügt man allmählich kleine Stückchen Na, erhitzt, behandelt mit W., dann mit Ä. und destilliert. Farbloses Öl von angenehmem Geruch, Kp. 246 bis 250°. — *Piperonyldibrombutan* (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1,2-dibrombutan),  $CH_2O_2C_6H_3CHBrCHBrCH_2CH_3$ . B. aus dem Piperonylbutylen in äth. oder Chlf.-Lsg.



durch die ber. Menge Brom unter Kühlung. Dunkles Öl, bei der Dest. auch unter vermindertem Druck sich zers. und bei längerem Stehen in eine kristallinische M. sich verwandelnd. — *Piperonylpropylketon* (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-butan-1'-on),  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Zum BECKMANNschen Chromsäuregemisch fügt man vorsichtig den Propylpiperonylalkohol, erwärmt einige Minuten auf 60° und destilliert mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. Aus A. und Pae. weiße M., F. 47°, sl. in Ä., Bzl. und A., wl. in Lg. und in Essigsäure. *Oxim*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ . B. bei einstdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Piperonylpropylketon, Hydroxylaminchlorhydrat und KOH in wss. alkoh. konz. Lsg. Aus A. Kristalle, F. 75°, swl. in W., mehr l. in Ä., Bzl. und A. *Semicarbazon*,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{N}_2\text{HCONH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. beim Mischen äquimolekularer Mengen von Piperonylpropylketon, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in wss. alkoh. Lsg. Aus W. + A. (gleichen Teilen) kleine Nadeln, F. 193—194°. — Ein *Phenylhydrazon* liefs sich nicht gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 170—80. 6/8. [Juni.] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

Ernesto Pannain, *Elektrolyse der Imide*. Die Wrkg. des elektrischen Stromes auf Imide unter den unten angegebenen Bedingungen verläuft wohl folgendermaßen: Das Imid,  $\text{R}(\text{CO})_2\text{NH}$ , wird zunächst in die entsprechende Aminosäure,  $\text{R}(\text{COOH})(\text{CONH}_2)$ , und diese dann in das Monoammoniumsalz der zweibasischen S.,  $\text{R}(\text{COOH})(\text{COONH}_4)$ , verwandelt, welch letzteres durch den elektrischen Strom in *Ammoniak* am — Pol und *Säure* am + Pol gespalten wird. Wie die Imide, werden auch die Amide und Nitrile in alkal. Medium durch den elektrischen Strom hydrolysiert.

Experimenteller Teil. *Phtalimid*. Das aus reinstem Phtalimid durch KOH bereitete K-Salz wurde, in W. suspendiert, tropfenweise mit KOH bis zur völligen Lsg. des Phtalimidats versetzt, so daß die Lsgg. in 100 ccm 10—20 g Salz und 1—2 ccm 20%ig. KOH enthielten. In einem H-Rohr wurde dann mit Pt-Elektroden mit großer Oberfläche am + Pol, einer kleinen am — Pol, mit einem Strom von 12 Volt und 0,15—0,20 Amp. mit einer Anodendichte von 7—8 Amp. pro qdm elektrolysiert. Die zuerst alkal. Lsg. wird an der Anode allmählich immer saurer unter Braunfärbung, und an der Kathode tritt  $\text{NH}_3$  auf. Nach Aufhören der  $\text{NH}_3$ -Entw. nimmt auch die kathodische Fl. saure Rk. an. Die an der Anode abgeschiedene Substanz erwies sich als das K-Salz der *Phtalsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{K}$ . Beim Ansäuern liefert der Elektrolyt Phtalsäure, beim Einengen im Vakuum das Monokaliumphtalat. — *Succinimid*. 20 g Succinimid in 100 ccm W. wurden mit KOH bis zur alkal. Rk. versetzt und unter denselben Bedingungen wie das Phtalimidkaliumsalz elektrolysiert. Nach mehreren Stunden zeigt der Elektrolyt an der Anode saure Rk., und tritt an der Kathode  $\text{NH}_3$  auf; aber erst nach 30 Stunden begann sich an der Anode *Bernsteinsäure* abzuschcheiden, deren Menge beim Ansäuern des Elektrolyts vermehrt wurde. (Gaz. chim. ital. 35. II. 94—100. 4/8. 1905. [Aug. 1904.] Rom. Chem. Lab. della Sanità publica.)

ROTH-Breslau.

Frank Rabak, *Über das Harzöl von Pinus longifolia*. Zu seiner Unters. standen dem Vf. ca. 2 Pfund Harzöl von *Pinus longifolia* zur Verfügung, einer Spezies, die im unteren Himalaya einheimisch ist und gegenwärtig allein in diesem Distrikt auf Harz angeschlagen wird. Das *Harzöl* war weiß und undurchsichtig, sehr zähe und zeigte körnige Struktur, die offenbar von der teilweisen Kristallisation der Harzsäure herrührte. Sein Geruch war besonders angenehm und erinnerte etwas an Limonen. D. 0,990,  $[\alpha]_D = -7^\circ 42'$ , SZ. 129, EZ. 11, VZ. 140. Bei der Wasserdampfdest. des Harzöles wurden 18,5% flüchtiges Öl erhalten, das den charakteristischen Pinengeruch neben schwächerem Limonengeruch besaß. D. 0,866,  $[\alpha]_D = +2^\circ 48'$ . Bei der Dest. wurden 4 Fraktionen erhalten: I. 56%, Kp. 165



bis  $170^{\circ}$ ,  $\alpha_D = -2^{\circ}$ . II.  $20\%$ , Kp.  $170-175^{\circ}$ ,  $\alpha_D = +2^{\circ} 48'$ . III.  $9\%$ , Kp.  $175$  bis  $180^{\circ}$ ,  $\alpha_D = +6^{\circ} 50'$ . IV.  $15\%$ , Kp.  $180^{\circ}$  und höher,  $\alpha_D = +18^{\circ} 12'$ . Als Bestandteile des flüchtigen Öles vermutet Vf. *Linkspinen* und in geringeren Mengen *Rechtslimonen*. Die Ggw. von Pinen in der Fraktion I wurde weiterhin angezeigt durch die blaue Färbung bei Zusatz von Amylnitrit und HCl, ein kristallines Nitrosochlorid aber wurde nicht gebildet. Auch die B. eines HCl- oder Br<sub>2</sub>-Additionsprod. gelang nicht. Bei der Dest. des Harzöles blieb ein weißliches, sehr bröckeliges *Harz* zurück,  $\alpha_D$  im 100 mm-Rohr mit  $10\%$ ig. Lsg.  $= -1^{\circ} 10'$ , SZ. 142, EZ. 13, VZ. 155, das, in Eg. gel., nach 24 Stunden Kristalle von Harzsäure, F. 138 bis  $140^{\circ}$ , abschied. (Pharmaceut. Review 23. 229—32. Juli. Lab. of EDW. KREMERS.)

LEIMBACH.

W. Schaposchnikow u. F. Golew, *Über das  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 556—59. 14/8. — C. 1905. II. 330.) LUTZ.

W. Schaposchnikow und V. Svientoslavski, *Über die Kupferverbindung des Paranitranilinrots*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 559—67. 14/8. — C. 1905. I. 97.) LUTZ.

O. A. Oesterle, *Über die Chrysophansäure*. Für die *Chrysophansäure*, welche als Dioxymethylantrachinon aufzufassen ist, finden sich in der Literatur Schmelzpunktangaben, welche zwischen  $154$  u.  $192^{\circ}$  schwanken. Nach der Annahme von HESSE (LIEBIGS Ann. 309. 36; C. 99. II. 998) ist dies auf einen wechselnden Gehalt der Chrysophansäuren verschiedener Herkunft an Chrysophansäuremethyläther zurückzuführen. Vf. stellte zunächst methoxylfreie Chrysophansäure nach folgendem Verf. her: Chrysophansäure, welche aus Chrysarobin durch Oxydation in alkal. Lsg. dargestellt war und den F.  $175^{\circ}$  besaß, wurde in Bzl. gelöst und mit 2 Tln. Aluminiumchlorid 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; das Bzl. wird darauf abgezogen, der Rückstand mit verd. HCl versetzt, filtriert, mit verd. NaOH extrahiert und die alkal. Lsg. mit HCl gefällt. Der getrocknete Nd. wird in Bzl. gel., aus der Lsg. wird durch PAe. ein roter Nd. gefällt, nach dessen Entfernung aus der Fl. Chrysophansäure vom F.  $193^{\circ}$  gewonnen wird. Zur weiteren Reinigung wird sie in das Acetat verwandelt und aus diesem durch h. NaOH regeneriert. Sie kristallisiert aus Bzl. in goldglänzenden, braungelben Blättchen vom F.  $196^{\circ}$ . Die ZEISELSche Probe auf Methoxyl fällt negativ aus. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat entstehende *Acetylchrysophansäure* kristallisiert aus Bzl. in bläugelben Blättchen, F.  $208^{\circ}$ .

Behandelt man die rohe Chrysophansäure in alkal. Lsg. mit überschüssigem Dimethylsulfat, so scheidet sich ein Gemisch von unveränderter Säure, dem Monomethyläther, Dimethyläther u. einer Substanz ab, in welcher vielleicht ein Trimethoxymethylantrachinon vorliegt. Den *Chrysophansäuremonomethyläther*,  $C_{18}H_{18}O_4$ , gewinnt man aus dem Gemisch durch Extraktion mit sd. NaOH, aus welcher der Äther beim Erkalten auskristallisiert. Hellorangefarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure und aus A.), F.  $204^{\circ}$ ; in konz.  $H_2SO_4$  gelbrot l. Durch Essigsäureanhydrid + Na-Acetat wird dieser Äther acetyliert zu *Acetylmonomethylchrysophansäure* (citronengelbe Nadeln, F.  $204-205^{\circ}$ ). — Wird der in NaOH unlösliche Rückstand des Methylierungsproduktes in Essigsäure gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, mit Tierkohle gekocht und filtriert, so kristallisieren zwei Verbindungen aus, welche durch wiederholte Behandlung mit einem Gemisch aus 70 Teilen Alkohol und 30 Teilen Wasser getrennt werden können. Die in diesem Gemisch gel. bleibende Substanz ist *Chrysophansäuredimethyläther*,  $C_{17}H_{14}O_4$ , gelborangefarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol), F.  $195^{\circ}$ , leicht l. in Eg., A., Aceton, Bzl., sowie in einer wss. Lsg. von Pyridin, swl. in h. W., Ä., PAe.; durch



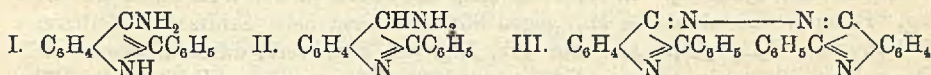
$\text{AlCl}_3$  kann der  $\ddot{\text{A}}$ . zu Chrysophansäure verseift werden. — Die aus dem Gemisch von 70 Tln. A. u. 30 Tln. W. kristallisierende u. so von Chrysophansäuredimethyläther trennbare Substanz bildet gelbe, haarfeine, biegsame Nadeln vom F.  $224^\circ$ , sie ist der Methoxylbest. nach vielleicht der Trimethyläther eines Trioxymethylanthrachinons. In der rohen Chrysophansäure hätte man dann eine Beimengung des Mono- oder Dimethyläthers dieses Trioxymethylanthrachinons anzunehmen. (Arch. der Pharm. 243. 434—42. 19/8. [8/7.] Straßburg i/E. Pharmazeut. Inst.) PRAGER.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (14. Mitteilung.)* (Fortsetzung von C. 1905. I. 449.) 1. *Sphaerophorus fragilis* enthält, wie schon früher (LIEBIGs Ann. 300. 340) mitgeteilt wurde, *Sphärophorin*, *Sphärophorsäure* u. *Fragilin*. Reines *Sphaerophorin* hat den F.  $136\text{—}137^\circ$  u. die Zus.  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$  oder  $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4)_n$ . Reduziert in Sodalsg. k.  $\text{KMnO}_4$ . *Sphärophorsäure* bildet rhombische Platten, F.  $206\text{—}207^\circ$  unter Zers., wl. in k. A. und Eg. In KOH farblos l.; die Lsg. wird in 24 Stdn. violett, die Lsg. in  $\text{NH}_3$  wird himbeerrot. Mit Barytwasser entstehen mkr. Nadelbüschel. *Fragilin* bildet gelbe, rechteckige Täfelchen aus Eg., ll. in h. Bzl., wl. in k. A. — 2. *Biatora mollis* enthält die früher als *Diffusin* (LIEBIGs Ann. 306. 312; 327. 321; C. 99. II. 56; 1903. II. 508) beschriebene, richtiger als *Diffusinsäure* bezeichnete Verb. Vierseitige, rhombische Prismen aus A., die an der Luft matt werden, F.  $135^\circ$ , zll. in  $\ddot{\text{A}}$ . und A., wl. in k. Bzl., l. in Sodalsg. Na-Salz. Farblose Blättchen, wl. in k. W. Ba-Salz. Mkr. Prismen, unl. in h. W. — 3. *Biatora lucida* enthält *Rhizocarpsäure*, nicht *Usninsäure*, wie KNOP (LIEBIGs Ann. 49. 122) angibt. — 4. *Gyrophora polyrhiza* enthält *Umbilikarsäure* und *Lekanorsäure*. Letztere bewirkt die charakteristische blutrote Farbrk. der Flechte mit Chlorkalklsg. — 5. *Lepraria latebrarum* enthält nicht, wie HESSE angibt, *Usninsäure* oder *Talebrarsäure*. Auch *Oxyroccellsäure* fand Vf. nicht, wohl aber *Roccellsäure*. Vf. vermutet, daß die von HESSE gefundene Oxyroccellsäure aus der Roccellsäure beim Umkristallisieren aus sd. Eg. entstanden ist. — 6. *Rhizoplaca opaca* enthält neben *Usninsäure* u. *Placodiolin* (richtiger *Placodiolsäure*) eine neue S., die Vf. als *Rhizoplacsäure* bezeichnet,  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_8$ . Anscheinend tetragonale Platten aus A., F.  $94\text{—}95^\circ$ , ll. in h. A.,  $\ddot{\text{A}}$ , Chlf., Bzl. und Eg., l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit citronengelber Farbe. — 7. *Usnea microcarpa* lieferte *d-Usninsäure* und *Usnarsäure*. Letztere gibt u. Mk. mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. kugelige Büschel sehr feiner Nadeln eines Na-Salzes. — 8. *Parmelia conspersa* enthält *Salazinsäure*, die von HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 68. 40) fälschlich als eine neue S., *Conspersasäure*, angesprochen wurde. — 9. *Gasparrinia sympagea* verdankt ihre gelbe Färbung einem Gehalt an *Parietin*. — 10. *Theloschistes flavicans* enthält ebenfalls *Parietin*, daneben aber noch einen farblosen Körper vom F.  $240\text{—}245^\circ$ , der aber nicht analysiert wurde. — 11. *Ochrolechia androgyna* enthält *Gyrophorsäure*, *Calyciarin* und einen noch nicht identifizierten Körper. — 12. *Cladonia incrassata* ergab *l-Usninsäure* u. eine nicht näher untersuchte Verb. — 13. *Ramalina farinacea* lieferte *d-Usninsäure* u. *Ramalinsäure*. Letztere hat nicht, wie HESSE angibt, den F.  $240\text{—}245^\circ$ , sondern verkohlt bei  $230\text{—}235^\circ$ , ohne zu schm. — 14. *Physcia endococcina* ergab *Atranorsäure*, *Zeorin*, *Rhodophysein* u. *Endococcin*. Letztere beiden lassen sich dadurch trennen, daß *Rhodophysein* aus  $\ddot{\text{A}}$ . in Sodalsg. übergeht und mit HCl wieder gefällt wird. Dasselbe bildet kleine, spindelförmige Blättchen aus Eg. oder Chlf. von intensiv roter Farbe. Verkohlt bei ca.  $260^\circ$ , ohne zu schm. In Soda und Alkalien purpurviolett l., in Bicarbonat unl. Die purpurne Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird allmählich schön grün. Bildet unl. violette Ba- und Ca-Salze. *Endococcin* bildet gelbe oder gelbgrünliche Prismen aus  $\ddot{\text{A}}$ , wl. in  $\ddot{\text{A}}$ . und A., unl. in Sodalsg., in KOH purpurn l. Gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dieselbe Farbrk. wie *Rhodophysein*.



*Parietin* wurde nicht gefunden. (LIEBIGS Ann. 340. 276—309. 23/6. [10/4.] Münster i. W. Botan. Inst.) POSNER.

V. Castellana und A. d'Angelo, *Über einige Diazoindole*. (Vgl. ANGELI und D'ANGELO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 258; C. 1904. I. 1356). Der Äthyläther des  $\beta$ -Nitrosophenylindols liefert mit Zink und Essigsäure *Aminophenylindol*, das mit salpetriger S. *Diazophenylindol* bildet. Dagegen gibt der Äthyläther des  $\beta$ -Nitrophenylindols — u. ebenso der des  $\beta$ -Nitromethylindols — das *N-Äthylaminophenylindol*, u. mit  $\text{HNO}_2$  keine Diazoverbb., weil sie an dem die  $\text{NH}_2$ -Gruppe tragenden C keinen H, bzw. am N keinen beweglichen Wasserstoff enthalten. Man wird daher auch annehmen müssen, daß im Falle der B. von Diazoverbb. das Aminophenylindol (Formel I.) nach der tautomeren Formel II reagiert. Die neuen



Diazoverbb. sind auffallend beständige Körper, höchstwahrscheinlich wohl deshalb, weil die Diazogruppe sich zwischen zwei Substituenten in o-Stellung befindet. So widersteht z. B. das Diazophenylindol der Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und von Oxydationsmitteln, bildet mit Pikrinsäure,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , Chromsäure die entsprechenden Salze, aus denen durch Alkali die Base wieder unverändert abgeschieden wird, u. gibt bei längerem Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das *Azophenylindol* (Formel III.) Reduktionsmittel verwandeln die Diazoverb. sofort in *Phenylindol*. Das Diazomethylindol bildet ebenfalls mit Pikrinsäure oder  $\text{HCl}$ -Gas Salze und bleibt z. B. beim Kochen mit verd.  $\text{HCl}$  am Rückfluschkühler unverändert. Mit äth. Jodlsg. liefert es ein *Additionsprod.* Im Licht werden beide Diazoverbb. unter Braunfärbung zers. (vergl. auch S. 129). Während der Äthyläther des Nitrosophenylindols die Äthylgruppe am Sauerstoff gebunden enthält, folgt aus dem Verhalten des Äthyläthers des Nitrophenylindols bei der Reduktion, daß die Äthylgruppe an den N des Indolrings gebunden ist.

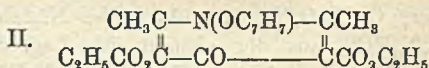
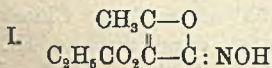
Experimenteller Teil.  $\beta$ -Aminophenylindol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . B. Zur essigsäuren Lsg. des Phenylindols fügt man die berechnete Menge  $\text{KNO}_3$ , darauf nach beendeter Rk. überschüssiges Zinkpulver, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Grünfärbung und gießt die vom überschüssigen Zink befreite Lsg. in W. Aus Bzl. kleine braune Nadeln, F.  $180^\circ$  unter Zers. — Äthyläther des  $\beta$ -Nitrophenylindols,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von 1 Atom Na, 1 Mol. Nitrosophenylindol und 1 Mol. überschüssigem Jodäthyl bis zur neutralen Rk. Aus PAe. rote Nadelchen, F.  $91^\circ$ . Liefert in alkoh. Lsg. mit überschüssigem Zinkpulver auf allmählichen Zusatz der ber. Menge Essigsäure, verd. mit etwas A., unter Kühlung mit W. das Aminophenylindol. Der analog erhaltene Äthyläther des  $\beta$ -Nitrophenylindols gibt bei der Reduktion das *N-Äthylaminophenylindol*, identifiziert durch sein Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , aus A. dunkelgrüne Nadelchen, F.  $173^\circ$ . — Diazophenylindol,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3$ . B. Man erhitzt die in der Kälte mit einer konz. wss. Lsg. der ber. Menge  $\text{NaNO}_2$  versetzte Eg.-Lsg. des Aminophenylindols auf dem Wasserbade und behandelt dann mit überschüssiger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Aus PAe. stark gelbe Prismen von charakteristischem Geruch, F.  $115^\circ$ , leicht veränderlich am Licht. Pikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$ , aus A. gelbe Nadelchen, F.  $155^\circ$  unter Zers. Chlorhydrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{HCl}$ , aus der absolut äth. Lsg. des Diazoindols durch trocknes  $\text{HCl}$ -Gas. Gelbe Nadeln, F.  $173^\circ$ . Nitrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{HNO}_3$ . B. Beim Erhitzen von 1 g Diazophenylindol mit 20 cem  $\text{HNO}_3$  bis zum Kochen auf Zusatz von W. Gelbe M., bei  $164$  bis  $165^\circ$  sich zers. Chromat,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{CrO}_3$ . Beim Kochen von Diazophenylindol in Eg. mit der gleichen Menge Chromsäure bis zur Grünfärbung auf Zusatz von W. Aus W.



große gelbe Kristalle, F. gegen 255°. Bei der Reduktion in äth. Lsg. mit Aluminiumamalgam oder in alkal. Lsg. bildet das Diazophenylindol,  $\text{NH}_2$  und *Phenylindol* u. bei längerem Kochen in 25%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben geringen Mengen einer in Bzl. l. Verb. das *Azophenylindol*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , aus Xylol gelbrote Schuppen, gegen 180° sich zers., die bei der Reduktion *Aminophenylindol* geben. — Äthyläther des  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylindols liefert beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Zinn und HCl eine Verb., die ein *Pikrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_7$ , aus A. Kristalle, F. 180—182°, aber keine Diazoverb. bildet. — *Diazomethylindol*. B. Das nach WAGNER (LIEBIGS Ann. 42. 242. 385) bereitete Aminomethylindol wurde in Eg-Lsg. in der Kälte mit konz. wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. behandelt und mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. übersättigt. Aus PAE. dunkelgelbe, im Licht sich zers. Kristalle,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3$ , F. 94°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_5$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 172°. — *Jodderivat*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{J}_2$ . B. Aus der Lsg. des Indols in absol. Ä. durch äth. Jodlsg. Braune, kristallinische M., gegen 80° sich zers., beim Erhitzen explodierend. Chlorhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Aus der äth. Lsg. der Diazoverb. durch trockenes HCl-Gas. Kristallinischer, brauner Nd., gegen 100° sich zers., beim Erhitzen im Röhrchen entflammend unter Entw. violetter Dämpfe. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 145—51. 6/8. Palermo. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Francesco Angelico, Über die Amino- und Diazopyrrole. (Vgl. S. 626). Wie das Nitrosophenylindol durch Reduktionsmittel in das Aminophenylindol übergeführt wird, lassen sich auch *Nitrosodiphenyl-* u. *Nitrosotriphenylpyrrol* in die entsprechenden Aminopyrrole verwandeln, eine weitere Bestätigung der Analogie von Phenolen und Pyrrolen in ihrem Verhalten. — Zur alkoh. Lsg. des Nitrosotriphenylpyrrols fügt man Zinkpulver u. läßt dann unter Erhitzen auf dem Wasserbade verd. Essigsäure mit A. tropfen. Man filtriert schnell, worauf sich beim Abkühlen das *Aminotriphenylpyrrol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , aus Bzl. farblose Nadeln, F. 183—184° unter Zers., abscheidet. Das analog erhaltliche *Aminodiphenylpyrrol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , bildet aus Bzl. glänzende, etwas gelbliche Schuppen, F. 187—188°. Diese Aminopyrrole liefern nun mit salpetriger S., ebenso wie die Aminoindole (vergl. ANGELI und D'ANGELO Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 258; C. 1904. I. 1356 u. vorst. Ref.) *Diazopyrrole*, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, sogar von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht angegriffen werden und in äth. Lsg. mit HCl-Gas beständige Chlorhydrate bilden. Zur Darst. der Diazoverbb. fügt man zur Lsg. der Aminopyrrole in Essigsäure die theoretische Menge Natriumnitrit, gel. in sehr wenig W., unter Eiskühlung und neutralisiert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Das *Diazotriphenylpyrrol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3$ , bildet aus wenig Bzl. oder A. glänzende, rotbraune Nadeln, F. 158—159° unter Zers.; Chlorhydrat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{HCl}$ , gelbliches Pulver, zers. sich gegen 160°. Das *Diazodiphenylpyrrol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3$ , kristallisiert aus Bzl. in starken Nadeln, F. 122—123° unter Zers.; Chlorhydrat, gelbliches Pulver, zers. sich gegen 173°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 167—70. 6/8. Palermo. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

F. Carlo Palazzo, Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester. Für die bei Einw. von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester entstehende Verb.,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{NH}_2\text{O}$ , hatte Vf. (Gaz. chim. ital. 34. I. 458; C. 1904. II. 537) die Formel I angenommen, doch hält diese einer näheren



Prüfung kaum Stand. So muß die Verb. eine Hydroxylgruppe enthalten, deren Stellung Vf. zunächst durch Einw. von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester festzustellen suchte. Diese Rk. geht sehr leicht vor sich

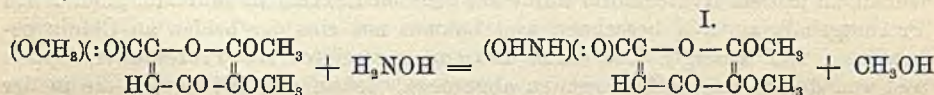


und führt, analog der Einw. von  $\text{NH}_3$  oder anderen, die  $\text{NH}_3$ -Gruppe enthaltenden Verbb., zu Pyridonverbb.

*N*-Oxybenzylutidondicarbonsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NOC}_7\text{H}_7$  (Formel II.) B. 3 g Benzylhydroxylaminchlorhydrat werden, in der notwendigen Menge W. gel., mit der berechneten Menge Natriumacetat und 5 g feingepulvertem Dimethylpyrondicarbonsäureester einige Minuten bei  $70\text{--}80^\circ$  erhitzt und das Rk-Prod. nach 12—24-stdg. Stehen abgesaugt. Aus Essigester kleine, weiße, weiche Nadeln, F.  $138^\circ$ . Wird (4 g) bei 2-stdg. Kochen mit 80 ccm verd.  $\text{HCl}$  (1:3) zur *N*-Oxylutidondicarbon-

III.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{N}(\text{OH})-\text{CCH}_3 \\ \text{COOHC}-\text{CO}-\text{COOHC} \end{array}$  säure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$  (Formel III.) verseift. Aus A. fast weiße Nadeln, F.  $245^\circ$ , wohl unter  $\text{CO}_2$ -Entw., zers. Carbonate, färbt sich als *N*-Oxypyridonderivat mit etwas  $\text{FeCl}_3$  blutrot. Der Benzyläther spaltet, in W. suspendiert, mit  $\text{KOH}$  den Benzylrest als Benzaldehyd ab und liefert mit  $\text{Zinn}$  und  $\text{HCl}$  die bereits bekannte *lutidondicarbonsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 156), F.  $267^\circ$ , die sich im Gegensatz zu der *N*-Oxylutidondicarbonsäure direkt mit Alkali titrieren läßt. Färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  nur gelb. Weitere Mitteilungen über die Konstitution der Verb.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$  werden folgen. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 156—61. 6/8. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

E. Azzarello, *Einwirkung von Hydroxylamin und von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin auf den Trimethyloxykomensäureester*. Nach V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1061) u. ODERNHEDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2087) ist Komensäure inaktiv gegen Hydroxylamin, während Äthylkomensäure und Diäthylkomensäureester damit Oxypyridinderivate liefern. Dementsprechend bildete auch die *Oxykomensäure* als nicht ätherifizierte S. (vgl. auch PERATONER u. Mitarbeiter, S. 678) mit Hydroxylamin nur ein Salz und verharzte beim Erhitzen mit einem Überschuß des Reaktivs. Ihr *Trimethylester* dagegen reagierte, aber nicht unter B. eines Pyridonderivats, sondern nach dem Schema:



unter B. einer *Hydroxamsäure*. Mit  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin (vgl. vorst. Ref.) tritt nur schwer, selbst im Einschmelzrohr bei  $150^\circ$ , Einw. ein; wahrscheinlich entsteht hierbei das *Benzylderivat* des entsprechenden *Oxypyridonderivats*, da die durch Kochen mit verd.  $\text{HCl}$  erhaltene Lsg. neutralisiert mit  $\text{FeCl}_3$  eine braunrote Färbung gibt. Bei längerem Erhitzen auf  $180\text{--}190^\circ$  tritt fast vollständige Verharzung ein.

Experimenteller Teil. Das durch Mischen k. Lsgg. von Oxykomensäure (1 Mol.), Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Natriumcarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in sehr wenig W. gewonnene *Hydroxylaminsalz* der *Oxykomensäure*, aus W. schwach gelbliche Kristalle, gegen  $200^\circ$  verkohlend, reduziert FEHLINGSche Lsg. u. liefert z. B. bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen in alkoh. Lsg. mit Piperonal das *Piperonaloxim*, F.  $110^\circ$  (vgl. ANGELI u. RIMINI, Gaz. chim. ital. **26**. 11). Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylamin in wss. Lsg. tritt Zers. und Verharzung ein. — *2,3-Dimethoxyppyron-6-carbonhydroxamsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}$  (Formel I.). B. bei etwa 2-stünd. Erhitzen der alkoh. Lsg. von Trimethyloxykomensäureester (1 Mol.), Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Natriumäthylat (1 Mol.) am Rückflusskühler. Aus Essigester weiße Nadelchen von saurer Rk., F.  $178\text{--}179^\circ$  unter Zers., l. in W., A. und Aceton, wl. in Essigester, fast unl. in  $\text{Chlf.}$ , Ä. u. Lg. Reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine rote Färbung, mit Kupferacetat einen grünen Nd., im Überschuß des Reaktivs mit grüner Farbe l. u. nach genauem Neutralisieren auch mit  $\text{AgNO}_3$  einen weißen, bei schnellem Erhitzen



unter Entflammen sich zers. und mit Bleinitrat und Quecksilberchlorid gelbliche Ndd. Ba-Salz,  $(C_8H_8O_8N)_2Ba \cdot 2H_2O$ . B. aus der etwas konz. wss. Lsg. der Säure durch genaues Neutralisieren mit  $Ba(OH)_2$ . Aus W. sehr kleine, weiße Nadeln, beim Erhitzen auf dem Platinblech unter geringen Explosionen anschwellend und bei 110—120° sich verändernd. Bei etwa 2-stünd. Kochen von 0,5 g der S. mit 15 ccm 20%ig.  $H_2SO_4$  zerfällt sie in *Hydroxylamin* u. *Dimethoxypyroncarbonsäure*,  $COOHC_5HO_2(OCH_3)_2$ , von PERATONER und CASTELLANA (vgl. S. 679), F. 242°, woraus sich die angenommene Konstitution ergibt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 162—67. 6/8. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

E. Baroni, *Über das Strychninkakodylat und hypodermische Injektionen von Strychninkakodylat und Natriumglycerophosphat*. Zur Darst. von Strychninkakodylat bereitet Vf. aus Kakodylsäure durch n. NaOH das entsprechende Na-Salz  $(CH_3)_2 \cdot AsOONa$  und setzt dasselbe in W. oder Glycerinlg. mit Strychninnitrat zu Strychninkakodylat um. Bezüglich der Darst. sterilisierter hypodermischer Injektionslgg. von Strychninkakodylat mit Natriumglycerophosphat sei auf das Original verwiesen. (Giorn. Farm. Chim. 54. 337—40. 15/8.) ROTH-Breslau.

William Garsed, *Über saures Chininhydrochlorid*. Vf. zeigt 1., daß das saure Chininhydrochlorid des Handels praktisch ein wasserfreies Salz ist und die drei Moleküle W. nicht enthält, die nach der Formel der Britischen Pharmakopöe,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl, 3H_2O$ , zu erwarten sind, und zeigt 2., daß die von der B. P. verlangten Beweise für die Ggw. von neutralem Hydrochlorid genauer angegeben sein müssen, mit Maximal- und Minimalwerten und mit besonderen Vorschriften über den anzuwendenden Indikator.

Vf. hat den Gesamtgehalt an HCl in dem wasserfreien Salz durch Titration in alkoh. Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Soda und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Der Gehalt an saurem Hydrochlorid wurde aus dem mit Lakmus als Indikator gefundenen Prozentgehalt an HCl berechnet, weil Lakmus nur eins der beiden an Chinin gebundenen HCl anzeigt. Die durch Lakmus angezeigten HCl-Prozente verdoppelt und von den Gesamt-HCl-Prozenten abgezogen, liefern die HCl-Menge, die in der Form des neutralen Hydrochlorids vorhanden ist. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 138—39. 27/9.) LEIMBACH.

W. Schaposchnikow, *Bemerkung über das Dihydrophenazin*. Vf. wendet sich gegen die von TICHWINSKI u. WOLOCHOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 3; C. 1905. I. 1263) angenommene unsymmetrische Struktur des Phenazins und weist darauf hin, daß er bereits früher erörtert habe, weshalb die von den beiden Autoren benutzten Methoden der Beweisführung ungenügend sind. Ergänzend fügt er in Bezug auf die Arbeit von TICHWINSKI u. WOLOCHOWITSCH hinzu, daß zwischen den Eigenschaften der Induline und Safranine einerseits und denen des Phenazins andererseits kaum Analogien existieren, daß die bisher bekannten Eigenschaften des Phenazins nicht für die chinoide Struktur sprechen, und daß die Arbeiten von WOHL u. AUE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2442; C. 1901. II. 537) u. WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4135. 4139; C. 1904. I. 185) direkt auf die symmetrische Formel weisen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 567—68. 14/8. Kiew. Polytechn. Institut.) LUTZ.

## Physiologische Chemie.

Emil Abderhalden und Yutaka Teruuchi, *Die Zusammensetzung von aus Kiefern Samen dargestelltem Eiweiß*. Eiweiß aus Kiefern Samen (*Picea excelsa*), das



diesem mit sehr verd. Alkali entzogen wird, enthält folgende Bausteine: Glykokoll (0,6%), Alanin (1,8%), Aminovaleriansäure,  $\alpha$ -Prolin (2,8%), Leucin (6,5%), Glutaminsäure (7,8%), Asparaginsäure (1,8%), Phenylalanin (1,2%), Serin (0,08%), Tyrosin (1,7%) und Tryptophan. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 473—78. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)  
ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden und J. B. Herrick, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Conglutins aus Samen von Lupinus*. Aus nach RITTHAUSEN aus Lupinensamen dargestelltem, sorgfältig gereinigtem Eiweiß (Conglutin genannt) konnten nach der Hydrolyse mit konz. Salzsäure und unter Verwendung der Estermethode folgende Aminosäuren gewonnen werden. Glykokoll (0,8%), Alanin (2,5%), Aminovaleriansäure (1,1%), Leucin (6,75%), Prolin (2,6%), Phenylalanin 3,1%, Glutaminsäure (9,0%) u. Asparaginsäure (3,0%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 479—85. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)  
ABDERHALDEN.

Frederick L. Dunlap u. William Seymour, *Das hydrolytische Enzym Lipase*. Es wird allgemein angenommen, daß bei der Keimung ölhaltiger Samen ein lipolytisches Enzym gebildet wird, welches das vorhandene Öl spaltet und so diesen Reservennährstoff für die Ausnutzung durch den wachsenden Embryo vorbereitet. Es liegt zu wenig experimentelles Material vor, um diese Annahme als ein für alle ölhaltigen Samen gültiges Prinzip zu rechtfertigen. Zur Stütze dieser Annahme können nur die Resultate herangezogen werden, die SIGMUND (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 100. 328) bei Raps, Mohn und Hanf erhalten hat. Beim Ricinussamen haben CONNSTEIN, HOYER und WARTENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3988; C. 1903. I. 100) festgestellt, daß der gekeimte Samen nicht stärker aktiv ist, als der Preßkuchen. Bei Verss. mit gekeimtem Kürbissamen erhielt LUMIA (Staz. sperim. agrar. ital. 31. 397; C. 98. II. 1028) vollkommen negative Resultate.

Vff. haben das *Fettspaltungsvermögen von Leinsamen, Erdnüssen, süßen Mandeln und Crotonsamen* untersucht, und zwar Leinsamen und Erdnüsse auch in gekeimtem Zustande. Die Preßkuchen dieser Samen besitzen kein oder nur ein sehr geringes Fettspaltungsvermögen. Das Zymogen derselben kann nicht durch die bei Ricinussamen, Schöllkrautsamen u. Leinkrautsamen wirksamen Mittel in ein aktives Enzym umgewandelt werden. Es folgt daraus, daß das Zymogen der untersuchten Samen sich von dem der genannten drei unterscheidet. Bei gekeimtem Flachs u. gekeimten Erdnüssen wurden Resultate erhalten, welche die B. von Lipase während der Keimung sicherstellen. Aus gekeimten Erdnüssen konnten sehr aktive Lipase-lysgg. dargestellt werden, was beim Ricinussamen (vergl. HOYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1436; C. 1904. I. 1375) nicht gelungen ist. Wahrscheinlich ist nicht nur das Zymogen, sondern auch die Lipase des Ricinussamens von der Lipase des gekeimten Leinsamens und gekeimter Erdnüsse verschieden. Die sowohl aus Leinsamen wie aus Erdnüssen erhaltenen aktiven Lygg. geben mit Alkohol Ndd. Bei den Erdnüssen wird die Lipase gefällt, da der erhaltene Nd. deutliches Spaltungsvermögen besitzt, bei den Lipase-lysgg. aus Leinsamen dagegen ist der durch A. hervorgerufene Nd. inaktiv. Die Lipase der Erdnüsse ist deshalb augenscheinlich von der Lipase des Leinsamens verschieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 935—46. Aug. [5/6.] Univ. of Michigan.)  
ALEXANDER.

J. F. Hoffmann und P. Spiegelberg, *Über die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Bestandteile der Kleie*. Die stärkste Zers. des  $H_2O_2$  bewirkt unter den Teilen des Getreidekornes die Kleie. Die GröÙe der O-Entw. aus  $H_2O_2$  nimmt etwa in folgender Reihe zu: Stärke, Treber, Mehl, ganze Körner, Malzkeimlinge, Getreideschrot, Kleie. Die feine Kleie entwickelt mehr Gas, als die grobe. Die Gasentw.



verstärkt sich mit der Vergrößerung der  $H_2O_2$ -Konzentration u. mit der Temperatur; bei 30—35° liegt ihr Maximum. Kältemischungen setzen sie herab. Das Filtrat reduziert FEHLINGSche Lsg. und verzuckert Stärke. In den wirksamen, mittels Glycerin u. Thymol haltbar gemachten Auszügen befand sich also Diastase. Da diese mit  $H_2O_2$  behandelten Auszüge mit der Zeit schwarz wurden, so studierten Vff. diese Erscheinung. Sie beruht anscheinend auf einer Zers. der aus der Kleie gel. Bestandteile, indem ein mit  $H_2O_2$  reagierbarer Stoff und ein schwarzer, nicht mehr reagierbarer Körper entsteht. Die Unters. wird fortgesetzt.

Das Filtrat des Auszuges, mit S. versetzt, spaltet  $H_2O_2$  nicht mehr; Spuren von Alkali scheinen dagegen die Wrkg. zu verstärken. Chloroformdämpfe im zugeschmolzenen Doppelgefäß erzeugen nach kurzer Zeit Trübung und heben die Wrkg. auf  $H_2O_2$  auf. Wie HCl wirkt NaCl. Amide (Asparagin 0,02 g auf 200 ccm Filtrat), neutrale Salze der  $P_2O_5$  und des Al erhöhen die  $H_2O_2$ -Zers., sauer reagierende, anorg. Verbb. hemmen sie. Spuren von Pepton erhöhen die Rk. um das Doppelte, Tannin zerstört sie. — Die Einw. auf  $H_2O_2$  nimmt selbst nach vielfachem Auslaugen der Kleie nur wenig ab.

Guajakharztinktur und  $H_2O_2$  färben sich mit der Lsg. prachtvoll blau und bei Ggw. von Tetramethylparaphenylendiamin violett. Eine Lsg. von Ammoniummolybdat ruft eine goldgelbe Färbung hervor, und aus der Lsg. setzen sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab. Vff. versuchten, die wirksamen Bestandteile des Filtrats der Auszüge herauszufällen. Das beste Ergebnis lieferte hierbei Aceton. Der weiße Nd. schwärzt sich an der Luft schnell und scheint bei monatelangem Liegen an Zersetzungsfähigkeit abzunehmen. Der Acetonnd. löst sich in W. auf, wenn er noch nicht filtriert war oder nicht längere Zeit am Boden des Gefäßes gelegen hatte. Die von der Acetonfällung abfiltrierte, schwarze Fl. hat ihre Wrkg. auf  $H_2O_2$  eingebüßt. — Die alkoh. Fällung besitzt keine Einw. auf  $H_2O_2$ . Wird die Acetonfällung in W. gel. und mit A. niedergeschlagen, so gewinnt man glänzende Nadeln, die bei Verdunstung des A. ihre Form verlieren und undurchsichtig werden. Die Wrkg. auf  $H_2O_2$  geht dieser Substanz nach kurzer Zeit verloren; es scheint durch die Alkoholbehandlung eine Entziehung von W. stattgefunden zu haben. Der weiße Nd. wirkt nicht verzuckernd und liefert bei der Veraschung zu  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts ein anorgan. Salz, wahrscheinlich  $K_2CO_3$ ; man hat es vielleicht bei diesem Nd. mit einem organ. Salz zu tun. (Wchschr. f. Brauerei 22. 441—43. 12/8. Mittgl. d. Vers.-Kornhauses Berlin.)

PROSKAUER.

W. F. Sutherst, *Verregnetes Heu*. Vf. untersuchte den Einfluß des Regens auf die Zus. des Heues und fand folgende Zahlen:

	Wasser	Albuminoide	Kohlehydrate	Asche	Faserstoff
Gewöhnliches Heu . .	15,65	16,52	39,14	5,43	28,91
Nach Durchnässung getrocknetes Heu . .	12,75	14,58	37,14	4,96	33,32

Die geringere Menge W. ist dadurch zu erklären, daß die hygroskopischen Gummistoffe im Heu zuerst ausgewaschen werden. Der Rückstand an stickstoffhaltigen Stoffen ist nicht sehr bedenklich, da es sich jedenfalls um die weniger nahrhaften Aminokörper handelt, welche leicht ll. sind. (Chem. News 92. 61. 11/8. Tamworth. Agricultural College.)

MEUSSER.

F. A. Norton, *Eine Studie über Hartweizen*. Vf. berichtet über Unterss. des *Hartweizens* (*Triticum durum*). Diese besonders am Mittelländischen Meer, in Südrußland u. Sibirien angebaute Weizenvarietät ist neuerdings auch in Nordamerika, und zwar vorzugsweise in regenarmen Gegenden eingeführt worden. Während



manche Hartweizensorten schwer zu mahlen sind und geringe Ausbeuten an Mehl geben, lassen sich die besten russischen Varietäten leicht mahlen und können betreffs der Mehlausbeute den besten Brotweizensorten an die Seite gestellt werden. Der Proteingehalt des Hartweizens ist bedeutend höher, als der der besten Brotweizensorten und zeigt die Tendenz, sich unter den klimatischen und Bodenverhältnissen Nordamerikas eher zu steigern, als zu vermindern. Besonders hoch ist der Gehalt an Rohrzucker und Dextrin. Infolge der Ggw. eines gelben Farbstoffs sind das Mehl und andere Prodd. stärker gefärbt, als bei Brotweizensorten, aber diese Färbung ist bei keinem der Prodd. von Nachteil. Bei Maccaroni dient diese Färbung als ein Kriterium der Qualität. Der Glutengehalt ist hoch, aber das Gluten ist infolge von Mangel an Gliadin von geringerer Qualität. Bei den besseren Hartweizensorten ist jedoch der Gliadinmangel durch den größeren Glutengehalt kompensiert. Die besseren Hartweizensorten geben sehr gutes Brot. Sie sind für die Fabrikation von Maccaroni und anderer Teigwaren anderen Weizensorten bei weiten überlegen und können für die Herst. von Frühstücksg Gebäck sehr gut verwendet werden. Hartweizen besitzt einen charakteristischen, angenehm nufsartigen Geruch. Von den untersuchten Varietäten gaben Kubanka-, Pererodka-, Beloturka-, Arnautka- und gelber Gharnoykaweizen bei weitem die besten Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 922—34. Aug. South Dakota Exp. Stat.) ALEXANDER.

P. Mazé und A. Perrier, *Bildung der Citronensäure durch Citromyces*. (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 311; C. 1904. II. 717.) Die Citronensäure muß als das Prod. des abbauenden Stoffwechsels angesehen werden. Sie bildet sich, wenn die Salze auf dem Nährboden N-Verbb., die sie assimilieren können, nicht vorfinden, dieser ihnen aber noch als KW-stoffquelle dienen kann. Die S. entsteht als Prod. von enzymatischen, in den älteren Zellen vor sich gehenden Prozessen, welche den für die jüngeren Zellen in den Kulturflüssigkeiten nicht vorhandenen N beschaffen.

Vff. verallgemeinern ihre Befunde auf die B. der Citronensäure im Pflanzenreiche, indem sie annehmen, daß der pflanzliche Organismus bei Mangel an mineralischer Nahrung, wie dies bei Citromyces der Fall ist, eine organ. S. zu bilden im Stande ist. (Ann. Inst. Pasteur 18. 553—75.) PROSKAUER.

W. D. Bigelow und H. C. Gore, *Das Reifen der Pfirsiche*. Nach Methoden die Vff. in einer früheren Abhandlung über das Reifen der Äpfel (Association for the Advancement of Science, Dez. 1903) mitgeteilt haben, ist von den Vff. auch das *Reifen der Pfirsiche* untersucht worden. Die Zeiten, die zur Probenahme gewählt wurden, entsprachen bestimmten Entwicklungsstadien der Frucht. Proben wurden entnommen: 1. nach dem Junifall (das ist die Zeit, zu der mit Wahrscheinlichkeit auf einen normalen Verlauf der Reife gerechnet werden kann), 2. sobald der Stein zu erhärten beginnt (nur schwierig mit einem Messer zerschnitten werden kann), 3. zur Zeit der Marktreife, und 4. nach völliger Reife.

Zwischen der Zeit vom Junifall bis zur Periode der Marktreife steigt das Gewicht der Pfirsiche von durchschnittlich 9,51 g auf 73,59 g pro Pfirsich. Der Prozentgehalt an Fruchtfleisch steigt von 64,55 auf 92,49, d. h. die fleischigen Anteile nehmen mehr an Gewicht zu, als der Stein. Der Prozentgehalt des Fruchtfleisches an Trockensubstanz bleibt während der ganzen Reifeperiode ziemlich konstant, Trockensubstanz und Wassergehalt nehmen also während der Reife ziemlich proportional zu. Andererseits nimmt des Wassergehalt des Steins im Verlauf der Reife immer mehr ab. Das Gleiche gilt für den Embryo. Während das Fruchtfleisch rasch an Gewicht zunimmt und vom Junifall bis zur Periode der Marktreife auf das Elffache ansteigt, ist die Gewichtszunahme des Steins nur gering. Der



Embryo verdoppelt in der Zeit zwischen Junifall und Beginn des Erhärtens des Steins sein Gewicht, bleibt aber dann ziemlich konstant. Der Gehalt des Fruchtfleisches an Mark nimmt zwischen der 2. u. 3. Reifeperiode relativ ab, steigt aber absolut auf ca. das Doppelte. Das Gewicht des reduzierenden Zuckers steigt vom Junifalle bis zur Marktreife auf nahezu das Achtfache. Noch gröfser ist die Gewichtszunahme bei Rohrzucker und SS. Die verschiedenen N-haltigen Substanzen nehmen gleichmäfsig an Gewicht zu. Eine Tendenz, dafs Proteinsubstanzen in einfachere N-haltige Verbb. zerfallen oder sich aus einfacheren Formen aufbauen, scheint nicht vorhanden zu sein. Das Verhältnis zwischen Aminokörpern und Eiweifsstoffen bleibt ziemlich konstant. In der Zeit zwischen Marktreife u. völliger Reife findet noch eine Gewichtszunahme statt, die nicht nur durch eine Erhöhung des Wassergehalts veranlafst wird. Es steigt sowohl der Gehalt an reduzierendem Zucker, wie an Rohrzucker, dagegen ist die Zunahme an Mark und an SS. nur gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 915—22. Aug. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chemistry.)  
ALEXANDER.

Oefele, *Eisengehalt des menschlichen Kotes*. Der Kot des erwachsenen Menschen enthält vermutlich weit mehr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , als durch ZWEIFEL und FRIEDRICH MÜLLER für das Meconium festgestellt ist. Daneben findet sich *Mangan*, sowie nach DEMARÇAY *Molybdän*, *Vanadium* und *Chrom*. (Pharm. Centr.-H. 46. 683—84. 29/8. Bad Neuenahr.)  
BLOCH.

A. Aggazzotti, *Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf das durch Luftverdünnung bewirkte Übelsein. Versuche an einem Orang-Utan*. (Vgl. S. 640.) Steigt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der eingeatmeten Luft auf einen gewissen Prozentgehalt, so kann, wie bei Steigerung des O-Gehaltes, das Tier eine gröfsere Verdünnung der Luft ertragen und sich dabei wohl befinden.  $\text{CO}_2$  übt daher eine günstige Wrkg. auf das durch Luftverdünnung bewirkte Übelbefinden. Je gröfser die  $\text{CO}_2$ -Menge, um so gröfser erwies sich die Widerstandsfähigkeit des Orang-Utans. Bei 5,7%  $\text{CO}_2$  oder einem Partialdruck von 18 mm Hg trat noch keine Wirkung ein, bei 8,31%  $\text{CO}_2$  zeigte das Tier auch bei 264 mm Hg kein Zeichen eines Übelbefindens, bei 12,2% trat ein solches erst bei 240 mm, bei 15,64%  $\text{CO}_2$  sogar erst bei einem Drucke von 206 mm Hg ein. Der Prozentgehalt an O blieb bei diesen mehr oder weniger  $\text{CO}_2$ -reichen Gemischen derselbe, und wird das Übelsein in verd. Luft danach nicht nur von der verminderten Tension des O bedingt, da durch Zuführung von  $\text{CO}_2$  zur eingeatmeten Luft die Partialtension ohne Nachteil noch weiter vermindert werden kann. Aber die Verdünnungen, die ein Orang-Utan beim Atmen einer  $\text{CO}_2$ -reichen Luft ertragen kann, bleiben hinter denen zurück, die ein Tier durch Anreicherung von O aushält, und die günstige Wirkung des  $\text{CO}_2$  reicht nur bis zu einer bestimmten Grenze. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 180—87. 6/8. Turin. Physiologisches Univ.-Lab.)  
ROTH-Breslau.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Micheels und P. De Heen, *Über das destillierte Wasser und die wässerigen Kulturen*. Vff. haben eine Anzahl Keimungsverss. angestellt, indem sie gut entwickelte, untereinander gleiche Körner, die 24 Stunden in destilliertem W. gelegen hatten, auf ein weitmaschiges Netz brachten, das über eine Kristallisierschale mit der Versuchsfll. gebreitet war. I. Mit zwei gewöhnlichen destillierten WW. des Handels, von denen das eine (A) aus einer verzinnten, das andere (B) aus einer unverzinnten Kupferblase stammte, wurden folgende Resultate erzielt: Zahl der



Keimungen aus 25 Körnern: A 25, B 24. Mittleres Gewicht der Keimungen: A 0,159 g, B 0,116 g. Länge der Wurzeln: A 1 cm, B fast 0,0 cm. Das Ausbleiben der Wurzeln bei B rührt, wie auch andere Forscher angenommen haben, wahrscheinlich von dem Cu-Gehalt des W. her. — II. Verss. mit W. A und B und dem Wasserleitungswasser von Lüttich (C), die alle drei in einem Pt-App. frisch destilliert worden waren, hatten folgende Ergebnisse: Mittleres Gewicht der Keimungen: A 0,202 g, B 0,159 g, C 0,186 g. Länge der Wurzeln: A 10 cm, B 2 cm, C 5 cm. Daraus geht hervor, daß das W. B trotz wiederholter Dest. in einem Pt-App. seine schädliche Wrkg. noch nicht verloren hat. Aus ihren eigenen Erfahrungen und denen anderer heraus stellen Vff. den Satz auf, „daß die destillierten WW., in wss. Kulturen verwendet, nur außerordentlich verd. Lsgg. sind, die eine günstige oder ungünstige Wrkg. ausüben je nach der Natur und der Menge der Substanzen, die sie einschließen.“

III. Die folgenden Verss. wurden angestellt, um die Wrkgg. verschiedener Metalle auf die Keimungen vergleichsweise kennen zu lernen. Durch Funken mit einem elektrischen Strom von 110 Volt zwischen entsprechenden Metallelektroden in W. wurden kolloidale Lsgg. hergestellt und nach Filtration als Nährfl. für Körner benutzt, die 24 Stunden in destilliertem W. (B) gelegen hatten. Während der Zeit vom 12/3. bis 19/4. 1905 wurden Wurzeln von folgender Länge erhalten: in Sn-Lsg. 20 cm, in Al-Lsg. 2 cm, in Zn-Lsg. 5 cm, in Cu-Lsg. 0,4 cm, in Fe-Lsg. 2,5 cm. Daraus geht hervor, daß die Unterschiede in den Verss. I entweder mit der Ggw. von Sn oder Cu zusammenhängen können. — IV. Körner, die 24 Stunden in destilliertem W. (B) gelegen hatten, wurden 15 Tage lang der Wrkg. von WW. verschiedener Herkunft ausgesetzt, die in einem Glasgefäß destilliert worden waren. Mittleres Gewicht der Keimungen in Wasserleitungswasser von Lüttich 0,1378 g, destilliertes W. 0,1372 g, kolloidale Sn-Lsg. 0,1374 g. Also verschwinden bei der Dest. aus Glasapparaten die bei der Dest. aus Metallgefäßen beobachteten Unterschiede. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 263—71. [3/6.\*] Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.)

LEIMBACH.

C. Wehmer, *Versuche über Mucorineengärung II.* (Vgl. S. 780 und 841.) Vf. veröffentlicht die bei seinen Gärverss. mit *Mucor javanicus* erhaltenen Resultate. Der *Mucor javanicus* wirkte viel energischer als der *M. racemosus*, indem er bereits weit unter seinem wesentlich höher liegenden Optimum lebhaftere Gärungserscheinungen, als dieser, erregte und in gleicher Zeit ca. das Doppelte an A. erzeugte; auch griff er die konz. Würze von 15—16° Balling leicht an und zersetzte unter günstigen Umständen die Würzebestandteile bis auf wenige %. Die Alkoholgrenze liegt bei ca. 5%, vereinzelt über 6% (für Würze unter 20°). Bei der Zuckers. entstehen außerdem geringe Mengen von nichtflüchtiger S. — Die Alkoholgärung ist auch hier nicht Folge von Luftmangel, vielmehr findet sie gerade so gut bei vollem Luftzutritt statt und liefert hier mindestens die gleichen Alkoholzahlen. Für die Alkoholbildung ist es gleich, ob der Pilz als Mycel oder Kugelhefe wächst, letztere bildet sich bei dieser Art ungleich leichter und reichlicher als bei *M. racemosus*, so daß bei andauerndem Luftabschluß die gesamte Vegetation in sprossende Kugelzellen zerfallen kann.

Der entstandene A. wird auch bei Ggw. von O<sub>2</sub> scheinbar kaum von dem Pilze angegriffen; wo in älteren Gärverss. oder Kulturen ein Zurückgehen des Alkoholgehalts beobachtet wird, ist es allem Anscheine nach auf Rechnung der Verdunstung zu setzen. Behinderung des Luftzutritts hemmt zunächst das Wachstum des Pilzes, minder die Zuckers., am wenigsten die B. des A. Von den Würzebestandteilen wurden während der Versuchsdauer nur bei reichlichem Luftzutritt mehr als 50% verbraucht und das bereits innerhalb der ersten Woche; im Laufe der beiden



nächsten Wochen stieg der Verbrauch auf 70—85%. Eine Ansammlung von 4—5% A. wirkte auf die Tätigkeit des Pilzes also nicht sonderlich störend. Bei ungenügender O-Versorgung dagegen erhob sich der Zuckerverbrauch nur in 2 Fällen auf 56—58%, und zwar erst nach 4—5 Wochen, in zwei anderen Fällen blieb er hier zwischen 38—43%. Bei ungestörter Luftzufuhr steigerte sich das Pilzgewicht auf ein Vielfaches. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 15. 8—19. 2/8. Hannover.)

PROSKAUER.

Franz Schardinger, *Bacillus macerans*, ein Aceton bildender Rottebacillus. Der Bacillus wurde zuerst als zufällige Verunreinigung in einem an 3 aufeinanderfolgenden Tagen durch je 1 Stde. lang im strömenden Dampf sterilisierten Nährgemisch, dessen Hauptbestandteil Kartoffelbrei bildete, aufgefunden; dann befand er sich in mit gerottetem Flachse vermengtem Schlamm aus Flachsröstgruben. Seine Morphologie und Biologie wird eingehend beschrieben. Der Bac. bildet auf Nährböden, die Kohlehydrate enthalten, wie Kartoffelbrei, Pflaumen, Möhren, weißen Rüben, Reis, Polenta, Rosinen, Äpfeln, Birnen, — Aceton u. A. In rein geführten Gärverss. machte sich nie ein Geruch nach Buttersäure, weder in der nativen, noch angesäuerten Kultur bemerkbar. Die Kohlehydrate sind die Quelle der Acetonbildung; ob auch andere Bestandteile der benutzten pflanzlichen Substanzen, z. B. der „Pektinkörper“ mit vergären, muß noch festgestellt werden. — Bei der Prüfung auf Gärprodd. saurer Natur ließen sich Milch- oder Bernsteinsäure nicht nachweisen, wohl aber Essig- und Ameisensäure, letztere in größerer Menge als erstere. Da der Bacillus pflanzliche Fasern „verrottet“, wurde ihm der Name Bac. macerans gegeben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 772—81. 29/7. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensm. Wien.)

PROSKAUER.

C. Maassen, Über Gallertbildungen in den Säften der Zuckerfabriken. In einem Filterpressschlamm, in dem Gummibildung stattgefunden hatte, wurde nicht der Streptococcus (Leuconostoc) mesenterioides gefunden, sondern eine sporenbildende Bakterienart aus der Gruppe der roten Kartoffelbazillen, die zuckerhaltigen Nährmedien gallertartige Konsistenz verlieh. Es handelt sich aber dabei nicht um eine einzelne Art, sondern um eine Gruppe von Mikroorganismen, die miteinander sehr nahe verwandt sind, so daß sie sich nur schwer kulturell trennen lassen. Die am häufigsten gefundene Art wurde wegen der birnförmigen, fast spindelförmigen Gestalt der Sporenmutterzellen *Semiclostridium commune* genannt. Bei der B. von Gummi aus Rohrzucker entstanden neben Monosaccharosen  $\text{CO}_2$ , A., Ameisensäure, Essigsäure und d-Milchsäure.  $\text{KNO}_3$  wird in zuckerhaltiger Nährfl. denitrifiziert. Es scheint sich hier um den Erreger zu handeln, der die Schaumgärung in  $\text{KNO}_3$ -haltigen Zuckersäften hervorzubringen pflegt. Da das *Semiclostridium* gegen konzentriertere  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. wenig empfindlich ist, so kann man eine 5—6%  $\text{CaCl}_2$  enthaltende Bouillon, in denen andere Arten nicht mehr wachsen, dazu benutzen, um diese Mikroorganismen auch aus denjenigen Substanzen, wie Milch, Fäces, Waldboden, zu gewinnen, in denen sie in nur geringer Menge vorkommen. Aus Ackererde, speziell von Rübenfeldern, genügt zu ihrer Isolierung die Anwendung von Ausgussplatten von Kartoffelagar, Fleischagar mit u. ohne Glycerin- oder Rohrzuckerzusatz bei 40—50°.

Mittels dieser Kulturverss. wurden 2 Arten, *Semiclostridium citreum* u. *flavum* aus Kuhmist und *Semiclostridium rubrum* aus Ackererde gewonnen. Die *Semiclostridium*-Gruppe enthält auch jene Mikroben, deren Sporen bei der Milchsterilisation gewöhnlich nicht abgetötet werden. Man wird nach Vf. eine Vernichtung dieser Sporen in der Praxis wohl kaum erreichen, und man muß sich daher damit begnügen, die schädliche Tätigkeit der vegetativen Formen zu beseitigen. Man erreicht dies, wenn man die noch stark sporenhaltigen Vorprodd. nicht unter 60°



abkühlen läßt. (Arb. a. d. biolog. Abteil. f. Land- u. Forstwirtsch. am Kais. Gesundheits-Amte 5. 1—30. Berlin.) PROSKAUER.

**S. v. Bazarewski**, *Über zwei neue farbstoffbildende Bakterien*. Vf. beschreibt zwei neue Farbstoffbakterien, die er *Bac. bruneus rigensis nov. spec.* u. *Micrococcus citreus rigensis* nennt; ersterer erzeugt einen braunen, letzterer einen gelben Farbstoff. Der *Bac. bruneus rig.* ist aus Erde isoliert. Der braune Farbstoff ist in W. und A. l., in Ä. unl., konz.  $\text{HNO}_3$ , 10%ig.  $\text{HCl}$  u. Kalilauge verändern ihn nicht. Zur Farbstoffbildung bedarf der *Bac. bruneus* der Ggw. von  $\text{O}_2$ . — Der *Microc. citreus rigensis* stammt aus Laboratoriumsluft. Der gelbe Farbstoff ist in W., A., Ä., Chlf. und Bzn. unl.; er wird durch sd. W. zers., aber in der Kälte nicht durch 10%ig. Alkali- oder  $\text{HCl}$ -Lsgg. verändert. 10%ig.  $\text{KHO}$  l. ihn in der Wärme auf, aus der Lsg. wird er beim Ansäuern unverändert abgeschieden. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt mit ihm eine schöne blaugrüne Lipochromrk. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 15. 1—7. 2/8. [20/4.] Riga.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**J. Sénéquier u. J. Le Baron**, *Die Sterilisatoren Ottos. Praktische Verwendung des Ozons zur Behandlung von Wasser in Luft*. Vff. setzen die Bedingungen auseinander, unter denen man mit Ozon sichere Sterilisierung des W. erhält (vgl. auch Arb. Kais. Ges.-A. 8. 228; 18. 417; C. 92. I. 860; 1902. I. 1123; Z. f. Hyg. 41. 227; 42. 293; C. 1903. I. 52. 425). Es werden dann die von ANDRÉOLI, TINDALL und SIEMENS & HALSKE angegebenen Verff. der Wassersterilisation im Großen beschrieben, ferner der „Emulseur OTTO“, bei dem W. u. Ozon in einem nach Art der BUNSENSchen Wasserstrahlpumpe eingerichteten App. innig gemischt werden. Das Ozon kommt bei den OTTOSchen Vorrichtungen unter Druck mit dem zu sterilisierenden W. zusammen, strömt nicht, wie bei den anderen Verff., dem W. entgegen, sondern nimmt den gleichen Weg, wie dieses. Schließlich sind auch Vorrichtungen konstruiert worden, welche es gestatten, die Ozonisation des W. im Hause selbst dadurch vorzunehmen, daß man den Ozonisorator mit dem Zapfhahn in Verb. setzt. Derartige App. sind schon vielfach installiert und wirken nach den Angaben der Vff. in zufriedenstellender Weise. Mittels der OTTOSchen Vorrichtungen kann man auch das Ozon zur Desodorisation der Luft in Krankenhäusern, für therapeutische Zwecke (Inhalation etc.) und für die Desinfektion von Effekten (Luftzongemisch) anwenden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 225 bis 236. 25/6.) PROSKAUER.

**A. C. Houston**, *Infektion von Schattieren in dem Wasser des Themseästuariums*. Die I. Abteilung dieses Berichtes behandelt die bakteriologische Unters. der Themse und ihres Ästuariums, namentlich mit Berücksichtigung als Trinkwasser und der Einw. der in den Strom eingeleiteten Abwässer. Aus den Schlusfolgerungen sei die Behauptung des Vfs. hervorgehoben, daß das W. eines Flusses mit Ebbe und Flut, welches in den unteren Strecken seines Ästuariums stark verunreinigt ist, nach einem Fortströmen von 25 Meilen durch Sedimentation, Verdünnung und die mutmaßliche Tätigkeit bakterientötender Agenzien so weit gereinigt werden kann, daß es in bakteriologischer Hinsicht anscheinend ebensogut oder in mancher Hinsicht sogar noch einwandfreier erscheint, als das W. einiger unserer öffentlichen Wasserwerke. Die Ablagerung enormer Mengen chemisch gefüllten Schlammes in die See braucht, wenn unter geeigneten Bedingungen ausgeführt, notwendigerweise keine Schädigung oder ernste Verunreinigung des umgebenden W. herbeizuführen.



Derartige Ablagerungen können als eine ökonomische und anscheinend nicht unbefriedigende Maßregel zur Fortschaffung dieser Stoffe betrachtet werden.

Die II. Abteilung handelt von der Impfung der Abwässer mit dem *Bac. pyocyaneus* u. der darauffolgenden Isolierung dieses Mikroben aus dem Abflusse eines kontinuierlich betriebenen biologischen Filters (Tropfkörpers), der Faulraumfl. und dem Abflusse der „contact beds“. Die Verss. zeigten, daß Faulraum, „contact beds“ und kontinuierliche Filter nicht im Stande waren, das möglicherweise gesundheitsgefährliche Element auszuschalten, welches mit dem Abflusse von Abwässern in Trinkwasser liefernde Wasserläufe verknüpft ist. Damit will Vf. keineswegs behaupten, daß diese Behandlung der Abwässer nicht im Stande sei, Abflüsse zu liefern, welche vom chemischen und praktischen Standpunkte aus zufriedenstellend sind und in Beziehung zu Strömen stehen, die kein Trinkwasser zu liefern haben.

In der III. Abteilung werden die bakteriologischen Unterss. von nicht verunreinigtem Meerwasser mitgeteilt. Zugleich wurde durch Unters. von Schaltieren festgestellt, in welcher Ausdehnung sich mit den Exkrementen ausgeschiedene Mikroorganismen in großen Mengen nicht verunreinigten Meerwassers vorfinden; als Index dafür diente der Nachweis von *Bakt. coli* und enteritidis sporogenes. Da sich in sehr geringen Mengen von Abwasser sehr zahlreiche Keime dieser beiden Mikrobenarten vorfinden, letztere sich dagegen in 100 und 10 ccm nicht verunreinigtem Seewasser nicht nachweisen ließen, so kann man mittels des vom Vf. beschriebenen Verf. eine etwaige Verunreinigung von Seewasser erkennen. Das *Bakt. coli* verliert, falls es reinem See- oder Leitungswasser zugesetzt wird, rasch seine Lebensfähigkeit und verminderte sich jedenfalls der Zahl nach stark bei den Verss. im Laboratorium. Man muß verlangen, daß in allen Fällen von Infektion, ausgenommen die in die Augen springenden, die Grade der Verunreinigung bakteriologisch bestimmt, u. daß diese Ergebnisse noch durch örtliche Beobachtungen und epidemiologische Erwägungen interpretiert werden müssen.

Die IV. Abteilung handelt vom bakteriologischen Vergleiche zwischen W. und dem Verhalten von Austern aus dem Helford-River, die auf topographische Gründe hin für einwandfrei erklärt werden würden, und zwischen W. und Austern aus dem Penryn-River, gegen die vom topographischen Standpunkte aus Bedenken erhoben werden mußten. Die Unterss. zeigen, daß Austern *Bakt. coli* u. enteritidis aus verunreinigtem W. aufzunehmen vermögen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 37. 33—45. 28/8. Kgl. Abwässerkommiss. London.)

PROSKAUER.

Carl Goldschmidt, *Über Desinfektion mit Formaldehyd*. Formaldehyd eignet sich infolge seiner geringen Eindringungskraft besonders zur Oberflächendesinfektion. Von dazu dienenden Apparaten werden erwähnt der Autoklav von TRILLAT, die TOLLENSsche u. die BARTELSsche Lampe, der FLÜGGESche u. der EHRENBURGsche App. Desinfektionsmittel mit Formaldehyd als wirksamem Prinzip sind *Glykoformal* (30% Formaldehyd, 10% Glycerin, 60% W.; die Verdampfung erfolgt im App. von LINGNER), *Trioxymethylen* in Pastillen (in Äskulap- und Hygiealampen verdampft), der ELBSche *Carboformal-Glühblock* (Paraformaldehyd in einer Kohlenhülle), *Glutol* (aus Formaldehyd und Gelatine), *Formaldehydkasein*, *Amyloform* und *Dextroform* (aus Formaldehyd und Stärke, bezw. Dextrin und Pflanzenschleim), ferner das rote Pulver aus Phenol, Formaldehyd und konz. Salzsäure. (Pharm. Centr.-H. 46. 657—58. 24/8.)

BLOCH.

Ujhelyi, *Ziegenmilch-Untersuchungen*. Vf. hat von 7 Ziegen ein ganzes Jahr hindurch Früh- und Abendmelkungen zusammengekommen monatlich einmal auf ihren Fettgehalt geprüft. Die gesamte Milchmenge schwankte für die Ziege von 255 bis 633 kg, im Durchschnitt 446,7 kg. Der Fettgehalt betrug 3,82 bis 4,62%, im



Durchschnitt 4,01 %. Die gesamte produzierte Fettmenge war 10,7 bis 24,6 kg, durchschnittlich 17,9 kg. Bei altemelkenden Ziegen stieg gelegentlich der Fettgehalt der Milch auf 5,4—6,5 %. (Milch-Ztg. 34. 403—5. 19/8. K. ung. Milch-Versuchsstation).  
Wox.

**Otto Rahn, Die Zersetzung der Fette.** Die Abhandlung enthält eine zusammenfassende Übersicht der Literatur über die Zers. der Fette durch biologische Vorgänge. Es werden die Arbeiten angeführt, welche sich mit dem Ranzigwerden der Butter, der Fettzers. im Käse und im Boden beschäftigen. Vf. faßt die bisher erlangten Resultate dahin zusammen, daß nur wenige Bakterien bisher bekannt sind, welche Fett verzehren können. Bei Schimmelpilzen findet man diese Eigenschaft häufiger. Die Fettzers. kann nur bei organischer N-Nahrung erfolgen, bei einigen Spezies genügt  $\text{NH}_3$ -Nahrung. In allen Fällen wird zuerst das Glycerin aufgezehrt; daher zeigen die zersetzten Fette eine höhere Säurezahl. Die Fettsäuren werden merkwürdigerweise von den Bakterien scheinbar ohne Auswahl gleichmäßig verzehrt. Die Schimmel zeigen eine Vorliebe für die niederen Fettsäuren. Bei der Oxydation der Fettsäuren sind niemals Nebenprodd. beobachtet worden. Die Oxydation scheint also ganz vollständig zu sein. Nur bei der Oleinzers. wurde Buttersäuregeruch wahrgenommen. (Diese S. kann vielleicht aus Glycerin oder Pepton entstanden sein.) Anaerobe Fettzers. findet niemals statt; es könnte auch nur das Glycerin anaerob zers. werden. Die KW-stoffähnlichen Fettsäuren mit ihrem geringem O-Gehalte sind einer anaeroben Zers. gar nicht fähig. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 15. 53—61. 30/8.)  
PROSKAUER.

**Horace Finemore u. Harold Deane, Castoröl.** Aus dem Studium der einschlägigen Literatur kommen Vf. zu dem Schluss, daß die reinigende Wrkg. des Castoröls von den fetten SS. herrührt; doch ist nicht ganz klar gestellt, daß Ricinusölsäure die einzige reinigende Fettsäure in dem Öl ist. In einem Fall scheint es vielmehr, als ob noch andere unentdeckte SS. vorhanden seien. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 137—38. 29/7.)  
LEIMBACH.

**R. Bodmer, Ein zu beanstandendes Verfahren der Weinklärung.** In verschiedenen Flaschen einer Sendung Zeltinger fand Vf. einen blauen Bodensatz, der sich als Eisenferrocyanid erwies und auch Zn enthielt. Der Wein scheint nach HEINS' Schnellklärungsverf. behandelt worden zu sein, auf das schon WINDISCH (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 6. 452; C. 1903. II. 134) warnend aufmerksam gemacht hat. Der Wein enthielt außerdem Ferrocyankalium noch in Lsg. Eine zweite Sendung desselben war zwar völlig frei von Ferrocyaniden, enthielt dagegen Zink in Lsg. = 28 mg  $\text{ZnSO}_4$  pro Liter. Vor derartig geschöntem Weine muß dringend gewarnt werden. Als Vorprobe setzt man etwas Ferrocyankalium zum Wein. Ein bläulich weißer Nd. macht den Wein verdüchtig, ist aber noch nicht beweisend, da auch gewisse Eiweißstoffe des Weines einen derartigen Nd. geben können. Zum Nachweis dampft man 500 ccm Wein ab und behandelt den Rückstand mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  wie beim As-Nachweise im Bier, zieht den Rückstand mit h. W. und etwas  $\text{HCl}$  aus und weist Zn durch  $\text{H}_2\text{S}$  nach. Bei der direkten Veraschung hat man mit Zn-Verlusten zu rechnen. Bei den gleichen Weinen soll in Deutschland Zn nicht aufgefunden worden sein. (The Analyst 30. 264—66. August [3/5.])  
Wox.

**Haupt, Einiges über gewässerten Spargel.** R. SCHULZ (Konserven-Ztg. 1905. 163) ist im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie K. WINDISCH u. SCHMIDT (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 8. 352; C. 1904. II. 1336) gelangt, hat aber, da er

das W., in welches die Spargel eingelegt wurden, täglich erneuerte, etwas andere Werte für die Aufnahme an W. u. die Auslaugung der Nährstoffe erhalten. Dieser Unterschied ist nach Vf. weniger auf Bakterientätigkeit als darauf zurückzuführen, daß der bei der Wässerung nach osmotischen Gesetzen allmählich eintretende Gleichgewichtszustand durch Erneuerung des W. immer wieder gestört wird. Durch Zusatz geeigneter Salze (eventuell citronensaurer) in isosmotischer Menge könnte es vielleicht gelingen, den Stoffaustausch zwischen den Zellen u. der umgebenden Fl. zu verlangsamen. Auch das Eindringen von Luft in die Zellen der Schnittfläche u. die mögliche B. einer verkorkten Zellschicht von einigen Zelllagen der Schnittfläche würde die Stoffwanderung beeinflussen, so daß weitere Unterss. in der ange-deuteten Richtung erwünscht wären. SCHULZ hat günstige Ergebnisse bei der Auf-bewahrung der Spargel im Keller über feuchtem Sand erhalten. (Pharm. Centr.-H. 46. 661—63. 24/8. Leipzig.) MACH.

## Pharmazeutische Chemie.

Utz, *Zur Bezeichnung der Terpentινόle*. Die Angabe in SCHIMMELS Berichten, April 1905 (C. 1905. I. 1469), daß unter *Terpentινόl* ausschließlich Wasserdampf-destillate aus Terpentin verstanden werden, während durch trockene Dest. erhaltene Prodd. als *Kienóle* zu bezeichnen sind, ist nicht völlig zutreffend, da man allgemein, besonders bei Verwendung zu technischen Zwecken, als Terpentινόl das äth. Öl des Terpentins versteht, gleichgültig welcher Herst. Für pharmazeutische u. medi-zinische Zwecke ist ein durch trockene Dest. erhaltenes Prod. nicht verwendbar; Vf. schlägt deshalb für das Deutsche Arzneibuch folgende Definition des Terpentινόles vor: „Das durch Dest. mit Wasserdampf aus dem Terpentin verschiedener amerikanischer und französischer Pinusarten gewonnene äth. Öl.“ (Pharm. Centr.-H. 46. 681—82. 29/8. Würzburg.) BLOCH.

Edmund White, *Tragacanth u. Akazie: Viskosität der einfachen u. gemischten Schleime im Vergleich zueinander*. Wird eine Mischung von Tragacanthschleim u. W. mit einer entsprechenden Akazienschleimmischung vereinigt, so ist die ent-stehende Fl. dünner als die entsprechende Mischung von Tragacanthschleim und W. allein. Eine Erklärung für diese Erscheinung konnte bis jetzt noch nicht ge-funden werden. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 133. 29/7.) LEIMBACH.

H. John Henderson, *Prozentgehalt an Alkaloid in Belladonnawurzel*. Vf. hält das Verlangen von FARR u. WRIGHT (C. 1905. I. 1478), daß 0,4% das Minimum an Alkaloid in Belladonnawurzel sein soll, für nichtberechtigt und erwähnt, daß bei Unters. von je 800—900 Pfd. englischer Droge folgende Werte für Extraktiv-stoffe und Gesamtalkaloid gefunden worden sind:

Extraktivstoffe . . . .	8,0	8,1	14,5	14,5	11,5	10,0	13,0
Gesamtalkaloid . . . .	0,46	0,54	0,33	0,55	0,32	0,42	0,36

2 Muster der Droge wurden aber sogar mit nur 0,066, bzw. 0,08%, Gesamt-alkaloid gefunden, u. es gab eine recht lange Zeit, wo es unmöglich schien, Bella-donnawurzel mit mehr als 0,3% Alkaloid zu erhalten.

Die folgenden Zahlen stellen der %-Gehalt an Alkaloid in 30 außerenglischen Mustern vor: 0,21, 0,24, 0,282, 0,14, 0,128, 0,176, 0,28, 0,442, 0,116, 0,214, 0,324, 0,34, 0,385, 0,147, 0,15, 0,378, 0,15, 0,212, 0,272, 0,292, 0,48, 0,287, 0,545, 0,5, 0,373, 0,466, 0,46, 0,258, 0,43, 0,338. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 191. 5/8.) LEIMB.

Sydney C. Gadd, *Laboratoriumsbemerkungen*: a) Über *Nux Vomica*-Samen.



b) *Über die Prüfung von Cinchonarinde.* c) *Über die Herstellung von Ferrocacbonat.*  
a) *Geschälter Samen* von Nux Vomica enthielt 3,52, bzw. 3,9% Fett, von dem 1 g zur Neutralisation, 3,4, bzw. 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbrauchte. *Haare* des Samens lieferten 10–15% neutrales Fett, *Haare und Schale* 3,33% Fett, von dem 1 g zur Neutralisation 0,18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH erforderte. Demnach scheint das Fett in dem geschälten Samen sauren Charakter zu haben, während das der Haare neutral ist. Entsprechende Resultate wurden bei der Unters. der fl. Extrakte und der im Handel vorkommenden Nux Vomica-Tinkturen erhalten. — b) Für die Unters. von Cinchonarinde gibt Vf. folgende Vorschrift: 20 g Rinde läßt man mit 6 g gelöschtem Kalk und 20 ccm W. 1 Stunde stehen. In einem 350 ccm-Kolben kocht man nach Zusatz von 130 ccm mit Bzl. versetztem Amylalkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad, dekantiert mit  $2 \times 40$  ccm Bzl.-Amylalkohol u. wäscht dann auf dem Filter den Rückstand aus. Die alkoh. Lsgg. schüttelt man mit 6 ccm verd. HCl in 42 ccm W., in 4 Partien geteilt, aus und wäscht mit 10 ccm W. nach. Die vereinigten salzsauren Lsgg. neutralisiert man mit  $\text{NH}_3$  und fällt mit einer Lsg. von 1,5 g Na-K-Tartrat in 3 ccm W. Der 18. Teil des Gewichts des Nd. stellt den Betrag des Chinins und Cinchonidins in 20 g Rinde dar. Der Nd., den das neutrale Filtrat auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  liefert, ist von den anderen Alkaloiden gebildet. — c) *Darst. von Ferrocacbonat* für Kapseln: 30 Pfd. Ferrosulfat in 12 Gallonen h. W. und 21 Pfd. Natriumbicarbonat in w. W. (ca. 50°) werden kalt in einem 60-Gallonengefäß gemischt und nach Zusatz von kochendem W. sich selbst überlassen. Der ausgepresste Nd. wird mit 5% seines Gewichts Glucose gemischt und 7 Tage bei Seite gestellt, dann vom darüberstehenden W. getrennt. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 134. 29/7.)  
LEIMBACH.

F. C. J. Bird, *Bemerkung über die Analyse von zusammengesetzter Kampfertinktur.*  
Die B. P. gibt für die zusammengesetzte Kampfertinktur an, daß für jede fl. „drachm“ Kampfertinktur Opiumtinktur mit  $\frac{1}{8}$  „grain“ Morphinhydrochlorid oder  $\frac{1}{4}$  grain Opium mit 10% Morphinanhydrid zugesetzt werden muß oder für jeden ccm 0,46 mg Morphinanhydrid, gibt aber keine Prüfungsvorschrift dafür an. Vf. teilt im folgenden eine Methode zur Best. des Morphins mit, die schon für 2,5 ccm Tr. Camph. Comp. befriedigende Resultate gibt, besser aber mit 10 ccm arbeitet: 10 ccm zusammengesetzte Kampfertinktur verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit verd. A. und einem Tropfen Eg. auf, verdampft wieder und löst den trocknen Rückstand in destilliertem W. Den Nd. mit MAYERS Lsg. filtriert man ab, wäscht ihn mit W. aus und extrahiert ihn dann mehrfach mit h. Amylalkohol u. wenigen Tropfen gesättigter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg.

Die alkoh. Lsg., mit sehr wenig W. gewaschen und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, liefert bei unverfälschter Tinktur einen gelben, wenn kein Opium zugesetzt ist, einen beinahe farblosen Nd. Den Alkoholorückstand löst man in 2 ccm W. mit 4 Tropfen verd. HCl, filtriert durch ein kleines Filter mit etwas Pulv. Cret. Gall. zum Entfärben, wäscht mit W. nach, extrahiert das Filtrat mit  $1 \times 4$  und  $2 \times 2$  ccm h. Amylalkohol, durch Ammoniumbicarbonatpulver alkal. gemacht, und verdampft 2 ccm des völlig farblosen alkoh. Extrakts zur Trockne. Mit neutralem Ferrichlorid färbt sich der Rückstand deutlich tiefblau, mit Salpetersäure orangegelb. Diese Färbung, verglichen mit denen eines zuverlässigen Präparats, lassen ein sicheres Urteil zu. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 154–55. 29/7.)

LEIMBACH.

Edward Mallinckrodt jr. u. Edward A. Dunlap, *Mekonsäure bei der Opiumprobe der U. S. Pharmakopöe 1890 und gewisse Mekonate.* Bei der Opiumprobe der U. S. 1890 bemerkten Vf. am Boden der Flaschen eine schuppige Schicht, die augenscheinlich nicht Morphin war. Dieser Körper wurde isoliert und ana-

lysiert und dann künstlich dargestellt. Es ist ein *Doppelsalz der Mekonsäure mit Calcium und Ammonium*. Seine Zus. entspricht der Formel  $\text{CaNH}_4\text{C}_7\text{HO}_7 \cdot 2$  oder  $3 \text{H}_2\text{O}$ . Dieses oder ein ähnlich zusammengesetztes Salz ist von ROBIQUET (LIEBIGS Ann. 5. 82) beschrieben, aber nicht analysiert worden. Die Bedeutung dieses Salzes liegt darin, daß ein mit demselben verunreinigter Morphinnd. bei der Titration mit n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen zu hohen Morphingehalt anzeigt, da das Calciumammoniummekonat nahezu um  $\frac{1}{4}$  mehr S. verbraucht als Morphin selbst.

Bei diesen Unterss. trat die Frage auf, ob in der Mekonsäure der H der OH-Gruppe, wie durch Ag, Pb und wahrscheinlich auch andere Basen, so durch Ba und Ca unter B. unl. Salze ersetzbar ist. Vf. zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Es wurden Salze von der Zus.  $\text{Ca}_3(\text{C}_7\text{HO}_7)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}_3(\text{C}_7\text{HO}_7)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Der Wassergehalt dieser Salze ist unsicher. Die in GMELIN-KRAUTS „Handbuch der organischen Chemie“ (1859) und in FEHLINGS „Handwörterbuch“ enthaltene und LIEBIG zugeschriebene Angabe, daß Bariummekonat in  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. leicht l. sei, konnten Vf. in LIEBIGS Originalabhandlungen nicht auffinden. Wie Vf. fanden, ist sowohl Di-, wie Tribariummekonat in  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. nahezu unl. Dicalcium- und Dibariummekonat wurden dargestellt. Das Ba-Salz besitzt die von PERITONER und TAMBURELLO (Gaz. chim. ital. 33. II. 233; C. 1904. I. 45) angegebene Zus. (das Ca-Salz wurde nicht analysiert), doch sind die Salze nicht gelbgefärbt, sondern farblos. Bei Verss., Monobariummekonat darzustellen, wurde das Dibariummekonat neben freier S. erhalten. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Lakmuspapier außerhalb der Lsg. als Indikator) verhält sich Mekonsäure genau wie eine zweibasische S. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 946—64. Aug. St. Louis. MALLINCKRODT Chemical Works.)

ALEXANDER.

P. Guigues, *Die als „manipulés“ bezeichneten Opiumsorten*. Vf. hat aus einer Opium liefernden Gegend 3 authentische Proben Opium derselben Ernte erhalten mit den Angaben: I. qualité supérieure, II. qu. moyenne, III. qu. inférieur, von denen I. garantiert natürliches Opium war, während II. und III. von dem Opiumsammler selbst gemischt worden waren. II. war etwas mehr rot als I., die Tropfen trennten sich bei II. sehr leicht. III. war schwarz, von hornartiger Beschaffenheit. Vergleichende Analyse:

W. . . . .	I. 11,45	II. 12,10	III. 10,30
Asche . . . .	„ 4,10	„ 3,60	„ 6,15
wss. Auszug .	„ 46,48	„ 55,98	„ 29,78.

*Morphin* wurde gewichtsanalytisch und polarimetrisch nach der Methode von YVON bestimmt und auf das trockene Opium berechnet: I. 11,18%, II. 0,00%, III. 1,90%; *Narkotin* aber wurde gefunden: I. 1,65%, II. 2,37%, III. 1,29%. II. schloß noch ca. 2% mit  $\text{NH}_3$  fällbare Substanz ein, die aber nicht Morphin war. Vf. hält dies II. für ein Opium von schwachem Titer, das mit Opium, aus dem das Morphin entfernt, versetzt worden ist, was um so wahrscheinlicher, als in Smyrna eine Methode zur Titration des Opiums verwendet wird, die auf dem Ausfällen der Rohalkaloide mit  $\text{NH}_3$  beruht. Zu II., wahrscheinlich aber auch zu III. war Aprikosensaft zugesetzt, was auch der Gehalt an reduzierendem Zucker bestätigte: I. 8,60%, II. 10,25%, III. 2,85%. Die gelatinierende Substanz in III. war ohne Zweifel koaguliertes Eiweiß.

Vf. gibt dann einige Aufklärungen über den Handel mit Opium. In Smyrna existieren wohl Aufsichtsbeamte für den Opiumhandel. Die Kontrolle findet aber beim Verkauf an den einheimischen Händler statt und nicht beim Export ins Ausland, für den die Mischungen gemacht werden, um das natürliche Opium mit 12 bis 14% Morphin den Pharmakopöen von Deutschland, Frankreich, England und



den Ver. Staaten, die nur 10% fordern, oder der 6% fordernden ital. Pharmakopöe anzupassen. Im Anschluß an seine Ausführungen wünscht Vf. eine andere amtliche Charakterisierung des Opiums. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 103—7. 1/8. Beyrouth.)

LEIMBACH.

R. A. Cripps, *Eine Untersuchung einiger „concentrated infusions“ des Handels*. Vf. hat je 8 Muster „konz. Aufgüsse“ von Calumba, Cascarilla, Gentian, Cinchona und Quassia untersucht und stellt in 5 Tabellen die Werte für D., Extraktivstoffe, Alkoholgehalt, Geruch, Farbe und Geschmack zusammen, für Cascarilla noch den Gehalt an „Bitterharz“, für Cinchona den Gesamtalkaloidgehalt aufnehmend. Aus den Bestst. geht hervor, daß die „concentrated infusions“ des Handels viel zu wünschen übrig lassen. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 130—31. 29/7.) LEIMBACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

L. C. Graton u. W. T. Schaller, *Purpurit, ein neues Mineral*. In den zinnführenden Pegmatitgängen und den angrenzenden Schiefern der Faires Mine bei Kings Mountain, Gaston County, N. C., bildet ein tiefrotes Mineral schmale Linsen oder kleine Äderchen, die aus Lagg. entstanden zu sein scheinen, außerdem aber tritt es auch mitten im Pegmatit auf, als ob es ein primärer Bestandteil desselben wäre. Der Purpurit ist augenscheinlich rhombisch, hat unebenen Bruch, Härte 4 bis 4,5, D. 3,15, sonderbar seidenartigen Glanz, starke Doppelbrechung und ist spröde. Aus den unten angegebenen Analysenzahlen läßt sich die Formel  $(\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  herleiten.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	Unl.	Summe
15,89	29,25	47,30	5,26	1,48	0,84	Sp.	0,52	100,54.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 146—51.)

ETZOLD.

Angelo Antonio Ferro, *Das Wasser im Heulandit von Montecchio Maggiore*. Vf. ist bei seinen Unterss. zu Ergebnissen gelangt, die von denen anderer Forscher, z. B. RINNE (N. Jahrb. f. Mineral. 1899. I. 1; C. 99. I. 218) abweichen und vielleicht in einer verschiedenen chemischen Zus. der Heulandite ihre Erklärung finden. Beim Stehen über Chlorcalcium im Exsikkator verliert der vom Vf. untersuchte Heulandit in ein u. derselben Zeit verschiedene Wassermengen, je nach der Menge des Chlorcalciums u. dem Wassergehalt des letzteren. Der Gewichtsverlust nahm mit der Dauer des Vers. bis zu einer bestimmten Grenze zu. 1,2163 g Heulandit verloren über 120 g trockenem  $\text{CaCl}_2$  nach 1 Tag 1,51, nach 2 Tagen 2,22, nach 5 3,08, nach 18 4,00, nach 72 6,07, nach 125, 130 u. 135 Tagen 6,95, 6,99, 7,01% W. Der entwässerte Heulandit nahm an der Luft wieder das verlorene W. — Höchstmenge 7% — auf. In einer mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf gesättigten Atmosphäre absorbierte der Heulandit noch mehr W., das er an gewöhnlicher Luft mehr oder weniger schnell wieder verlor. Der Heulandit verhält sich demnach ganz wie eine hygroskopische Substanz; sein Hydratationsgrad hängt, außer von der Temperatur, von der Luftfeuchtigkeit ab. Beim Erhitzen verliert der Heulandit um so weniger W., je niedriger die Temperatur ist; bei genügend langer Dauer des Erhitzens erhält man für bestimmte Temperaturen konstante Werte, die jedoch von den äußeren Bedingungen (Luftfeuchtigkeit) abhängen. Natürlich steigt der Gewichtsverlust mit Zunahme der Temperatur, allerdings nicht direkt proportional, um bei Rotglut mit 16,46% W. zur völligen Entwässerung des Heulandits zu führen. Demnach bleiben nach der höchsten erreichbaren Entwässerung durch Chlorcalcium im Heulandit 9,56—9,36%, d. h. etwa 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Danach könnte man annehmen, daß 3 Mol.

W. in dem Heulandit von Montecchio Maggiore fester an das Silikat gebunden sind, als das andere wohl nur hygroskopische W. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 140—45. 6/8. Mineralog. Univ.-Inst., Genua, u. Inst. di Scienze naturali del R. Liceo di Sondrio.)  
 ROTH-Breslau.

Eugene C. Sullivan, *Die Chemie der Erzablagerung: Fällung von Kupfer durch natürliche Silikate*. Die von KOHLER (Z. f. prakt. Geologie 1903. 49; C. 1903. I. 664) ausgesprochene Ansicht, daß in vielen Fällen die Entstehung von Erzablagerungen auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen sei, veranlaßte den Vf., die *Einw. von Kaolin und anderer Silikate auf Kupfersulfatlg.* zu untersuchen. Die Silikate (Kaolin, Schiefer, Orthoklas, gut kristallisierter Albit, kristallinischer Mikroklin und Pyrit) wurden fein gepulvert und mit der doppelten Gewichtsmenge 1%ig. Kupfersulfatlg. in gut verschlossener Flasche einige Zeitlang stehen gelassen, und dann das vollkommen klare Filtrat analysiert. Die erhaltenen Resultate zeigen folgendes: Die Rk. zwischen dem Silikat und der Kupferlsg. besteht hauptsächlich in einem Austausch der Basen. Kupfer wird gefällt, und eine äquivalente Menge der anderen Basen (hauptsächlich Alkali und Erdalkalibasen) geht in Lsg. Wenn überhaupt Adsorption stattfindet, so ist sie verhältnismäßig gering. Durch den Kontakt mit den Silikaten und die Fällung von Kupfer wird die Acidität der Kupfersulfatlg. nicht verändert. Eine gewisse Menge  $\text{SO}_4$  wird mit dem Cu gefällt. Es bleibt festzustellen, ob dieser  $\text{SO}_4$ -Gehalt des Nd. darauf zurückzuführen ist, daß die entsprechende Menge Kupfersulfat adsorbiert wird, oder ob etwas basisches Sulfat gefällt wird. Die Summe der in Lsg. gehenden Basen ist genau äquivalent dem gefällten Cu, weniger der gefällten  $\text{SO}_4$ . Der tatsächlich erreichte Gleichgewichtszustand hängt sehr von der Mahlung ab. Je feiner das Pulver ist, um so mehr Cu wird gefällt. Die Einw. findet demnach nur an der Oberfläche der Partikel statt. Der untersuchte Schiefer entfernte in einem Falle 95%, in einem anderen alles Cu aus der Lsg. Die Lsg. blieb vollkommen klar, Cu wurde durch  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}$  ersetzt. Die Feldspate Orthoklas, Albit und Mikroklin, im Achatmörser zerrieben, entfernten alle überraschend große Mengen Cu aus der Lsg., und zwar mehr als die gleiche Menge Kaolin und auch mehr als die gleiche Menge Pyrit. Die Wrkg. verschiedener Substanzen kann jedoch nur oberflächlich verglichen werden, weil es unmöglich ist, Pulver von gleichem Feinheitsgrade zu erhalten. Die ursprünglich rein weissen Feldspate nehmen in der Kupferlsg. einen grünlichen Ton an, der durch Auswaschen mit W. nicht entfernt werden kann. Die Menge Material, die durch 1%ige Kupfersulfatlg. aus Orthoklas gel. wird, ist etwas größer als die Menge, die in Lsg. geht, wenn der Orthoklas in W. suspendiert und 20 Stunden lang  $\text{CO}_2$  durchgeleitet wird. W. allein löst unter gleichen Bedingungen nur eine Spur. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 976—79. Aug. Washington. U. S. Geological Survey.) ALEXANDER.

G. M. Murgoci, *Entstehung des Riebeckits und der Riebeckitgesteine*. Das Studium des Riebeckitgesteine einschließenden Massivs der Dobrudscha u. der Vergleich mit anderen Vorkommnissen führt Vf. zu folgenden Schlüssen: Das Riebeckitgesteine liefernde Magma hat sich durch magmatische Differentiation von einem alkal. Magmabassin abgespalten und hat lange den Zustand einer Mutterlauge beibehalten, in der Kristalle schwammen und fortgesetzt entstanden. Wegen der Bedeckung durch Schiefer, Quarzite etc. konnten die Mineralisatoren nicht entweichen, wirkten lange auf das Magma ein u. wurden schließlich assimiliert (Gehalt solcher Gesteine an Flussspat, Zirkon, Titanit u. Sulfiden). Nur bei hohem Druck u. dauernder Ggw. mineralisierender Dämpfe entstand Riebeckit, änderte sich insbesondere der Druck, so erschienen neben jenem der Ägirin. Bei erheblicher Änderung des



Druckes u. der chemischen Beschaffenheit infolge der Assimilation von Einschlüssen entstand überhaupt kein Riebeckit mehr. Ausser dem chemischen fand ein mechanischer Prozess statt, indem nachdrängendes Magma und Dämpfe Strömungen und Wirbel in der fest werdenden M. erzeugten. Hierdurch wurde die Kristallisation beeinflusst und die Schlierenbildung verursacht: in den ruhigen Partien erfolgte körnige Ausbildung, in den stromartig bewegten kam es zu protoklastischer Struktur, rasches Sinken der Temperatur, Entweichen der mineralisierenden Dämpfe, Druckerniedrigung bedingten porphyritische Gestaltung. Riebeckit entstand nur in sehr sauren Magmen unter dem Einflusse von Mineralisatoren. Letztere waren reich an Zirkon, der wie der Riebeckit sich während der ganzen Verfestigungsperiode ausschied. Man kann allgemein sagen, dass granitische Magmen mit Sn Turmalin, solche mit Zr Riebeckit und solche mit Ti Kataphorit oder einen anderen Natronamphibol liefern. Zweifellos haben nachdrängendes Magma und Mineralisatoren einige Umwandlungen der Minerale im Riebeckit und Ägirin hervorgerufen, aber Krokydolithnadeln und -fasern konnten sowohl in Eruptivgesteinen wie in metamorphen Schiefen entstehen als Prod. der Piezokristallisation, die einen ganz ähnlichen Prozess wie den hier skizzierten darstellt. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 133—45.) ETZOLD.

Karl Aschoff, *Über die Radioaktivität der Kreuznacher Solquellen*. Die Kreuznacher Quellen sind vollkommen frei von Sulfaten und zeichnen sich durch einen verhältnismässig hohen Gehalt an Barium aus, das als  $\text{BaCl}_2$ , aber ausserdem als Carbonat vorhanden ist und sich beim Austritt der Quellen aus den Bohrlöchern mit im Sinter ausscheidet. Eine grössere Menge dieses Sinters wurde in  $\text{HCl}$  gel. und durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. Das auf diese Weise erhaltene  $\text{BaSO}_4$  war stark radioaktiv und sandte  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen aus. Die Sinterproben, die in möglichster Nähe des Quellauslaufs entnommen worden waren, sind die weitaus aktiveren, während die sich später in den Verteilungskästen der Gradiervwerke ausscheidende Sinterpartien eine etwas geringere, aber immerhin noch erhebliche Aktivität zeigen. In Sinter sind ausserdem Ce und Th enthalten, die ausserordentlich stark aktiv sind. Ferner gelang es, durch mehrfaches Umkristallisieren des aus dem Kreuznacher Sinter isolierten Bariumbromids ganz ausserordentlich starke radioaktive Partien zu gewinnen, in denen Radium angereichert war. Schliesslich wurde die in den Kreuznacher Solquellen gel. radioaktive Emanation nach der Methode von MACHE u. MAYER (Monatshefte f. Chemie 26. 349; C. 1905. I. 1626) festgestellt. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 271—81. 15/8. [28/7.] Bad Kreuznach.) Woy.

## Analytische Chemie.

M. Dennstedt, *Über vereinfachte Elementaranalyse und ihre Verwendung für technische Zwecke*. Mit der Methode des Vfs. (vergl. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg, OTTO MEISSNER; Z. f. angew. Ch. 17. 30; C. 1904. I. 690. 850) lässt sich die Analyse der Roh- und Zwischenmaterialien wie die von wissenschaftlichen Präparaten ausführen. Vf. zeigt ihre Brauchbarkeit auch bei technischen Prodd., Kohlen u. Mineralölen, und ihre Anwendbarkeit zur Best. des S in Pyrit. Fig. 30 zeigt einen modifizierten HERAEUSSchen elektrischen Verbrennungssofen. Der hintere Heizkörper ist unverändert geblieben, der vordere in zwei Stücke zerlegt, der eine kürzere dient zur Erhitzung der Kontaksubstanz — eines Stückes zusammengerollten Platinbleches —, dem grösseren Teil wird nur so viel Strom zugeführt, dass das Verbrennungsrohr gerade auf  $300^\circ$  erhitzt wird (wichtig für die gleichzeitige Schwefelbest.). Der vorderste freiliegende Teil des Rohres muss so

weit erwärmt werden, daß sich dort kein W. kondensieren kann; dazu dient ein halbkreisförmiges Nickelrohr, das sich aus dem Heizkörper entsprechend herausziehen läßt und die Wärme nach vorn leitet. Die Abbildung zeigt doppelte O-Zufuhr (der eine Teil geht durch einen kleinen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllten Blasenähler) in die innere Kapillare des Einsatzrohres über die Substanz, der andere geht durch ein kurzes  $\text{CaCl}_2$ -Rohr direkt in das Verbrennungrohr und trifft am glühenden Platinblech mit den Zersetzungsgasen der Substanz zusammen).

Für die *Elementaranalyse von Petroleum, Mineralölen, Schmierölen* etc. genügen einfache, hinten geschlossene Einsatzröhren, man vermeidet dadurch die Explosionsmöglichkeit. Die Vergasung erfolgt, besonders bei leicht sd. Ölen, noch regelmäßiger und schneller, wenn man die Fl. von gereinigter, ausgeglühter Kieselgur aufsaugen läßt. — Bei der *Elementaranalyse von Kohlen*, besonders *Steinkohlen*, wurde bestätigt gefunden, daß reines *Methan* bei allen Verbrennungsmethoden nur unvollständig verbrennt; wegen seiner hohen Entzündungstemperatur muß das Platinblech durch einen starken Brenner auf helle Rotglut erhitzt werden. *Explosivstoffe* verbrennen glatt im O-Strom, wenn sie mit Quarzpulver gemischt sind; bei solchen, die sich mit Quarzpulver nicht mischen, z. B. *Schiefsbaumwolle*, wird der Teil des Rohres, wo die Substanz liegt, in ein Luftbad eingebaut u. sie darin bis zur beginnenden Zers. (Schiefsbaumwolle bis  $160^\circ$ ) erhitzt.

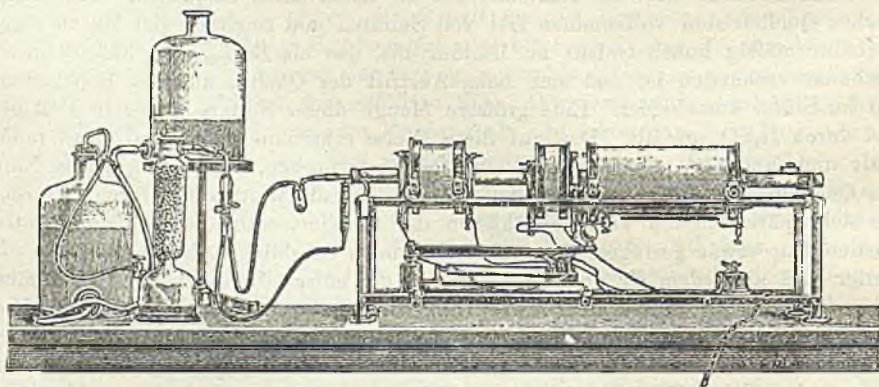


Fig. 30.

Für die *Schwefelbest.* wird in den Bleisuperoxyd- oder Sodaschiffchen (calcinierte Soda) sichere Absorption erreicht, wenn die ganze Rohrstrecke auf etwa  $300^\circ$  erhitzt wird. Dazu ist neuerdings ein besonderer Brenner konstruiert, der auf einer wagerechten Röhre etwa 20 kleine blaubrennende Flammen ergibt. Bei S-haltigen Substanzen hält das jetzt in den Handel kommende Jenaer Glas geringe Menge Schwefelsäure als Alkalisulfat zurück. Die alten Gläser zeigen diesen Übelstand nicht; man ist aber vorläufig gezwungen, das Verbrennungsrohr nach der Verbrennung auszuspülen und das Spülwasser der zur Extraktion des  $\text{PbO}_2$  dienenden Soda zuzufügen. — Bei der Best. des *Schwefels im Pyrit* nach LUNGE bleibt nach Verdampfung der  $\text{HNO}_3$  oder nach Aufnahme des Rückstandes mit  $\text{HCl}$  ein zarter, schwefelgelber Rückstand von *basisch schwefelsaurem Eisenoxyd*, das, wenn man beim Aufnehmen mit  $\text{HCl}$  nicht erst mit der konz. S. erwärmt, bevor man heißes W. zusetzt, sich nicht wieder auflöst. Die in ihm enthaltene Schwefelsäure entgeht der Wägung u. läßt daher den Gehalt eines Pyrits an S zu niedrig erscheinen. Zum Beispiel bleiben die von den internationalen Analytikern u. a. von LUNGE selbst gefundenen Zahlen (Z. f. angew. Ch. 18. 449; C. 1905. I. 1433) um mehr als  $\frac{1}{2}\%$



hinter den durch Verbrennung gefundenen Zahlen u. hinter der Wirklichkeit zurück. — Vf. bittet, solche Substanzen, bei deren Verbrennung, zumal bei Anwendung von Kupferoxyd, Schwierigkeiten eintreten, ihm selbst zuzuschicken. — Der Stromverbrauch bei der Verbrennung ist minimal; die Apparate sind sämtlich von DITTMAR & VIERTH, Hamburg, zu beziehen. (Vortrag auf der Hauptvers. des Vereins deutscher Chemiker in Bremen; Z. f. angew. Ch. 18. 1134—37. 21/7. [17/6.\*] Hamburg.) BLOCH.

R. Nowicki, *Über die Verwendung neuer Absorptionsgefäße zur volumetrischen Gasanalyse*. Während bei den ersten von ORSAT angegebenen Apparaten das Gasgemisch nur mit der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommt und bei den verbesserten Orsatgefäßen mit Glasröhren oder Nickeldrahtnetz im Innenraum das Anhaften von Gasblasen an den Röhren Fehler verursachen kann, wird bei dem App. (Fig. 31) das zu absorbierende Gas durch die Fl. gedrückt. Das Gas strömt durch die Kapillarröhre *a* ein, welche bei *b* an eine Glasfläche *c* stößt, wodurch feine Verteilung erzielt wird; durch die im höchsten Punkte des Gefäßes eingeschmolzene Röhre *d* gelangt er ins Meßgefäß zurück. Bei Anwendung von 100 ccm Luft wird der O durch frisches pyrogallussaures Kalium bei zwei- bis dreimaliger Überführung in die Pipette völlig absorbiert.

Die Absorption des Gases gelingt schon nach einmaliger Überführung in die Pipette durch die Einführung sog. Strahlsaugrohre in das Absorptionsgefäß (Fig. 32); das durch ein Kapillarrohr eingeführte Gas saugt durch Ausströmen aus einer feinen Spitze frische Fl. in die nach aufwärts aufsteigende Schlangenröhre. Dieses Prinzip läßt sich auch für gewöhnliche Gaswäscher verwerten. — Die Apparate sind von W. J. ROHRBECK'S Nachf., Wien I, Kärntnerstr. Nr. 59, zu beziehen. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 337—38. 1/7. Mährisch-Ostrau. Chem. Lab. der Witkowitz Steinkohlengruben.) BLOCH.

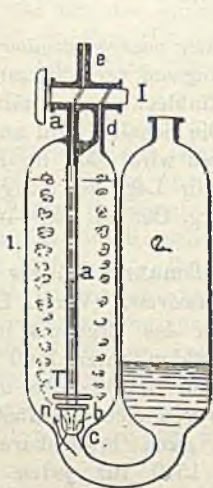


Fig. 31.

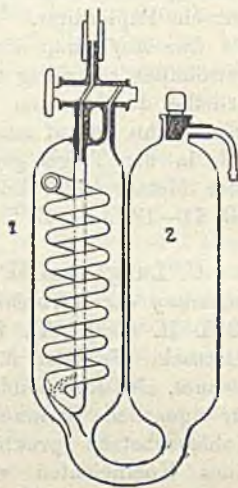


Fig. 32.

M. Moller, *Neuordnung einer Vorrichtung zur Rauchgasuntersuchung*. Vf. beschreibt eine handliche, speziell für Rauchgasanalyse geeignete Modifikation des Orsatapp. mit den von NOWICKI (s. vorst. Ref.) konstruierten Strahlsaugern in den Absorptionsgefäßen. Für die Ermittlung des Durchschnittes der Rauchgaszus. ist eine längere Ansaugezeit (35—40 Minuten) nötig. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 352 bis 354. 8/7. Witkowitz Steinkohlengruben.) BLOCH.

H. Seger und E. Cramer, *Zur Bestimmung der Porosität von Baustoffen*. Die Mitteilung von THÖRNER (S. 702) gibt den Vff. Veranlassung, auf das Seger-Volumenometer hinzuweisen, das seit vielen Jahren zur Best. der Porosität von Baustoffen benutzt wird und zuletzt von HECHT (Tonind.-Ztg. 1891. 316) beschrieben worden ist. Dieser App., sowie ein vereinfachtes, dem 2. THÖRNERschen

App. sehr ähnlich gebautes LUDWIGSches Volumenometer sind durch das Chem. Lab. für Tonindustrie Berlin NW. 21. zu beziehen. (Chem.-Ztg. 29. 884—85. 23/8. Chem. Lab. f. Tonindustrie.) Woy.

F. A. Gooch, *Die Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung*. Gelatinöse Ndd., wie Eisen- und Aluminiumhydroxyd, basische Acetate etc., sind auf dem Filter oft unbequem wieder aufzulösen. Legt man aber vor dem Filtrieren in das gewöhnliche Papierfilter eine entfernbare Auskleidung von Platindrahtnetz (Platingaze, zu einem Konus mit Winkel etwas  $< 60^\circ$  gedreht und durch Klammern an der Überlappungsstelle zusammengehalten), so bleibt der Nd. zum größten Teile darauf und kann darauf ausgewaschen und damit entfernt werden. (Pinzette mit Elfenbeinspitzen.) Die geringen, durch die Gaze hindurch gehenden Mengen des Nd. können leicht vom Filter entfernt werden. Zur zweiten Fällung benutzt man Platingaze u. das 1. Filter, vor dem Glühen von Nd. u. Filter nur ein Papierfilter.

Zur *Auflösung kompakter oder gelatinöser Ndd. im Filtertiegel* auf Asbest, die gewöhnlich schwierig u. langsam verläuft, sammelt man den Nd. auf einer kleinen Scheibe durchlochten Platinbleches, das mit einem Handgriff versehen ist, und wäscht ihn darauf aus. Die Scheibe wird auf die Asbestschicht gelegt, bevor der Nd. in den Tiegel gegossen wird. Mit ihrer Hilfe sind Ndd., wie Cuprorhodanid oder Metallsulfide, leicht in Lag. zu bringen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 11—12. Juli; Z. f. anorg. Ch. 46. 208—10. 19/8. Yale-Univ. Kent Chem. Lab.)

BLOCH.

G. Lunge und H. Großmann, *Weiteres über das Parrsche Verfahren zur Bestimmung der Verbrennungswärme*. (Vergl. LUNGE Z. f. angew. Ch. 14. 793; Ch. 1901. II. 658.) Vff. fassen das Ergebnis ihrer Unterss. dahin zusammen: Das PARRSche Verf. ist für Kohlen unter 7500 Kal., auf reine Kohlensubstanz berechnet, also insbesondere für Braunkohlen nicht zu empfehlen. Dagegen gibt es für eigentliche Steinkohlen von mehr als 7500 Kal. Verbrennungswärme der reinen Kohlensubstanz praktisch ganz brauchbare Resultate, unter Zugrundelegung eines Koeffizienten von 1540 für jeden Grad der korrigierten Temperatursteigerung, wenn folgende Bedingungen beobachtet werden. Man verwendet ein Gemisch von genau 0,5 g Kohle, 0,5 Weinsäure und ca. 10 g Natriumperoxyd. Die Kohle, sowie das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  müssen fein gepulvert und innig gemischt werden. Das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  soll von möglichst guter Qualität sein. Bei Verbrennung von 0,5 g Weinsäure wird sich dann eine von der Zahl 0,832° nur sehr wenig abweichende Temperatursteigerung ergeben. Diese Zahl muß von der im Kalorimeter beobachteten abgezogen werden, was auch die mit dem glühenden Zündungsdraht (ca. 0,5 g) eingeführte Wärme einschließt. Eine Korrektion für das hygroskopische W. ist bei Steinkohle meist überflüssig; sie beträgt nur 0,028° für 0,1 g W., also bei Verwendung von 0,5 g Kohle mit 3% Wassergehalt nur 0,004°. Die für die Kohle selbst übrig bleibende Temperatursteigerung wird mit 1540 für 1 g Kohle multipliziert und das Prod. als Verbrennungswärme (oberer Heizwert) der Kohle angesehen. Die Zahl 1540 gibt natürlich nur für ein PARRSches Kalorimeter von solchem Gewichte, das es bei der vorgeschriebenen Wasserfüllung von 2000 g mit diesem zusammen den für die Normalkalorimeter gültigen Wasserwert 2123 ergibt. Bei anderen Wasserwerten wird man den Koeffizienten entsprechend umrechnen müssen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1249—53. 11/8. [8/7.]. Zürich. Tech. chem. Lab. des Polyt.) Woy.

Hans Alexander, *Gasmessung und Gasanalyse*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Chem. Ztg. 29. 817—20. 2/8.) Woy.



Wilh. Thörner, *Beiträge zur Untersuchung von Kesselspeisewässern*. In 3 verschiedenen Betrieben sind Flammenrohre in der Höhe der Feuerungs Oberfläche, also stets an der heißesten Stelle der Dampfkessel, eingetrieben und eingebuchtet gefunden worden. Der Kesselsteinansatz war verhältnismäßig gering und selbst an den deformierten Stellen nur wenige Millimeter dick. Die Speisewässer enthielten 18–24 mg  $\text{SiO}_2$  im Liter, die 3 zugehörigen Kesselsteine 39,1–43,4%  $\text{SiO}_2$ . Kalk und Magnesia waren nur teilweise als kohlensaure und schwefelsaure Salze, zum größten Teil aber im freien Zustande, oder vielleicht auch an Kieselsäure gebunden, vorhanden. Die Kesselsteine besaßen eine voluminöse, weiche, an Speckstein erinnernde Beschaffenheit und eine gelbliche Farbe. Da sich  $\text{SiO}_2$  nicht durch Reinigungsverff. aus dem Speisew. entfernen läßt, so kann zur Vermeidung der durch die Anhäufung der  $\text{SiO}_2$  möglichen Gefahren nur ein möglichst häufiges teilweises Ablassen der Dampfkessel empfohlen werden. In der Kessellauge des einen Kessels, die, nach dem Chlorgehalt zu schließen, eine Konzentration auf das 28 fache erfahren hatte, war von der eingeführten Salpetersäure kaum das 3 fache vorhanden. Über die Art der Zus. dieser S. will Vf. besonders berichten. (Chem.-Ztg. 29. 802–3. 29/7. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt und behödl. Vers.-Station.) Woy.

E. E. Basch, *Beiträge zur Untersuchung von Kesselspeisewasser*. Zu vorst. Mitteilung von THÖRNER bemerkt Vf., daß die unvollkommene Reinigung der Speiseww. die Schuld an den geschilderten Kesselunfällen trägt.  $\text{SiO}_2$  ist ein besonders schlechter Wärmeleiter. Die Zus. des Kesselsteins ist in solchen Fällen wichtiger, als die absolute Dicke der Steinlicht. Beim Unterlassen der Wasserreinigung ist der ausfallende Kesselstein zwar reichlicher, aber sein Wärmeleitungsvermögen ist ein anderes. Bei ausreichender Reinigung, namentlich genügendem Sodazusatz, bleibt  $\text{SiO}_2$  als Natriumsilikat in Lag. und wird beim Ablassen entfernt. Die rationellste Abhilfe ist also eine sachgemäße Wasserreinigung, bei der ein schwach sodaalkal. Speisew. erzeugt wird. Vf. glaubt, daß Na-Nitrat nur unter Stein oder Schlamm zu Korrosionen führt. (Chem.-Ztg. 29. 878–79. 23/8.) Woy.

Charles B. Jacobs, *Einige Beobachtungen bei der Abscheidung von Legierungen aus Lösungsgemischen*. Vf. beschreibt ein Verf., das es ermöglicht, aus Lösungsgemischen gleichzeitig zwei Metalle oder dann elektrolytisch niederzuschlagen, wenn die bekannten Methoden versagen. Es besteht im wesentlichen darin, daß neutrale Sulfatlsgg., die zur Regulierung des inneren Widerstandes des Bades mit wechselnden Mengen Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid versetzt worden sind, unter Anwendung zweier verschiedener Anoden aus den betreffenden Metallen elektrolysiert werden. Damit die Menge der beiden Metalle, die auf der Kathode niedergeschlagen werden soll, genau reguliert werden kann, muß zwischen jeder der Anoden und der Kathode die dem elektropositiven Charakter des betreffenden Metalls entsprechende Spannungsdifferenz genau eingehalten werden. Dies wird dadurch ermöglicht, daß jede der beiden Anoden mit einer anderen Stromquelle verbunden wird, die entsprechend gespannten Strom liefert. Dadurch, daß die Kathode durch eine gemeinsame dritte Leitung mit beiden Stromquellen in Verbindung steht, wird der Stromkreis geschlossen. Die Methode ist besonders für den gleichzeitigen Nd. von Nickel und Zink auf derselben Kathode ausgearbeitet worden. Bei Verss. in kleinerem Maßstabe wurden auch bei Anwendung der Methode für den gleichzeitigen Nd. von Kupfer und Zink sehr befriedigende Resultate erhalten, in letzteren Falle sowohl bei Anwendung von Sulfat-, wie bei Anwendung von Cyanidlösungen. Die Methode ermöglicht es, mit demselben Bade Farbe und Zus. des Messingnd. in weitgehendem Maße zu variieren, auch können Farbe und Zus. des

leichter reguliert werden, als bei Anwendung einer Messinganode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 972—76. Aug.)  
ALEXANDER.

R. Harman Ashley, *Bestimmung von Sulfiten durch Jod*. (Vergl. VOLHARD, LIEBIGS Ann. 242. 93; C. 87. 1524; RUPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3694; C. 1902. II. 1432; RUFF u. JEROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 409; C. 1905. I. 831; ASHLEY, Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 237; Z. f. anorg. Ch. 45. 69; C. 1905. I. 1047. 1546.) Die nicht einwandfreie RUPPSche Methode führt in folgender Abänderung zu einer ziemlich genauen Best. von Schwefeldioxyd und l. Sulfiten. Man setzt wenigstens zweimal soviel Jod, als theoretisch zur Oxydation erforderlich ist, zu der mit 1 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzten Lsg. der Substanz, deren Volumen nicht mehr als 100 ccm betragen soll. Hierauf wird vorsichtig mit HCl angesäuert u. dann erst der in der sauren Lsg. verbleibende Überschuss von Jod mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert. — Durch Vorverss. war festgestellt, daß Ggw. von 10 ccm vierfach verd. HCl in 125 ccm W. ohne Einfluss auf die Best. von J mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 13—16. Juli; Z. f. anorg. Ch. 46. 211—14. 19/8. New-Haven. Yale-Univ. Kent Chem. Lab.)  
BLOCH.

B. Gosio, *Anwendung der Tellurite und Selenite zum Nachweis von Verunreinigungen durch Bakterien*. Vf. bespricht die praktische Anwendung der früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 422. 642; C. 1904. II. 175. 289) angegebenen biochemischen Rkk. Die Tellurite geben bei der Zers. durch Mikroorganismen einen schwarzen, die Selenite einen roten Nd., doch ist die Anwendung der ersteren, besonders in Form des *Kakiumtellurits*, vorzuziehen. Erforderlich ist, daß die betreffenden Keime Gelegenheit zur Entw. haben; bei latentem Leben bedarf es besonderer Kunstgriffe, um die Rk. zu bewirken. Andererseits darf auch die Menge der betreffenden Verb. die Grenzen der Wirksamkeit der Bakterien nicht überschreiten. Die der Entw. und der biologischen Wirksamkeit der Keime günstigen Umstände befördern auch die biochemischen Rkk.; Antiseptika z. B. wirken dagegen hinderlich. Nährböden äußern eine verschieden günstige Wirkung; in der Nährbouillon und in Milch geht die Biotellurk. sehr schnell, im Serum z. B. nur langsam vor sich; Zusatz von Zucker, z. B. von 0,5—1% Saccharose, ist günstig. Die Bakterien wirken verschieden energisch auf das Tellurit; die üblichsten Verunreinigungen mit Bakterien, z. B. im atmosphärischen Staub etc., lassen sich gut biochemisch nachweisen. Tote Bakterienkörper können in Berührung mit Kaliumtellurit bleiben, ohne wahrnehmbare Zers. zu bewirken. Besonders geeignet dürfte diese Biotellurk. zur Prüfung von therapeutisch wertvollen *Sera* u. von *Lymphen* sein; irgend eine schädliche Wirkung kann das Tellurit nicht ausüben. Denn es wirkt bereits in einer Verdünnung von 1 : 100 000, 1 : 200 000 oder noch schwächer; bei Tierverss. brachte die Impfung selbst mit 5—10 ccm der Lsg. 1 : 25 000 nur lokale, in wenigen Tagen verschwindende Erscheinungen hervor; in der Praxis aber bei hypodermischen Injektionen verwendet man bekanntlich ganz geringe Mengen, vielfach nur 1—2 ccm. In den gewöhnlichen Substraten behält das Tellurit monatelang seine Wirksamkeit, so daß dieses Reagens auf Ggw. lebender Organismen u. etwaiger Verunreinigungen Beachtung verdient. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 188—91. 6/8.)  
ROTH-Breslau.

Otto Pfeiffer, *Beiträge zur Kohlenuntersuchung*. Die chemische Analyse von Gaskohlen versagt nach der Richtung der Gasausbeute, von welcher der Wert der Kohle doch hauptsächlich abhängt. Hier können nur die Ergebnisse der Versuchsgasanstalt oder noch besser des kleineren, noch übersichtbaren praktischen Betriebs befriedigende Auskunft erteilen. Dagegen gewährt die Analyse allein die Mög-



lichkeit, mit einfachen Hilfsmitteln eine dauernde Kontrolle auszuüben, durch welche sich zum mindesten die Gleichartigkeit der einmal als gut erkannten Kohlsorten nach Maßgabe der leicht zu ermittelnden Güteeigenschaften feststellen läßt. In dieser Hinsicht genügt für die meisten Fälle die Kenntnis des Gehalts an Asche, Schwefel und Koksausbeute durch Tiegelprobe. Bei der Bochumer Probe nimmt man praktisch als Endpunkt der Verkohung das Verschwinden des dunkelrot glühenden Rußbeschlages, der sich beim Abgasen der Kohle um das Loch im Deckel gebildet hat. Man kann die Aschenbest. sehr gut anschließen, wenn man den offenen Tiegel in möglichst schräger Lage auf dem Platindraht-Dreieck der vollen Flamme eines Bunsenbrenners derart aussetzt, daß die Spitze des inneren Verbrennungskegels die Kante des Tiegelbodens eben berührt. Die Ergebnisse stimmen mit der Veraschung im Platinschiffchen völlig überein.

In den weitaus meisten Fällen, insbesondere für die Gasfabrikation, erscheint nur derjenige Schwefel in der Kohle beachtenswert, welcher in irgend welcher Form in das Gas übergeht, der vergasbare Schwefel. Daher ist die ESCHKASche Methode nicht empfehlenswert, dagegen sehr die von HEMPEL (Gasanalytische Methoden 3. Aufl. S. 379). Die Verbrennung der Kohle gelingt hierbei im Platingerß nicht so, wie in einem Asbestnäpfchen, das man sich aus einer naßgemachten Asbestscheibe selbst formen kann und mittels eines dicken Kupferdrahtes aufhängt. Vf. benutzt eine gewöhnliche  $5\frac{1}{2}$  l-Flasche, die mit Sauerstoff gefüllt und mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge beschickt wird. Um die Verbrennung einzuleiten, wird ein Stückchen glimmender Zündschwamm auf die Kohlenprobe (1 g Substanz) gelegt und diese in die Sauerstoffflasche gebracht, wobei der Stopfen ohne weitere Sicherung mäßig fest eingedrückt wird. Die Aufnahme der Verbrennungsgase kann schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde als beendet betrachtet werden, und man kann zur Titration schreiten. Diese erfolgt am besten in der Flasche selbst, deren alkal. Flüssigkeitsinhalt man mit Methylorange und  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure zurücktitriert, unter gelegentlichem Umschwenken und Nachspülen der an der Halswölbung haftenden Fl. mittels neutralen dest. Wassers. Die B. von  $\text{SO}_2$  hat Vf. noch nie beobachtet. Die Menge der gebildeten  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist nur so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Bei 18 Verbrennungen verschiedenster Kohlenmaterialien betrug die gebildete Menge  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Schwefel umgerechnet durchschnittlich 0,018 %, mit den Grenzen 0,014—0,020 %, so daß man diesen Wert als Korrektur anbringen kann. Zur Best. benutzt Vf. die Brucinmethode von WINKLER. Dagegen wird regelmäßig bei der Verbrennung verschiedenartiger Kohlen außer Schwefelsäure und wenig Salpetersäure auch noch Salzsäure in nicht zu vernachlässigenden Mengen gebildet, die sich indessen mit Leichtigkeit bestimmen und als Schwefeläquivalent in Rechnung setzen läßt. Man titriert die neutralisierte Absorptionsfl. nach MOHR. Der für HCl nötige Abzug betrug bis 0,123 % S. Die Übereinstimmung der titrimetrisch und gewichtsanalytisch ermittelten Werte für vergasbaren Schwefel war eine vollkommene. (J. f. Gasbel. 48. 713—15. 12/8. Magdeburg.) Woy.

Nicholas Knight, *Bestimmung von Kieselsäure in einem basisch kohlen-sauren Kalkstein*. Der in HCl unl., zumeist aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Rückstand wurde nach drei Methoden bestimmt. 1. Es wurde der beim Auflösen in HCl bleibende Rückstand gewogen. 2. Es wurde die HCl-saure Lsg. mit HCl nach bekanntem Verf. zur pulverigen Trockene verdampft. 3. Vf. schloß die Verb. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf und fand als Mittel aller Verf.  $\text{CaCO}_3$  93,55 %,  $\text{MgCO}_3$  5,42 %,  $\text{SiO}_2$  0,55 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,50 %. (Chem. News 92. 61—62. 11/8. [4/7.] Cornell College.) MEUSSER.

O. Brunck, *Metallanalyse*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1904. (Chem.-Ztg. 29. 856—61. 16/8.) Woy.

**K. Jene**, *Über Anwendung einer elektrolytischen Zinkbestimmungsmethode in der Praxis*. Vf. führt unter Benutzung eines von v. FOREGGER-GREIFFENTURN herührenden Verf. die Zinkbest. in Erzen, Zinkstaub, Ofenbruch u. a. wie folgt aus: Man löst 0,5 g in Königswasser, verdampft zur Trockne, raucht mit 1—2 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) ab, verd., kocht auf, filtriert und wäscht mit h. W. aus. In dem 80 bis 100 ccm betragenden Filtrat löst man 4—7 g Ätznatron, hält auf 50°, benutzt als Elektrolysierschale eine verkupferte Platinschale oder Nickelschalen u. elektrolysiert bei 1 Atmosphäre Stromdichte u. 3,8—4,2 Volumen Spannung, unbekümmert um die in der Fl. herumschwimmenden Hydroxyde. Die Ggw. von viel Eisen verzögert etwas die Ausscheidung, doch ist das Zink längstens in 2 Stdn. 20 Min. ausgefällt als blauweißer, fest anhaftender Nd. Es wird in bekannter Weise ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit k. W. gut ausgespült und mit absol., säurefreiem A. nachgewaschen und im Luftbad 1—2 Min. getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Der Zn-Nd. wird durch sehr verd.  $\text{HNO}_3$  aus der Schale entfernt. (Chem.-Ztg. 29. 803—4. 29/7.) Woy.

**Utz**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Sublimat in Verbandstoffen*. Die Methode von RUPP zur Best. des Hg durch Fällung des in der Merkuriform vorhandenen Kations als Oxyd, Reduktion durch Formaldehyd zu Metall, Umwandlung des letzteren durch J in Jodid und Best. des überschüssigen Jods durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$  ist zur Best. des Sublimats in Verbandstoffen verwendbar und gibt im Vergleich mit der Methode von FRERICHES (Apoth.-Ztg. 17. 834; C. 1903. I. 251) gute Resultate. (Pharm. Post 38. 491. 27/8. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Untersuchungsstation.) BLOCH.

**George P. Maury**, *Untersuchung von Zinn- und Weisblechabfällen*. Die Mischung besteht aus Metallstückchen sehr verschiedener Größe, verunreinigt mit Oxyden von Zinn, Blei, Eisen, Zink, mit Chlorzink, Kieselsäure, Tonerde, verkohlter Substanz. Vf. beschreibt die Vorbereitung der Proben und ihre Unters. im einzelnen. Er wandte dabei einmal eine mechanische Trennung und zweitens ein Oxydationsverf. mit  $\text{HNO}_3$  an. Dann schmolz er die vorbereitete Substanz mit KCN u. analysierte den Regulus. Wegen den Einzelheiten des analytischen Verf. muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. News 92. 64—65. 11/8.) MEUSSER.

**G. Lacombe**, *Über den Einfluss der Schwefelverbindungen auf die Analyse und die Reinigung der Rohpottaschen*. I. In den Rohpottaschen aus Zuckerrüben und Wollschweiß findet sich der Schwefel außer als Sulfat noch in Form von Sulfiden, Polysulfiden, Thiosulfaten und Rhodanverbindungen, die bei der Analyse, besonders bei der Best. der Alkalität nach DESCROIZILLES durch Titration mit Schwefelsäure Fehler verursachen. Zu deren Vermeidung kann man vor der Titration mit Schwefelsäure die niederen Schwefelverb. durch Schmelzen mit Kaliumchlorat zu Sulfat oxydieren, oder man bestimmt besser die Kohlensäure gewichtsanalytisch, z. B. nach FRESSENIUS u. WILL, wobei man die Schwefelverb. durch Zusatz von Kaliumchromat unschädlich macht. Um eine Einw. auf vorhandene Chloride zu vermeiden, wendet man nur einen geringen Überschuss von Schwefelsäure an. Durch diese Art der Kohlensäurebest. wird auch den durch Ggw. von Silikaten, Aluminaten und Phosphaten verursachten Fehlern vorgebeugt. Die Thiosulfate, die gewöhnlich die Hauptmenge der niederen Schwefelverb. ausmachen, können durch Titration mit Jod bestimmt werden.

II. Wendet man zum Auslaugen der Rohpottaschen nicht Wasser, sondern Pottaschelsg. an, so bleibt das Kaliumsulfat zum größten Teil ungelöst zurück. Es wird calciniert, wobei es durch die kohligen Verunreinigungen zum Teil redu-



ziert wird, und wird in dieser Form als „salins sulfatés“ zu Düngezwecken verwendet. Bei der Analyse dieses Prod. spielen die niederen Schwefelverb. nicht die Rolle wie bei der Pottasche; man bestimmt den Gehalt an Na und dessen Salzen u. erhält durch Subtraktion den Gesamtgehalt an Kaliumsalzen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 22. 1215—21. Juni. Lille.) BLOCH.

**Ad. Lecrenier**, *Analytische Methoden im Laboratorium der Glaswerke von Val-Saint Lambert*. Sand. Die wichtige *Best.* ist die des Eisens. Man bringt 2 g gewaschenen, getrockneten und gesiebten Sand in eine Platinschale von 7 cm Breite und 3 cm Höhe, fügt 9 g trockenes und reines  $\text{KNaCO}_3$  zu, dessen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bekannt ist, mischt innig, setzt den Deckel auf und bringt die Schale in einer kleinen Muffel zur Weißglut, wo sie bis zur vollständigen Lsg. des Sandes und dem ruhigen Fließen der M. bleibt. Beim Abkühlen löst sich die ganze M. in einem Block herunter, den man in einen Berliner Tiegel von 11 cm Höhe und 8 cm Breite gibt. Man fügt bis zur halben Höhe destilliertes W. zu, bedeckt mit einem Deckel und schüttelt bis zur vollständigen Lösung der Masse (der Tiegel darf zur Vermeidung des Eindringens Fe-haltigen Staubes in die Fl. nie offen bleiben). Nach der Lsg. fügt man auf einmal 20 ccm  $\text{HCl}$  (D. 1,2) zu, die Fl. wird sauer,  $\text{SiO}_2$  bleibt in Lsg. als Orthokieselsäure, und bei Zugabe eines Löffels voll reinen Kaliumrhodanats wird eine rote Färbung hervorgebracht, welche kolorimetrisch mit einer anderen von ermitteltem Gehalt verglichen werden kann. Der Fe-Gehalt des Sandes für Kristallglas beträgt 0,005—0,015%, der für andere Gläser bis zu 0,04%. — Al, Kalk, Magnesia werden nach Elimination der Kieselsäure wie gewöhnlich bestimmt.

Zus. der gebrauchten Soda. 99,24%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,38%  $\text{NaCl}$ , 0,15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,12%  $\text{CaCO}_3$ , 0,06%  $\text{MgCO}_3$ , 0,015%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,035%  $\text{H}_2\text{O}$  und Unbestimmtes. Pottasche, calcinierte, enthält 97,10%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,04%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,40%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,36%  $\text{KCl}$ , 0,04%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,017%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,016%  $\text{SiO}_2$ , 0,021%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,006% Kalk; hydratisierte: 83,21%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,04%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,28%  $\text{KCl}$ , 0,03%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,0008%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,0023% unl. Rückstand, 16,44%  $\text{H}_2\text{O}$ . Kalk: 98,9481%  $\text{CaCO}_3$ , 0,0246%  $\text{CaSO}_4$ , 0,0072%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 0,6420%  $\text{MgCO}_3$ , 0,0111%  $\text{MnCO}_3$ , 0,0030%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,0312% organ. Substanz, 0,1264% unl. Rückstand (mit 0,0077%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0,2000%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,0141% Totaleisen.

Bei *Bleigläsern* wird nur reinstes Blei verwendet. *Best. des Eisens*. Man löst 20 g granuliertes Pb in  $\text{HNO}_3$  in leichtem Überschuss, bringt es in einen Kolben mit Marke 250 ccm, fügt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, genug, um Pb als Sulfat zu fällen, verd. bis zur Marke, filtriert, nimmt 200 ccm des Filtrats (entsprechend 16 g Pb), dampft sie zur Trockne, nimmt den Rückstand in 1 ccm konz.  $\text{HCl}$  und wenig W. auf, giefst in ein Becherglas von 500 ccm, fügt eine abgemessene Menge  $\text{KSCN}$  und bestimmt wieder wie oben durch kolorimetrischen Vergleich. — *Best. des Kupfers*. Man verfährt wie bei Fe und nimmt den Trockenrückstand von 200 ccm in  $\text{HCl}$  auf, verdünnt diese auf 100 ccm in einer Röhre, fügt  $\text{NH}_3$  bis zur Alkalität zu und vergleicht die blaue Farbe der ammoniakal. Cu-Verb. mit einer Reihe von Vergleichsfärbungen.

*Analyse des Glases*. Man konstatiert zuerst das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Blei. Bleifreies Glas: Man übergießt 2 g Glaspulver in einer Platinschale mit etwa 10 ccm W., fügt 25 ccm reine  $\text{HF}$  (D. 1,3) zu, erhitzt einige Minuten gelinde, fügt nach vollständiger Einw. einige ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5) zu, dampft zur Trockne, erhitzt dann auf offenem Feuer bis zum vollständigen Vertreiben des  $\text{HF}$ , nimmt den Rückstand mit  $\text{HCl}$ -haltigem W. bis zur vollkommenen Lsg. auf, fällt As und Sb in der sauren Lsg. durch  $\text{H}_2\text{S}$ , trennt As und Sb in der königswässrigen Lsg. mittels Weinsäure und Ammoniak, bestimmt As als Ammonium-

magnesiumarseniat und Sb mittels  $H_2S$ . Im Filtrat werden die anderen Metalle wie gewöhnlich bestimmt. Bei bleihaltigem Glas ist der Gang der Analyse der gleiche, nur muß der Trockenrückstand mit ziemlich konz.  $HCl$  aufgenommen werden, um das ausgeschiedene  $PbSO_4$  in Lsg. zu bringen, das dann mit As und Sb zugleich als  $PbS$  gefällt wird. — Das Pb als  $PbSO_4$  zu bestimmen, wäre unrichtig, da dieses in Ggw. von  $K_2SO_4$  eine ziemliche Menge des letzteren zurückhält.

Kalialsalpeter. Best. des vorhandenen  $NaCl$ .

Natronsalpeter roh. 2,325% W. und organ. Substanzen, 87,433%  $NaNO_3$ , 7,201%  $KNO_3$ , 0,012%  $KNO_2$ , 1,702%  $KCl$ , 0,225%  $KJO_3$ , 0,014%  $CaCO_3$ , 0,546%  $MgSO_4$ , 0,149%  $MgCO_3$ , 0,005% l.  $Fe_2O_3$ , 0,006%  $Al_2O_3$ , 0,127% unl.  $Fe_2O_3$  +  $Al_2O_3$ , 0,0098% Totaleisen. — Raffiniert: 1,925%  $H_2O$ , 96,824%  $NaNO_3$ , 0,751%  $KNO_3$ , 0,351%  $KCl$ , 0,104%  $K_2SO_4$ , 0,023%  $KJO_3$ , 0,001%  $CaCO_3$ , 0,003%  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$ , 0,008% unl. Rückstand, 0,001% Totaleisen.

Braunstein. 1,39%  $H_2O$ , 90,2%  $MnO_2$ , 0,09%  $PbO_2$ , 0,03%  $NiO$ , 0,68%  $Fe_2O_3$ , 1,14%  $Al$ , 0,05%  $ZnO$ , 0,90%  $CaCO_3$ ; unl. Rückstand: 4,02%  $SiO_2$ , 0,20%  $Al_2O_3$ , 0,04%  $Fe_2O_3$ , 1,26%  $BaSO_4$ ; 0,72% Totaleisen.

Flusssäure. Ist sehr wichtig, ihre Zus. muß sorgfältig kontrolliert werden nach Dichte, Best. der  $H_2SO_4$ . 10 g im Platinrohr in einer Pt-Schale auf dem Wasserbad verdampft; sind  $HF$  u.  $H_2F_6Si$  entwichen, bestimmt man  $H_2SO_4$  alkalimetrisch. *Kieselfluorwasserstoffsäure*. Nach einem annähernden Vorvers. neutralisiert man 5–25 g  $HF$ , die mit W. verdünnt werden, in einer Platinschale mittels  $KOH$ , fügt ammoniakal.  $Zn$ -Lsg. mit etwas Ammoniumcarbonat zu und dampft bis zum Entweichen der Ammoniumverbb. ein. Der Rückstand, ein Gemisch von  $ZnO$  und  $SiO_2$ , wird nach dem Waschen mit  $HCl$  behandelt,  $SiO_2$  abgeschieden und aus ihrem Gewicht die Kieselflußsäure berechnet.  $HF$  selbst wird aus der Differenz der Gesamtacidität minus  $H_2SO_4$  u.  $H_2SiF_6$  berechnet. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 404–12. Nov.-Dez. 1904. Lab. des cristalleries du Val-Saint-Lambert.)

BLOCH.

Albert E. Leach und Hermann C. Lythgoe, *Nachweis und Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in Gemischen beider durch das Immersionsrefraktometer*. Vff. fanden, daß die Brechungsindizes von Methyl- u. Äthylalkohol so stark differieren, daß diese Eigenschaft für den *Nachweis und die Best. von Methylalkohol* in Alkoholgemischen verwertet werden kann. Zur Best. des Brechungsvermögens benutzten Vff. das früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1196) beschriebene ZEISSsche Immersionsrefraktometer. Während 91 gewichtsprozentiger Äthylalkohol (U. S. Pharmakopöe) mit dem Immersionsrefraktometer die Brechungszahl 93,3 gibt, ist diese bei 91 gewichtsprozentigem Methylalkohol 14,9. 50%ig. Äthylalkohol hat eine Brechung von 90,3°, während bei gleich starkem Äthylalkohol die Brechungszahl 39,8 beträgt. Alle Ablesungen wurden bei einer Temperatur von 20° gemacht. Die Abhandlung enthält eine Tabelle, in welcher für beide Alkohole der Gehalt nach Gew.-% angegeben ist, der jedem Skalenteil des Refraktometers (bei 20°) entspricht. Der Unterschied der Brechung beider Alkohole variiert sehr bei verschiedenen Stärken. Beim Methylalkohol steigt die Brechung von 0% (alkoholfreies W.) ausgehend, wo die Brechungszahl 14,5 beträgt, allmählich, bis bei einem Gehalt von ca. 50% Methylalkohol als Maximum die Zahl 39,8 erreicht wird. Dann fällt die Brechungszahl bei den höheren Konzentrationen des Methylalkohols schnell, bis bei 100%ig. A. die Brechung nur noch 2,0 beträgt. Beim Äthylalkohol steigt die Brechungszahl sehr schnell von 0 bis auf ca. 75% Alkoholgehalt. Es wird dann ein Maximum von 101,0 erreicht. Die Brechungszahl fällt dann wieder allmählich bis auf 91,0 bei 100%igem Äthylalkohol. Zum Nachweis von Methylalkohol in Alkoholgemischen wird das in der bei der Prüfung alkoh. Fll. üblichen Weise erhaltene Destillat mit dem Immersionsrefraktometer untersucht. Entspricht die



Brechungszahl dem in der üblichen Weise aus der D. ermittelten Alkoholgehalte, so ist sicher kein Methylalkohol zugegen. Eine niedrige Brechungszahl zeigt dagegen die Ggw. von Methylalkohol an, falls die Lsg. außer W. und A. keine brechenden Substanzen enthält.

In einer zweiten Tabelle sind sowohl für Methyl- als auch für Äthylalkohol die Brechungszahlen des Immersionsrefraktometers zusammengestellt, die jedem % A. entsprechen. Durch Vergleich mit den Zahlen dieser Tabelle kann sofort ermittelt werden, ob eine Lsg. von gegebenem (d. h. aus der D. ermitteltem) Alkoholgehalte der Alkohol, Äthyl- oder Methylalkohol oder ein Gemisch beider ist. Vff. zeigen dann an Beispielen, wie mit Hilfe dieser Tabelle der Methylalkoholgehalt quantitativ bestimmt werden kann. Aus den Resultaten, die bei willkürlich hergestellten Gemischen erhalten wurden, geht hervor, daß die Best. mit ziemlicher Genauigkeit ausgeführt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 964—72. Aug. Dep. of Food and Drug, Inspection of the Massachusetts State Board of Health.)

ALEXANDER.

E. Schmitt, *Die stickstoffhaltigen Substanzen des Glycerins und der Fette*. Vff. hat eine größere Menge Glycerin, das als Nahrungsmittel dienen sollte und in Marseille als reines und destilliertes Palmölglycerin verkauft wurde, untersucht u. alle Eigenschaften eines guten Prod. daran gefunden, neutrale Rk., D. 1,240, 7,570% W., nur Spuren von Kalk,  $\text{Cl}_2$ , u. einer reduzierenden Verb. In vorläufiger Unters. waren beim Durchschütteln von 100 g Glycerin mit 5 ccm  $\text{HCl}$  u. 10 ccm gleicher Teile Ä. und PAe. Verb. mit einem an Propylamin und Carbylamin erinnernden Geruch aufgefunden worden, die sich  $\text{FeCl}_3$  gegenüber wie  $\text{NH}_3$  verhielten, mit NESSLERS Reagens einen reichlichen Nd. lieferten, dagegen weder mit Jodjodkalium, noch mit Ferriferricyanid reagierten.

In wiederholter Unters., bei der durch Erwärmen mit Tierkohle keine Verb. hatte isoliert werden können, wurden 9,7 kg Glycerin mit 0,5 l Natronlauge destilliert und 0,5 l aufgesamelter alkal. Fl. von widerlichem Geruch nach Neutralisieren mit  $\text{HCl}$  zur Trockne gedampft. Es wurden so 2 g einer halbkristallinen Substanz erhalten, die in A. fast völlig l. war u. in alkoh. Lsg. Kristalle lieferte, aus deren  $\text{N}_2$ - und  $\text{Cl}_2$ -Best. man nur schließen konnte, daß es Salze der Amine, Carbylamine u. vielleicht amidierter Derivate, Glykokolle etc. sind. Diese Verb. müssen als Zerfall- u. Oxydationsprodd. der Albuminoide und  $\text{N}_2$ -Verb. angesehen werden, die in den Fetten vor der Verseifung als färbende, schmeckende und riechende Prinzipien vorhanden waren. (Les Corps Gras industriels 32. 20—21. 1/8.) LEIMBACH.

P. Carles, *Untersuchung der Weintrester*. Man geht jetzt in weiteren Kreisen dazu über, die in den Weintrestern noch enthaltenen Mengen Weinsäure zu gewinnen. Diese ist nach verschiedenen Weinbaugebieten wechselnd teils nur als Weinstein, teils bis zum gleichen Verhältnis als Kalksalz gebunden. Ersteren kann man durch h. W. allein ausziehen, letzteres nur nach vorhergehender Umsetzung mit verd. Mineralsäure. Zur Best. der vorhandenen Weinsäure kocht Vff. 200 g Trester erst wiederholt mit W. aus, den Rückstand mit W. +  $\text{HCl}$ . Aus den getrennten Auszügen fällt er die Weinsäure durch Ca-Acetat aus. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 303—6. 15/8.)

WOY.

A. Astruc und G. Péguirier, *Die Bestimmung des Pyramidons*. LEMAIRE hat (Ann. Chim. anal. appl. 9. 433) die Fällbarkeit des Antipyrins durch Pikrinsäure zu einer Bestimmung dieser Base benutzt. Die Verfasser verwenden das gleiche Prinzip. Man l. 0,231 g Pyramidon in 10 ccm W., fällt durch 40 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Pikrinsäure (11,45 g : 1 l), schüttelt einige Minuten und titriert 25 ccm Filtrat, Phenolphthalein als Indikator, mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Werden hierzu n ccm Lauge verbraucht,

so ist der Pyramidongehalt der Probe =  $(40-4n) \cdot 5$ . (Ann. Chim. anal. appl. 10. 302—3. 15/8.) Woy.

Rudolf Hefelmann, *Über die Grundlagen der Beurteilung des Himbeersirups*. Nach Vfs. Ansicht führen die von SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 4. 97; C. 1900. I. 640) selbst für Himbeersaft gegebenen Zahlen bei kritischer Prüfung zu anderen Schlüssen und zu anderen Grenzzahlen, als SPAETH daraus herleiten zu müssen glaubt. Vf. stellt die von SPAETH für 20 reine, vergorene Himbeersäfte gegebenen Zahlen für % Asche, Alkalität der Asche in cem normale S. u. hieraus berechnet die BUTTENBERG'sche Alkalitätszahl, das ist Alkalität für 1 g Asche, zusammen. Er berechnet hieraus den Mindest-, Höchst- und Mittelwert der Asche 0,356—0,684—0,515, der Alkalität 5,6—7,6—6,65, der Alkalitätszahl 10,2—17,9—13,1. 45% der SPAETH'schen Rohsäfte hatten unter 0,501% Asche. Obige 20 reinen, vergorenen Rohsäfte SPAETH's müßten, falls aschefreier oder ganz ascheärmer Zucker zum Einkochen verwendet u. der Verdampfungsverlust wieder durch Wasserzusatz ergänzt würde, nach Arzneibuchvorschrift zu Sirupen mit folgenden Kennzahlen führen: % Asche Mindest- 0,125, Höchst- 0,239, Mittelwert 0,180, Alkalität ebenso 1,96—2,66—2,33, Alkalitätszahl 10,2—17,9—13,1. Hiernach würden nicht weniger als 85% der Säfte der SPAETH'schen Anforderung an den Mindestaschengehalt nicht genügen. Der wechselnde Aschengehalt des Zuckers ist der Grund, warum die SPAETH'schen Grenzzahlen als rationelle Grundlage für die Beurteilung des Himbeersirups nicht mehr beibehalten werden können. Der SPAETH'sche Rohsaft Nr. 19, dessen Aschengehalt dem Durchschnitt vieler diesjähriger Rohsäfte sehr nahe kommt, würde mit aschefreiem Zucker einen Sirup von 0,151% Asche, mit Zucker von 0,007% Asche einen Sirup von 0,155%, mit 0,06% Asche enthaltendem Lompenszucker aber einen Sirup von 0,194% Asche ergeben. Da z. Z. nichts zuverlässiges darüber bekannt ist, welchen Aschengehalt der in den zahllosen Betriebsstellen zur Himbeersirupfabrikation verwendete Zucker besitzt, und sich der Aschengehalt der Zucker auch künftighin der Kenntnis des Analytikers meist entziehen wird, so ist es nicht angängig, nach dem bisher kritisch noch nicht nachgeprüften Vorschlage JUCKENACK's aus den Kennzahlen des analysierten Sirups diejenigen des zu Grunde liegenden Rohsaftes zurückzuberechnen. Während JUCKENACK im Mittel aus 5 eigenen u. 24 fremden Analysen bei reinen Rohsäften durchschnittlich 0,539% Asche und 6,66 cem N-Säure Alkalität, entsprechend 12,35 Alkalitätszahl findet, berechnet er zurück aus 21 eigenen und 17 fremden Analysen von reinen Himbeersirupen für Rohsaft im Mittel: 0,8006% Asche u. 8,37 cem N-Säure Alkalität, entsprechend 10,45 Alkalitätszahl. Auf eine Eindickung beim Einkochen ist diese Erhöhung der Zahlen, die bis 32,6% geht, keinesfalls zurückzuführen, zumal der Verdampfungsverlust beim Sirupkochen nachträglich durch Wasserzusatz ergänzt wird, sondern auf den Aschengehalt des Zuckers. Umgekehrt stimmen bei den 5 BUTTENBERG'schen Sirupen (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 141; C. 1905. I. 773), die mit sehr aschearmem Zucker hergestellt wurde, die gefundenen und die nach JUCKENACK berechneten Zahlen gut überein. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die SPAETH'sche Grenzzahl von 0,2% für Asche von Himbeersirup unbegründet ist, weil sie eine variable Unbekannte, den Aschengehalt des Zuckers, einschließt, eine Variable, die dem realsten Fabrikanten zum Nachteil, einen unredlichen Fruchtpresser aber zum unberechtigten Vorteil werden kann. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Rückberechnung des Rohsaftes nach JUCKENACK aus dem Sirup als unzulässig zu verwerfen. Die weitere Verfolgung der BUTTENBERG'schen Alkalitätszahl selbst, ihres Verhältnisses zur Gesamtasche und einzelnen Aschebestandteilen verspricht Aussicht auf Erfolg. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 281—87. 15/8. [8/8.] Dresden.) Woy.



E. Pfuhl, *Über die Entstehung, Erkennung und Behandlung undichter Fleischkonservenbüchsen*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (Z. f. Hyg. 48. 184; C. 1905. I. 836) setzt Vf. die Ursachen auseinander, die zu einer nachträglichen Verunreinigung der Konservenbüchsen mit Bakterien führen können. Es geschieht dies durch Undichtheiten der Blechbüchsen, die vor oder nach der Sterilisation entstanden sind. Die Undichtigkeit oder das Undichtwerden macht sich in der Regel durch das Austreten von Bouillon bemerkbar, sobald der Druck außerhalb der Büchse geringer wird als im Inneren. Vor allem sind es die Falznähte, die bei der Sterilisation undicht werden. Die hervorgequollene Bouillon, die durch die Undichtheiten des Falzes hindurch mit dem Büchseninhalt in Verb. stand, kann sich mit Bakterien verunreinigen, diese wuchern dann bis in das Innere der Büchsen hinein und bringen den Inhalt zum Verderben. Die nachträgliche Infektion ist dann noch dadurch möglich, daß sich der Inhalt der Büchsen bei der Abkühlung rascher zusammenzieht, als die Wandungen einspringen, und daß deshalb in den Büchsen ein Unterdruck entsteht, der saugend auf die Umgebung wirkt. Mangelhafte Falze waren bei den kleineren, cylindrisch geformten Büchsen der Armeeconservfabriken nicht festzustellen, wohl aber bei den größeren, viereckigen Büchsen.

Vf. beschreibt die Verf., nach welchen man Büchsen auf etwaige Undichtheiten prüfen kann; die Prüfungen beruhen einmal auf genauer Unters. mit bloßem Auge, zweitens — wo auf diese Weise keine Undichtheiten herauszufinden sind — auf starkem Erhitzen im Autoklaven, wobei sich beim Abkühlen ein Herausquellen von Flüssigkeitstropfen zeigen wird. Drittens stellt man die abgekühlten Büchsen in einen mit sd. W. gefüllten Bottich; da nun Büchsen, die einen Teil ihrer Bouillon verloren haben, beim Abkühlen Luft aufnehmen, so muß diese nach der Erwärmung des Inhaltes herausgepresst werden und sich dabei durch das Aufsteigen von Luftblasen bemerkbar machen. Schließlich bringt man die Büchsen in w. Zustande in einen luftdicht verschließbaren Glaskasten und verd. darin die Luft auf  $\frac{1}{5}$  Atm., wobei aus den Undichtheiten der Büchsen Bouillon mit Luft gemischt oder Bouillon allein austritt. Dieses Verf. wendet man am besten im Anschluß an das Heißwasserbad an. (Z. f. Hyg. 50. 317—33. Berlin.) PROSKAUER.

James O'Sullivan, *Eine Methode zur Bestimmung der proteolytischen Kraft von Pepsin*. Bei den bisherigen Methoden liefs man Pepsin in salzsaurer Lsg. entweder auf nicht koaguliertes Hühnereiweiß einwirken und bestimmte zum Schluss das verbliebene, noch koagulierbare Eiweiß, oder man bestimmt die Lösungsfähigkeit von Pepsin auf koaguliertes Hühnereiweiß oder Blutalbumin. In beiden Fällen ist eine Filtration nötig, die manchmal gar nicht durchführbar ist. Vf. benutzt eine Methode, die sich an die bei der Prüfung der diastatischen Kraft von Malz vom Vf. (Journ. Fed. Inst. Brew. 5. 167) erprobten Arbeitsweise anschließt und sich der gleichen Apparatur bedient. Man trennt das Weißer von 3 Hühnereiern sorgfältig ab, mischt gut durcheinander, setzt es in einer flachen Nickelschale auf ein k. Wasserbad, wärmt dieses langsam an, bis das Eiweiß gerinnt, u. läßt noch 10 Minuten lang stehen. Man hält die Schale bedeckt, um die B. einer unl. Oberhaut zu vermeiden. Man läßt abkühlen und schneidet aus der etwa 3 mm dicken Eiweißschicht mit einem Korkbohrer Scheiben von 5 mm Durchmesser. Die beiden Glasylinder stehen in einem konstant auf 41° gehaltenen Wasserbade. Man beschickt sie mit 200 ccm einer 0,25%igen HCl und einer abgewogenen Menge des Eiweißes, bringt den Rührapp. in Gang u. gibt, wenn die Temperatur 40° erreicht hat, eine gewogene Menge des Pepsins hinein. Der Fl. entnimmt man mit einem Glasrohr, dessen Ende durch einen Wattepfropfen gegen Einsaugung des fein verteilten festen Eiweißes geschützt ist, eine bestimmte Fl.-Menge u. bestimmt in dieser

den N-Gehalt nach KJELDAHL. Die in Lsg. gehende N-Menge ist ein gutes Maß für die proteolytische Kraft des Pepsins. So wurden von 1 g Fibrin durch 0,5 g Pepsin in 2 Stdn. 84,7% Eiweiß ( $N \times 6,2$ ) verdaut von vorhandenen 87,4%, von 5 g Hühnereiweiß durch 0,6 g Pepsin in 22 Stdn. 12,37% Eiweiß von vorhandenen 12,93%. Die Menge des der Verdauung ausgesetzten Eiweißes scheint für die ersten Stadien der Einw. die Höhe des in Lsg. gehenden Anteils nicht zu beeinflussen, weiterhin wächst die gel. Menge vergleichsweise bei höherer Anfangszugabe. Blutfibrin wird infolge seiner feineren Verteilung schneller gel., als Hühnereiweiß. Das Pepsin bedarf ebenso wie die Zymase der Ggw. von Zymase, um ihre volle Wirkung entfalten zu können. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 830—32. 15/8. [3/5.] Nottingham.) Wox.

Ernest Milliau, *Verfahren zur Ermittlung der Reinheit von Coprahöl*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 521.) Cotonöl, gegen die gewöhnlichen Reagenzien unempfindlich, gibt in Mischung mit Coprahöl die Phloroglucinresorcinrk. mit voller Schärfe. Setzt man zu derselben Mischung frisches Sesamöl u. schüttelt das Ganze mit dem gleichen Volumen reiner HCl, so nimmt nach wenigen Augenblicken der saure Teil charakteristische Grünfärbung an. (Les Corps Gras industriels 32. 18—20. 1/8.) LEIMBACH.

X. Rocques, *Bestimmung des Glycerins in Likörweinen*. Likörweine unterscheiden sich von den durch Stummachen des Mostes erhaltenen Süßweinen durch einen der Gärung entstammenden Glyceringehalt. Nach einem Vorschlag von RICHE liegen stummgemachte Moste vor, wenn der Glyceringehalt unter 0,1 g für 100 ccm Wein beträgt. Vf. ist auf Grund seiner großen Praxis zu folgender Arbeitsweise gekommen: Man dampft 200 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein, bis der Rückstand sirupös wird, aber doch noch fließt. Man bringt den Rückstand in eine Reibschale von mindestens  $\frac{1}{2}$  l Fassungsraum, indem man mit wenig W. nachspült, u. gibt eine dem vorhandenen Zucker gleiche Menge fein gepulverten Ätzkalk unter ständigem Reiben zu. Die sich am Stößel hinaufziehende Kalkmenge reibt man mit einem Spachtel ab, lockert mit diesem auch den Schaleninhalt und läßt etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen. Darauf gibt man portionsweise 200 ccm A. von 96—97% zu unter stetem Verreiben, läßt dann wieder  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen, filtriert durch ein oder mehrere Filter ab u. wäscht die Filter mit A. aus. Das Filtrat säuert man durch eine alkoh. Lsg. von Weinsäure aus, gibt einige Bimssteinstückchen zu, verjagt den Hauptteil des A. und bringt den Destillationsrückstand, etwa 15—20 ccm, in eine flache Schale, gibt 3—5 g Ätzkalk und 10 g feinen Sand zu, mischt mit einem Glasstab gut durch und läßt im luftleeren Exsikkator eintrocknen, wozu meist 12 Stdn. nötig sind. Den Rückstand bringt man in ein trockenes 200 ccm-Kölbchen und reibt die Schale mit Sand aus, fügt 80 ccm reinen Essigäther und 20 ccm A. zu, verschließt das Kölbchen gut und schüttelt während 2 Stdn. wiederholt tüchtig durch. Dann filtriert man und läßt einen aliquoten Teil, etwa 75 ccm, in einem gewogenen Verdampfungskölbchen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunsten, läßt 3 Tage über Schwefelsäure stehen und wägt. Das so erhaltene Glycerin ist nur schwach gefärbt, ist frei von Zucker und nur sehr wenig aschenhaltig.

Der von TRILLAT als Lösungsmittel für Glycerin empfohlene Essigäther löst bei 20° in 100 Tln. nur 1,34 g Glycerin, während das vom Vf. erprobte Gemisch von 80 Tln. Essigäther u. 20 Tln. A. 8,06 g Glycerin löst, ohne merkliche Mengen anderer Bestandteile aus dem vorbereiteten Weinrückstände aufzunehmen. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 306—9. 15/8.) Woy.



**D. Lloyd Howard**, *Zur Trennung von Strychnin und Brucin*. Bei der KELLERschen Methode der Trennung von Strychnin u. Brucin sollen nur 96% des Strychnins erhalten werden. Im Gegensatz hierzu fand Vf. stets über 100% wieder. Behandelt man Brucin allein nach der Vorschrift von KELLER, so hinterblieb bei 0,412 g Einwage nur ein Rückstand von 0,002 g, so daß hierdurch die Erhöhung der Ausbeute nicht erklärlich ist. Zur Aufklärung hat Vf. eine Reihe von Verss. mit reinem Strychnin angestellt. Beim Lösen in  $H_2SO_4$  ohne  $HNO_3$ -Zusatz, Ausschütteln mit Chlf. und Benutzung von  $NH_3$  als Waschmittel werden 100,7% erhalten, bei Benutzung von  $NH_3$  D. 0,959: 101,4%, beim Trocknen der Lösungsf. mit  $CaCl_2$  101,3%, doch war der Rückstand chlorhaltig. Bei Benutzung von Chlf. als Lösungsmittel ohne Behandlung mit S. wurden nach zwölfstündigem Trocknen bei 100° 100,9% erhalten, welche Ausbeute sich auch durch weiteres Trocknen bei 110° nicht erniedrigte, Ä. ergab bei gleichem Vers. 100,7%, ein Gemisch von Chlf. und Ä. 100,8%. Beim Lösen des Strychnins in Ä. u. Verjagen des letzteren trat eine Gewichtsänderung nicht ein, ebenso nicht beim Lösen des Chlf.-Auszuges oder äth. Auszuges in Ä. und Verjagen dieses. Ein Gemisch von Bzl. und Amylalkohol ist unbrauchbar. Von Bedeutung sind Länge der S.-Einw. u. Temperatur. 3½ stünd. Stehen bei 21° ließ aus einem Strychnin-Brucingemisch nur 90,3% des eingewogenen Strychnins wiederfinden, 17 stünd. Stehen bei 21° nur noch 80,7%, ebenso langes Stehen bei 0° aber 100,3%, 2 stünd. Stehen bei 0° 100,7%, also die gleiche Menge wie bei direktem Lösen des Strychnins in Chlf. oder Ä. ohne Säurebehandlung. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die KELLERSche Methode, falls genügend niedrige Temperaturen innegehalten werden, eine vollständige Beseitigung des Brucins und Trennung desselben vom Strychnin gestattet. (The Analyst 30. 261—63. Aug. [7/6.] Woy.

**E. Valenta**, *Harzessenz, Kienöle und Terpentinöle, ein Beitrag zur Prüfung des Terpentinöls*. Das bei der trockenen Dest. von Kolophonium erhaltene Nebenprod., Harzessenz oder *Pinolin* bezeichnet, gibt von 160° ab Fraktionen, die zur Verfälschung von Terpentinöl dienen können. Bei dem rektifizierten Pinolin zeigten die niedrigst siedenden Fraktionen unbedeutende Linksdrehung, welche bis zum Siedepunkte 176° stieg, von da an abnahm, um dann in eine mit dem Siedepunkte steigende Rechtsdrehung überzugehen. Lichtbrechungs- u. Drehungsvermögen der zum Versetzen von Terpentinöl in Betracht kommenden Fraktionen können zur Erkennung eines Pinolinzusatzes nicht in Betracht kommen. Dagegen gibt Pinolin mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen  $H_2SO_4$  versetzt eine intensiv grüne Färbung. Ebenso gibt Pinolin, wenn man 1 Tl. desselben mit 1—2 Tln. einer 6%ig. Lsg. von Jod in Chlf. oder  $CCl_4$  versetzt u. im Wasserbade oder vorsichtig über der Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt, intensiv grüne bis olivgrüne Färbungen, Kienöle zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen *Goldchloridlsg.* aus. Schüttelt man gleiche Volumina 1%ig. Goldchloridlsg. u. Kienöl in einem Reagensglas und erhitzt eine Minute im Wasserbade und schüttelt wieder, so zeigen reine Terpentinöle nur in der Ölschicht eine Ausscheidung von Gold. Die Lsg. selbst wird nicht entfärbt. Die Öle der Kienölgruppe, ob raffiniert oder nicht, desgleichen Pinolin entfärben die Goldlsg. vollkommen. (Chem.-Ztg. 29. 807—8. 29/7. Wien. Photochem. Lab. d. k. k. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt.) Woy.

**E. Berté**, *Über eine neue indirekte Bestimmungsmethode der Aldehyde im Citronenöle*. Vf. berechnet aus dem Unterschied zwischen den Ablenkungen des ursprünglichen Öles und des Terpens bei gleichen Temperaturen die Menge der im Öle enthaltenen Aldehyde nach der Formel  $C = \frac{100 (A - a)}{A}$ , wo  $a$  die Drehung des ursprünglichen,  $A$  die des von Aldehyden befreiten Öles,  $C$  die prozentische

Menge der Aldehyde darstellt. In einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben schüttelt man 10 ccm Öl mit 50 ccm einer gesättigten Kaliumdisulfatlsg. nach Aufsetzen eines 40—45 ccm langen Glasrohres bis zur B. einer Emulsion u. hält dann 10 Minuten auf einem sd. Wasserbade unter wiederholtem Umschütteln und Vermeidung einer zu hohen Erwärmung. Man läßt die Mischung erkalten, erwärmt nochmals 5 Minuten unter kräftigem Schütteln, dann läßt man wieder erkalten, bringt in einen Hahntrichter, trennt die obere Schicht nach längerer Ruhe ab, wäscht das abgeschiedene Terpen zweimal durch ein wenig W., entwässert durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert und polarisiert. Citronenterpen behält bei dieser Behandlungsweise das Drehungsvermögen  $+66^\circ$  bei  $20^\circ$  unverändert bei. Vf. fand nach diesem Verf. in 7 Proben reiner Citronenöle 6,85—7,40% Aldehyde. Die Ergebnisse waren an selbst hergestellten Mischungen sehr befriedigend. In einem terpenfreien Konzentrate fand Vf. polarimetrisch 65,72% Aldehyde nach der alten Methode von SOLDAINI u. BERTÉ 65,15%. (Chem.-Ztg. 29. 805—6. 29/7. Messina.) Woy.

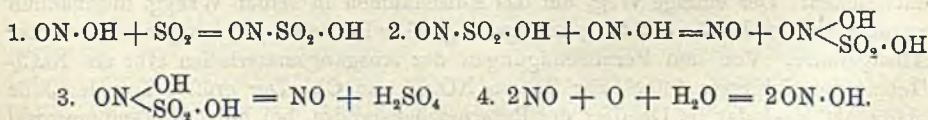
## Technische Chemie.

J. Brand und J. Jais, *Über den angeblichen Sodagehalt von Betriebswässern*. Nach DRAVES (Chem.-Ztg. 27. 1219; C. 1904. I. 316) enthalten alle Wässer, welche nach längerem Kochen noch Alkalität zeigen, Soda. Diesen angeblichen Sodagehalt bestimmt er durch Eindampfen des W. auf das halbe Volumen, Filtration und Titration des Filtrats mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange. Im Gegensatz hierzu wird konstatiert, dafs, wie schon SOLTSIEN (Pharm. Zeitung. 49. 218; C. 1904. I. 1104) angibt, der Abdampfrückstand der meisten Wässer alkal. reagiert, was aber zum gröfsten Teil durch *Magnesiumcarbonat* bedingt ist. Die Unters. von Münchener Leitungswasser nach DRAVES ergab einen Gehalt von 5,83 Tln. Soda in 100 000 Tln. W., während es in Wirklichkeit frei von Soda ist. Beim Eindampfen dieses W. auf die Hälfte bleiben 96% der ursprünglich vorhandenen Magnesia in Lsg. (3,07 Tle. in 100 000 Tln. W.); dampft man 2 l Münchener Leitungswasser auf dem Wasserbad zur Trockne u. extrahiert mit 1 l kochendem W., so lösen sich 1,92 Tle. Magnesia pro 100 000 Tle. des ursprünglichen W. Um festzustellen, ob ein W. mit stark alkal. reagierendem Rückstand die Alkalität einem Gehalt an Soda oder Magnesiumcarbonat verdankt, dampft man 100 ccm auf dem Wasserbad zur Trockne und übergießt den Rückstand mit 5 ccm 50%ig. A. — Färbt der alkoh. Extrakt Curcumapapier nicht, so stammt die alkal. Rk. von *Magnesiumcarbonat*, das in 50%ig. A. unl. ist; bei Anwesenheit auch geringer Mengen Soda färbt sich das Curcumapapier braun. (Z. f. ges. Brauw. [2] 28. 569—71. 25/8. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) BLOCH.

F. Raschig, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses. Die Oxydation des Stickoxyds*. (Forts. von Z. f. angew. Ch. 17. 1777; C. 1905. I. 79.) Vf. faßt das Ergebnis seiner großen Arbeit dahin zusammen: 1. Stickoxyd geht beim Zusammentreffen mit Sauerstoff schnell in das Anhydrid der salpetrigen S.  $\text{N}_2\text{O}_3$  über, und dieses oxydiert sich langsam weiter zu Stickstoffdioxyd,  $\text{NO}_2$ , bezw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Die beiden Reaktionszeiten verhalten sich zueinander etwa wie 1 : 100. — 2. In der sauerstoffarmen Luft der Bleikammer gebraucht das Stickoxyd schon für die Oxydation bis zur salpetrigen S. eine Zeit von etwa 3 Sek., zur Weiteroxydation zum Stickstoffdioxyd würden demnach rund 5 Min. nötig sein. Da es unwahrscheinlich ist, dafs in der Bleikammer  $\text{N}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SO}_2$ -Moleküle so selten zusammentreffen sollten, dafs ersteres Zeit zur Weiteroxydation zum  $\text{N}_2\text{O}_4$  gewänne, so muß man annehmen, dafs dasjenige Stickoxyd, welches in der Bleikammer mit  $\text{SO}_2$  reagiert, das Trioxyd  $\text{N}_2\text{O}_3$



ist. — 3. Zum selben Schluß kommt man, wenn man beobachtet, wie sich  $N_2O_4$  u.  $N_2O_3$  bei Ggw. von W. zu  $SO_2$  verhalten.  $N_2O_4$  wirkt gar nicht darauf ein, sondern löst sich zu  $HNO_3$  und  $HNO_2$  auf, von denen nur letztere mit  $SO_2$  in Rk. tritt.  $N_2O_3$  tritt direkt mit  $SO_2$  zusammen. Man kann daher mit Hilfe von 1 Mol.  $N_2O_3$  mehr  $SO_2$  in  $SO_3$  überführen, als durch 1 Mol. des sauerstoffreicheren  $N_2O_4$ . — 4.  $N_2O_3$  oder nitrose Gase, welche ihm nahestehen, lösen sich leicht und fehlerlos in starker  $H_2SO_4$  auf, aus deren Analyse man demnach mit Sicherheit auf ihre Zus. schließen kann. Von Natronlauge dagegen wird  $N_2O_3$  nicht so leicht aufgenommen, ebenso schlecht auch von W., u. beim Lösen entsteht kein reines Nitrit, bezw. nicht ausschließlich salpetrige S., sondern ein Teil des  $N_2O_3$  spaltet sich dabei in  $NO$  u.  $NO_2$ , von denen ersteres unabsorbierbar entweicht, letzteres sich zu einem molekularen Gemisch von Nitrit u. Nitrat l. Der so entstehende Fehler in der Analyse beträgt bei reinem  $N_2O_3$  12–20%; fällt aber bei Anwesenheit indifferenten Gase bis auf 5%. — 5. Dagegen lösen sich  $N_2O_4$  oder ihm nahestehende nitrose Gase leicht und glatt in Natronlauge zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat, u. ihre Zus. kann durch Analyse dieses Gemisches genau ermittelt werden. Schwer und unter Zers. lösen sich  $N_2O_4$  in  $H_2SO_4$ . Dabei wird etwas Sauerstoff abgespalten, aber außerdem treten auch Stickstoffverluste ein. — 6. Die beim Lösen von  $N_2O_3$  in  $H_2SO_4$  entstehende Verb., von altersher unter dem Namen der Bleikammerkristalle bekannt, hat nicht die Konstitution einer Nitrosylschwefelsäure  $O=N-O-SO_2-OH$ , wie man jetzt ziemlich allgemein annimmt, sondern sie ist Nitrosulfosäure  $O \gg N-SO_3-OH$ . Sie enthält also Schwefel an Stickstoff gebunden und gehört in die Klasse der Schwefelstickstoffsäuren. — 7. Bei Einw. von Reduktionsmitteln auf die Nitrosulfosäure tritt 1 Atom Wasserstoff in dieselbe ein u. es entsteht die Nitrosisulfosäure  $O = N \begin{smallmatrix} OH \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} - OH$ . Sie ist in konz.  $H_2SO_4$  mit schön blauer Farbe l., in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen Kupfersulfatlsg. in ein lebhaftes Violett übergeht. Nitrosisulfosäure ist außerordentlich zersetzlich u. spaltet sich dabei in  $NO$  u.  $H_2SO_4$ . Auf ihrer B. und Zers. beruht die Stickstoffbest. im LUNGENschen Nitrometer. — 8. Die Nitrosisulfosäure geht mit  $Cu$  u.  $Fe$  salzartige Verbb. ein, welche eine etwas höhere Beständigkeit besitzen. Im Gegensatz zur freien Nitrosisulfosäure spalten diese Salze beim Schütteln der Lsg. in starker  $H_2SO_4$  kein Stickoxyd ab. In kupfer- u. eisenhaltigen Substanzen kann man daher den Stickstoff mittels des Nitrometers nicht bestimmen. — 9. Nitrosisulfosäure entsteht auch, wenn  $SO_2$  mit Nitrosulfosäure zusammenkommt, doch nur, wenn diese sich vorher hat in salpetrige S. und  $SO_3$  spalten können. Ihre B. beruht hier also nicht auf einer Reduktion der Nitrosulfosäure, sondern darauf, daß die primär aus einem Mol.  $SO_2$  gebildete Nitrososulfosäure,  $ONSO_3H$ , sich sofort mit einem zweiten Mol. salpetriger S. zu Stickoxyd u. Nitrosisulfosäure umsetzt. — 10. Auf genau dieselbe Weise entsteht im Gloverturn aus Nitrosulfosäure zuerst salpetrige S., dann Nitroso- u. Nitrosisulfosäure u. schließlich Stickoxyd u.  $SO_3$ . Das Stickoxyd oxydiert sich wieder zu salpetriger S., welche erneut mit  $SO_2$  zusammentritt, um als Endprod. wiederum Stickoxyd und  $SO_3$  zu liefern etc. — 11. In der Bleikammer setzt sich dieser selbe Kreislauf fort. Der Kammerprozeß, wie auch die Schwefelsäurebildung im Gloverturn findet daher in folgenden 4 Gleichungen seinen Ausdruck:



Von diesen Rkk. ist die erste umkehrbar. Ist sie einmal eingetreten, so folgt ihr die zweite sofort nach. Die dritte verläuft um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei Störungen des Kammerganges, namentlich wenn die Rkk. 1 u. 2 sich bis in den kalten Gay-Lussacturm fortsetzen, kann sie ganz oder teilweise ausbleiben; dann fließt die Gay-Lussacsäure rot ab. Die vierte verlangt bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit von 3 Sek., um vollständig zu verlaufen; bei der höheren Temperatur der Kammer verläuft sie vermutlich ein wenig schneller. — 12. Die ganze Theorie stimmt im wesentlichen mit dem überein, was Vf. vor 18 Jahren aufgestellt und im Jahre 1904 frisch begründet hat. Der einzige Unterschied besteht darin, das Vfs. frühere Gleichung 2, der er selbst noch eine gewisse Unsicherheit beimessen mußte, nunmehr in 2 Einzelgleichungen, 2 und 3, aufgelöst ist, von denen jede für sich als richtig bewiesen wurde. (Z. f. angew. Ch. 18. 1281—1293. 18/8. [5/5.] Ludwigshafen a. Rh.)

Woy.

**Fritz Lütty**, *Der neueste Fortschritt beim Bleikammerprozeß und sein Einfluss auf die Ökonomie der Schwefelsäuregewinnung*. Vf. behandelt das NIEDENFÜHRsche Verf. und berechnet die in einem Betriebe mit ihm erzielten Ersparnisse auf fast 17%. (Z. f. angew. Ch. 18. 1253—63. 11/8. [17/6.\*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Bremen.)

Woy.

**F. Winteler**, *Über Salpetersäuredarstellung. I.* Bei der Dest. der  $\text{HNO}_3$  ist deren Zerfall in  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zu berücksichtigen. Während wasserfreie  $\text{HNO}_3$  bei  $86^\circ$  siedet, destilliert das Hydrat  $\text{HNO}_3 + 32\% \text{H}_2\text{O}$  bis  $122,5^\circ$ . Zur Erlangung höchstkonz.  $\text{HNO}_3$  mit günstigster Ausbeute muß die Destillationstemperatur möglichst niedrig gehalten werden. Es darf keine Überhitzung des Retorteninhaltes eintreten. Das Erhitzen muß so langsam geschehen, daß obige Überhitzung ausgeschlossen wird. Größe und Form der Retorten bedingen infolge verschiedener Wärmeübertragung die notwendige Zeit. Höchstkonz.  $\text{HNO}_3$  mit bester Ausbeute wird nicht mit höchstkonz.  $\text{SO}_3$  und getrocknetem Salpeter erhalten, sondern mit einer  $\text{SO}_3$  von etwa 92%. Zufuhr von Luftsauerstoff in die Retorte hebt die Ausbeute an konz. Säure. Rasche Abkühlung der destillierten Gase ist von Vorteil. (Chem.-Ztg. 29. 820—21. 2/8.)

Woy.

**F. Winteler**, *Über Salpetersäuredarstellung. II.* Bei der Zers. von Salpeter durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muß man zum Schluß der Dest. den Retorteninhalt auf höhere Temperatur erhitzen. Selbst bei  $250^\circ$  bleiben nachweisbare Mengen von N-Verbb. hartnäckig zurück, während nur  $160\text{--}170^\circ$  nötig wären, um ein dünnfl. Disulfat zu erhalten. Wendet man überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so bleiben sogar noch erhöhte Mengen von N-Verbb. zurück. Das alsdann verbleibende Disulfat, das fast ausschließlich zur HCl-Fabrikation gebraucht wird, ist entgegen einer Angabe im MUSPRATT (4. Aufl. Bd. 7. S. 654) schlechter geeignet. Selbst die geringsten Spuren von N-Verbb. im Disulfat geben Veranlassung zu einer Chlorbildung. Infolge der katalytischen Wrkg. von Stickoxyden in Berührung mit Luft und konz. HCl wächst der Chlorgehalt der HCl beim Lagern immer mehr und kann sich bei HCl von  $20^\circ \text{Bé.}$  bis zu  $\frac{1}{2}\%$  Chlor anreichern.

Bei der Erwärmung des Retorteninhaltes auf hohe Temperaturen tritt bei  $150^\circ$  ein plötzliches Schäumen ein, indem Hydratwasser des Disulfats und Stickoxyde entweichen. Der einzige Weg, um das Aufschäumen in seinen Wrkgg. unschädlich zu machen, ist die Verwendung genügend großer Retorten und entsprechend weiter Abzugsrohre. Von den Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien gibt ein NaCl-Gehalt des Salpeters Anlaß zur B. von  $\text{NO}_2\text{Cl}$  und Cl. Der größte Teil des Jods bleibt als Na-Jodat im Disulfat des Retortenrückstandes, bei höheren Temperaturen



bilden sich auch Joddämpfe, die den Rückstand gelb färben. Das Jodat gibt weitere Veranlassung zur B. jodhaltiger HCl. Selenige S. und  $As_2O_3$  der  $H_2SO_4$  wandeln sich in Selensäure und  $As_2O_5$  um. Die erzeugte  $HNO_3$  bleibt frei von ihnen, die HCl aber wird Se- u. As-haltig. Selen färbt die HCl gelb bis braunrot, welche Färbung meist zu Unrecht einem Eisengehalt der HCl zugeschrieben wird. Se-haltige HCl greift Kupfer an, während reine S. dieses absolut nicht anzugreifen vermag. Das Selen übernimmt die Rolle eines Katalysators.

Aus den Salpetersäureretorten entweicht ein Gemisch von wasserhaltiger und wasserfreier  $HNO_3$ , gemeinsam mit Stickoxyden, Sauerstoff, Chlor und Nitrosylchlorid, sowie Spuren von Jod. Durch fraktionierte Abkühlung ist es möglich, SS. von verschiedener Konzentration zu erhalten. (Chem.-Ztg. 29. 822—23. 2/8.) Woy.

Karl Zimpell, *Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium in kontinuierlichem Betrieb*. Während die App. zur Verarbeitung des Gasw. im Laufe der Zeit infolge Aufnahme kontinuierlicher Arbeitsweise zu äußerster Vollkommenheit ausgebildet worden sind, haben sich die App. zur Umsetzung der befreiten Ammoniakgase in schwefelsaures Ammonium bei intermittierendem Betriebe in einer seit 30 Jahren gebräuchlichen, unvollkommenen Form erhalten. Dabei gehen in der Regel durch unvollkommene Absorption 8—10% des eingeleiteten Ammoniaks verloren. Obwohl diese Verluste bei gewissenhafter Betriebsleitung nicht übersehen werden können, hat ihre Erkenntnis doch nicht zur allgemeinen Verwendung sogen. Nachsaturation geführt, welche den Zweck hat, das in den Abgasen noch enthaltene  $NH_3$  aufzunehmen. Ein App. mit dem angeführten Zweck ist bereits früher von A. W. ELLIS, London (J. f. Gasbel. 34. 376), angewendet worden. Vf. beschreibt einen von der Berlin-Anhaltinischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft in den Handel gebrachten App. (vgl. D. R. P. 161718, S. 725). Wie aus den in beigegebenen Tabellen mitgeteilten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, betragen die Verluste an  $NH_3$  bei der neuen Anordnung nur wenige Bruchteile eines Prozents (0,650), während die frühere Arbeitsweise die zehnfachen Verluste (6,57%) bringen konnte. (J. f. Gasbel. 48. 683—84. [29/7.] Stettin. Städt. Gaswerke.) HÖNIGSBERGER.

Calixte Ferrier, *Neues Verfahren zur Darstellung der zur Seifenfabrikation bestimmten Soda*. Das Ammoniumbicarbonat, wie es in dem ersten Teil des Ammoniaksoodaverf. gewonnen wird, kann direkt in einer Kochsalzlag. mit den fetten SS. zusammengebracht und erhitzt werden. Es entwickelt sich dabei sehr reine  $CO_2$ , die zur erneuten Darst. von Ammoniumbicarbonat Verwendung finden kann, und es bildet sich eine Seife, identisch mit der nach gewöhnlichem Verf. erhaltenen, die man in der üblichen Weise reinigt. Um die SS. vollständig in Seife zu verwandeln, ist der Zusatz von NaOH am Ende der Rk. zweckmäßig. (Les Corps Gras industriels 32. 18. 1/8.) LEIMBACH.

Ad. Lecrenier, *Studie über die gefärbten Gläser*. Der chemische Prozess der Färbung des Glases ist bei verschiedenem Färbematerial, Oxyden etc. vollständig verschieden. Durch das Studium der Ursache der verschiedenen Färbungen und der Bedingungen, unter denen sie hervorgebracht werden, ist Vf. zu folgender *Einteilung* der Oxyde und anderen *Färbungsmittel* veranlaßt worden: 1. Unmittelbare Färbungsmittel. 2. Sättigungsfärbemittel. 3. Auftrag- und Zementationsfärbemittel.

1. Unmittelbare Färbungsmittel. Sie erzeugen im Glase Färbung, deren Intensität ihrer Menge proportional ist. Dazu gehören Kobalt-, Nickel-, Ferri-, Cupri-, Ferro-, Chromoxyd, Chromsäureanhydrid, Mangan-, Mangani- und Uranoxyd und die Sulfide der Alkalien und der Erdalkalien. Die dem Glase erteilte



Färbung ist für sie charakteristisch, entsteht ohne Rücksicht auf ihre Menge, und die durch sie erzeugte Färbung kann, wenn das *Glas* von genau gleicher Zus. u. Stärke ist, zu einer *kolorimetrischen Best.* der darin enthaltenen *Oxyde* dienen. Die Nuance wechselt nämlich nach der chemischen Natur des Glases und nach seiner Basizität; man erhält bei der gleichen Menge desselben Oxyds verschiedene Nuancen, wenn die Base des Glases Kali oder Natron ist.

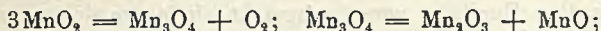
2. Sättigungsfärbemittel. Bei Zusatz der Verbb. dieser Klasse, Cuprooxyd, Goldverbb., Silbersalze, Zinnstein, Phosphate, Arseniate und Fluorida, läßt sich im Glase erst von einem bestimmten Gehalt ab und unter gewissen Temperaturbedingungen eine Färbung wahrnehmen, die auch von der Zus. des Glases abhängig ist. Ist dieses Minimum an Gehalt erreicht, so wird die erhaltene Färbung sofort sehr intensiv, so daß es praktisch unmöglich ist, z. B. mit Cuprooxyd ein durch die Masse gefärbtes und in Nuancen verschiedenes Glas zu erhalten. Im Gegensatz dazu lassen sich mit Kobaltoxyd (1. Gruppe) je nach dem Gehalt alle Färbungen erhalten, vom ganz lichten Blau, das nur bei einer beträchtlichen Stärke des Glases erkennbar ist, bis zu einer Intensität, bei welcher die Färbung nur aus Splintern erkannt werden kann. — Die noch strittige Frage, ob bei Zusatz von *Cuprooxyd* die rote Farbe des Glases (auch anderer Schmelzflüsse, z. B. *Borax*- u. *Phosphorsalz* bei der Lötrohranalyse) von Cuprooxyd selbst oder von metallischem Cu herrührt, entscheidet Vf. durch Schmelzverss. und Überlegungen zu Gunsten der Cuprooxydannahme. Alle Cuprosalze sind farblos, Cuprooxyd aber ist schmelzbar und rubinrot; die Färbung erfordert um so weniger Cuprooxyd, je basischer das Glas ist. Das aus dem Hafen genommene und rasch abgekühlte Glas ist farblos und erhält seine Farbe erst, wenn es mit einem genügend großen Zusatz von Cuprooxyd wieder erhitzt und abgekühlt wird. Das farblose Glas enthält das Cu als *Cuprosilikat*, und die Erscheinung der Farbe rührt von dessen Dissociation in  $\text{SiO}_2$ , das in komplexe Polysilikate eintritt, und rotes Cuprooxyd her. — Die *Färbung des Glases durch Gold* ist wahrscheinlich einer Ausscheidung mehr oder minder großer Goldpartikelchen zuzuschreiben, welche das Licht durchsieben und so die Goldfärbungen erzeugen, verschieden nach der Größe der zwischen den Goldteilchen verbliebenen Räume, durch welche die Lichtwellen eintreten. — In diese Kategorie gehört auch die Opalisation des Glases.

3. Gläser, gefärbt durch Malerei oder durch Zementation. Auf das erstarrte und geformte Glas werden bestimmte Substanzen an seiner Oberfläche aufgetragen, und es wird dann nochmals auf eine Temperatur unterhalb seines Erweichungspunktes erhitzt; beim Erkalten wird der Überzug abgewaschen, und das Glas hat weder an Glanz, noch an seinem früheren Aussehen verloren, die Farbe aber ist in seine Masse bis zu einer gewissen Tiefe eingedrungen. Hierher gehören die gelbe Färbung durch *Silberchlorid*, -sulfat, -chromat und -phosphat (bei einem Zusatz von rotem Ocker), die rote durch *Cuprioxyd* (*Kupferoxyd*) (u. Ocker) in der Oxydationsflamme, die dunkelrote durch Wiedererhitzen dieses Cupriglases in einer Reduktionsmuffel und Reduktionsflamme (Übergang von  $\text{CuO}$  in  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

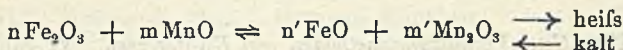
Molekulare Umwandlungen. Kommen mehrere Oxyde oder Verbb. zusammen in die Mischung eines Glases, so kann ein molekularer Austausch vor sich gehen. Der häufigste ist der zwischen den Oxyden des Fe und des Mn. Braunstein dient häufig als Entfärbungsmittel für die durch Fe-Verbb. hervorgebrachte gelbgrüne Färbung. Vf. suchte durch Verss. die Theorie dieser „*Glasmacherseife*“ zu ergründen. Das Fe erteilt dem Glas verschiedene Färbung, je nach der Oxydationsstufe. Farbloses Glas der Zus.  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$  wird durch *Ferrooxyd* unter Ausschluss jeglicher Oxydation (*adiathermanes Glas* von ZSIGMONDY) blau, mit einem Stich ins Grüne gefärbt; durch *Ferrioxyd* wird es braunrot; durch ein Gemisch der beiden wird es blaugrün bis gelbgrün. Glas aus Sand, Soda, Kalium-, Natrium-



oder Calciumnitrat, mit oder ohne Ferrioxyd wird gelbgrün, selbst durch einen grossen Zusatz von Nitrat nicht rein gelb. Es muß deshalb ein Teil des Ferrioxys zu Ferroxyd reduziert worden sein. Das liegt daran, daß *Ferrosilikat* die beständige Form des Eisensilikats ist, wie auch Müller u. PERCY gefunden haben; es ist nicht gelungen, Ferrisilikat herzustellen; aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde ein Gemisch von Ferrosilikat, Ferroferrioxyd u.  $\text{SiO}_2$  erhalten. — Der zugesetzte *Braunstein* zerfällt bei Rotglühhitze in Manganioxyd und zu  $\frac{1}{3}$



seines Mn-Gehaltes in Manganooxyd; Mn gelangt daher ins Glas als Manganosilikat und noch mehr als *Manganisilikat*; letzteres erteilt dem Glas eine violettrote Farbe, die bei einem Gehalt von 6—7% das Glas schwarz macht (ein Teil des Manganioxyds wird durch  $\text{SiO}_2$  analog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu MnO reduziert). Es sind also vier färbende Oxyde vorhanden: FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , zwischen welchen sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, der bestimmt ist durch die respektiven Mengen



und durch die Temperatur des Glases. In der Hitze gibt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Sauerstoff an MnO ab, bei langsamem Abkühlen des Glases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Sauerstoff an FeO ab, wobei eben, da Manganooxyd das Glas fast farblos läßt, die Entfärbung eintritt. Beeinflusst wird dieses Gleichgewicht durch die Temperatur, durch den Atmosphärendruck u. durch Licht. *Wirksame Lichtstrahlen*, auch *X-Strahlen* dissociieren und reduzieren *Ferriverb.* (auch in Lsgg. oder in Suspension in Ggw. reduzierender Körper) und verursachen deshalb rötliche Färbung des Glases. — Der für das Manganooxyd nötige O kann ausser von Braunstein auch von Arsen- und Antimonsäure geliefert werden.

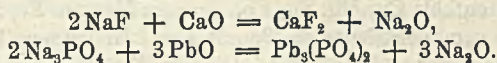
Gläser mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden und Oxyden der Schwermetalle. Die Sulfide erteilen dem Glase je nach dem Gehalt goldgelbe bis dunkelbraune Färbung. Kommt ein Schwermetalloxyd, z. B. Kupferoxyd oder Bleioxyd, zur Mischung, so wird bei mehrmaligem Erhitzen auf die Erweichungstemperatur und Wiedererstarren die Farbe dunkler und dunkler und endlich ganz schwarz u. undurchsichtig. Die Rkk. sind folgende:

In der Hitze: . . . . . I.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{PbO}$ .

Nach dem Wiedererwärmen und Erkalten: II.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{Na}_2\text{O}$ .

Löst man das nicht wiedererhitzte Glas I. in HF, so entwickelt sich  $\text{H}_2\text{S}$ , löst man II., so entwickelt sich nicht  $\text{H}_2\text{S}$ , aber es bleibt ein Rückstand von PbS.

Opalisierte Gläser. Die Opalisation wird bewirkt (von einem gewissen Gehalt an) durch Phosphate, Arseniate oder Fluoride, die in die Masse eingeführt werden. Ist die Grenze ihres nötigen Zusatzes überschritten, so bleibt das Glas doch noch durchscheinend bis zur Temperatur seines F. Durch langsames Wiederabkühlen oder durch Abkühlen und hohes Wiederwärmen wird ihm die Opazität genommen. Im geschmolzenen und durchscheinenden Glas sind Fe,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  wahrscheinlich an das Alkali gebunden, während die *Opalisation* durch eine der folgenden Rkk. hervorgebracht wird:



(Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 395—403. [Nov.-Dez. 1904.] Lab. des cristalleries du Val-Saint-Lambert.)

BLOCH.

der Jahre 1903 und 1904 und Neuerungen in der Fabrikation von Kunstdüngemitteln. (Chem.-Ztg. 29. 800—2. 29/7. Malmö.) Woy.

**O. Schwabe, Hochofenschlacke und Portlandzement.** Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von KLEHE (S. 279), dessen Beweisführung er nicht für stichhaltig hält. Das regelmäßige Wachstum des Absatzes von Eisenportland- und Passowzement spricht am besten für die Güte der Fabrikate. Auch diese Zemente erhärten aus sich heraus, ihre Herst. ist genau mitgeteilt, sie lagern sich ganz ausgezeichnet, das Ausgangsmaterial, die Hochofenschlacke, kann sehr wohl durchaus in gleichbleibender Beschaffenheit hergestellt werden. Dafs das Gemisch der glasigen und entglasten Schlacken hydraulisch ist (was KLEHE bestreitet), während jede der beiden Schlacken für sich allein genommen sich als unhydraulisch erweist, ist sicher bewiesen. Die Submissionen auf Portlandzement und Eisenportlandzement werden seitens der Behörden nebeneinander ausgeschrieben. (Z. f. angew. Ch. 18. 1265—67. 11/8. [30/6.]) Woy.

**N. S. Keith, Neue Verhüttungsmethoden von Kupfererzen.** Vf. zählt eine große Anzahl von Vorkommen in den östlichen Vereinigten Staaten auf, wo Sandsteine Kupfererze (namentlich Kupferglanz) enthalten. Der Gehalt beträgt an Kupfererz 20—60 Pfund per Tonne, daneben Spuren bis mehrere Dollars an Wert Gold und Silber. Das Fehlen von Brennstoffen und geeigneten Flufsmitteln direkt bei den Lagerstätten verhindert zurzeit die Ausnutzung. Die verschiedenen Auslaugungsverf. werden durch die fast regelmäßige Ggw. von Kalkcarbonat gestört oder gestatten nicht, das beigemengte Gold und Silber billig zu gewinnen. Vf. schlägt folgende Methode vor: Ein 20 Fufs hoher Schachtofen mit feuerfester Fütterung steht durch eine Kammer mit einem Kondensationsschacht in Verb., welch' letzterer mit Koks oder kleinen Steinen gefüllt ist. Der Zug geht im ersten Schacht nach unten, im zweiten nach oben. Schlagen die Flammen in den ersten Schacht, so läßt man das fein gepulverte Gestein, dem 3% seines Gewichts an Kohle beigemengt sind, von oben allmählich aus einem Trichter hineinfallen. Es findet zunächst Oxydation von Kohle u. Kupfer, weiterhin B. von Carbonmonoxyd und schließlich durch letzteres Reduktion der Cu- und Ag-Oxyde zu Metall statt. Durch die Hitze werden die Metallteilchen geschmolzen und nehmen globuläre Beschaffenheit an, Kieselsäure u. Kalk schmelzen nicht. Der Staub und die kondensierbaren Gase sammeln sich im zweiten Schacht auf dem benetzten Koks oder den Steinen und werden durch W. auf den Boden und aus dem Schacht herausgespült. Schließlich wird der metallische Teil von dem Sand getrennt und entweder gleich in für den Handel geeignete Form gebracht oder elektrolytisch weiter zerlegt. (Journ. Franklin Inst. 160. 147—55.) ETZOLD.

**B. E. Barnett, Magnalium und andere leichte Legierungen.** Von Magnalium kommen 3 Abarten, die mit X, Y, Z bezeichnet werden, in den Handel. Die Marke X enthält 1,76% Cu, 1,60% Mg, 1,16% Ni, geringere Mengen Sb und Fe. Sie hinterliefs 0,38% in Königsw. Unl. Die Marke Z enthält 3,15% Sn, 0,21% Cu, 1,58% Mg, 0,72% Pb, etwa  $\frac{1}{3}$ % Fe. Marke Y liegt anscheinend in der Mitte der beiden anderen, sie enthält Cu, Mg, Sn, Pb, geringe Mengen Fe, Spuren Sb. Spuren Ti rühren offenbar vom verarbeiteten Bauxit her. In keinem Falle enthielten die Magnaliumlegierungen mehr als 2% Mg. Die als *Zisium* bezeichnete Al-Legierung hat D. 2,95, enthält als Hauptbestandteil Al, dessen Eigenschaften durch geringe Mengen Zn, Sn, Cu, Spuren Sb, geringe Spuren Bi und möglicherweise Thallium beeinflusst sind. *Ziskon*, D. 3,35, ist eine Zn-Al-Legierung mit etwa  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Zn. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 832—33. 15/8. [17/4.] Yorkshire.) Woy.



H. Hanow, *Stärkefabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Chem.-Ztg. 29. 881—84. 23/8.) Woy.

Wanderscheck, *Beobachtungen über Schwefelwasserstoffbildung im Brauereibetriebe*. Es ist festgestellt worden, daß durch Hefen  $H_2S$  gebildet wird (Z. f. ges. Brauw. 28. 108. 285; C. 1905. I. 1176. 1570). Durch die B. von  $H_2S$  wurden nachteilige, zuweilen korrosionsartige Wrkgg. im Inneren der Hefereinzuchtapparate hervorgerufen. Der Deckel von kupfernen, innen verzinnnten Propagierungsapparaten war vom  $H_2S$  angegriffen, ebenso vorhandene Lötstellen, zu deren Herst. bleihaltiges Zinn benutzt worden war. Das Cu und Pb im Inneren des App. schien wesentlich stärker durch  $H_2S$  angegriffen worden zu sein als das Sn. — Die auf dem Rande der Gärbottische liegenden Rohre der kupfernen, mehr oder weniger stark verzinnnten Schwimmer besaßen einen Überzug, der ebenfalls von Sulfidbildung herrührte; letztere kam auch oft an den mit Mennige bestrichenen Wasserleitungen in der Nähe der Gärbottische in Form glänzender Häutchen vor. (Z. f. ges. Brauw. 28. 533—34. 11/8. Wissensch. Stat. f. Brauerei München.) PROSKAUER.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation*. Bericht über Fortschritte des Jahres 1904. (Chem.-Ztg. 29. 873—76. 19/8.) Woy.

H. Ost u. C. Kirschten, *Analyse eines Buebschen Cyanschlamms*. Vf. fanden bei Analyse eines Cyanschlamms der Gasanstalt Hannover die Angaben von HAND (S. 583) bestätigt. Dieser Schlamm enthielt 8,77% unl.  $Fe_3(CN)_{12}$ , 19,6% unl.  $NH_3$ . Das in W. l., nicht flüchtige  $NH_3$ , 3,66%, entspricht fast genau der wasserl.  $SO_3$  (10,33%); das kleine Plus von 0,07%  $NH_3$  kann auf Rechnung des l. Ferrocyanammoniums gesetzt werden. (Z. f. angew. Ch. 18. 1323—24. 18/8. [25/7.] Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Hochschule.) Woy.

Gustav Keppeler, *Beiträge zur Kenntnis der Acetylenreinigung*. In einer früheren Mitteilung (J. f. Gasbel. 47. 461) hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, daß die von BULLIER und MAQUENNE erfundene, aus Glaubersalz und Chlorkalk hergestellte Acetylengasreinigungsmasse nicht ganz ungefährlich sei, indem das vom Chlorkalk ausgestoßene Chlor Veranlassung zu Explosionen geben könne (wie dem Vf. auch eine solche vorgekommen ist). Gegen diese Auffassung hat MAQUENNE Einspruch erhoben (vgl. Revue générale de Chimie pure et appl. 7. 345; C. 1904. II. 1486) u. versucht, die vom Vf. beobachtete Explosion mit der Ggw. von Chlorstickstoff — herrührend von einem infolge ungenügender Waschung im Acetylen verbliebenen Ammoniakgehalt — zu erklären. In der vorliegenden Abhandlung weist Vf. zunächst nach, daß Chlorkalk — „trotzdem er stets alkal. ist“ — immer eine bestimmte, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Chlortension habe. Dieser Nachweis gelingt ihm, indem er über Chlorkalk mit geringem (20%) Gehalt an aktivem Cl reinen, kohlensäurefreien N leitet u. bestimmt, wie viel Cl von einem Liter des Gases mitgenommen werden (z. B. bei 15° 0,25 mg, bei 80° 28,9 mg  $Cl_2$ ). Ferner hat Vf. eine Reihe Verss. über Bildungs- und Existenzbedingungen des Chlorstickstoffs im allgemeinen ausgeführt und nachgewiesen, daß sich dieser Körper in Anwesenheit von Alkali überhaupt nicht zu bilden vermag. So entsteht z. B. beim direkten Zusammengeben von Chlorkalk- u. Chlorammoniumsg. ohne S. unter stürmischer N-Entw. keine Spur Chlorstickstoff. Außerdem ist die Leichtflüchtigkeit des Chlorstickstoffs, die vom Vf. in einer weiteren Versuchsreihe festgestellt wurde, ein wichtiger Grund, die Möglichkeit des Auftretens von Chlorstickstoff bei der Acetylenreinigung zu verneinen. Ein instruktiver Vers. ist folgender: Säuert man eine Chlorkalklg. in dem Maße an, wie es für die

Chlorstickstoffbildung nötig ist, und leitet Acetylen ein, ohne dafs man Chlorammonium (zur B. des  $\text{NCl}_3$  nötig) zugibt, so bildet sich unter Verpuffungen Tetrachloracetylen, das in Form weißer Nebel auftritt. Führt man den gleichen Vers. aus, indem man vor dem Einleiten des Acetylens  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zusetzt, so dafs sich eine Chlorstickstoffemulsion bildet, und leitet nun Acetylen ein, so treten keine Chloracetylennebel auf, Verpuffungen blieben aus, und aus der trüben Fl. sind in kurzer Zeit sämtliche Chlorstickstofftröpfchen verschwunden. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man an Stelle des Acetylens mit Kohlensäure experimentiert. Die Erscheinung beruht also auf einer einfachen Verflüchtigung des  $\text{NCl}_3$  durch den Gasstrom. — Endlich hat Vf. noch direkt experimentell nachgewiesen, dafs verd. gasförmiges  $\text{NH}_3$  (Luft mit 0,5—1,0 Vol.-%  $\text{NH}_3$ ), wie es im technischen Acetylen vorliegt, mit Chlorkalk nicht im Stande ist, Chlorstickstoff zu bilden. Als empfindliche qualitative Probe auf Chlorstickstoff (in Bzl.-Lsg.) gibt Vf. dessen Zers. mit P an, die unter N-Entw. erfolgt. Die N-Entw. ist noch leicht erkennbar, wenn in 10 ccm Lsg. 0,003 g Chlorstickstoff enthalten sind. — Vf. sieht sich daher durch diese Verss. veranlaßt, seine frühere Erklärung, dafs Explosionen in App. mit MAQUENNEScher Gasreinigungsmasse eine Folge der Einw. von Cl auf Acetylen seien, aufrecht zu erhalten. (J. f. Gasbel. 48. 684—87. [29/7.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)  
HÖNIGSBERGER.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22 g. Nr. 162637 vom 1/11. 1903. [4/9. 1905].

Ludwig Grote und Edwin Perry, London, *Verfahren zur Herstellung eines nichthygroskopischen Bindemittels*. Zur Herst. eines zur Abbindung für organ. u. unorgan. pulverisierbare Substanzen geeigneten, nichthygroskopischen Bindemittels wird eine z. B. durch Umsetzen von Chlorkalklsg. mit Magnesiumsulfat erhaltene *Magnesiumhypochloritlösung* mit *Tragant* vermischt u. die entstandene dicke, milchige M. mit *Doppelwasserglas* (*Kali-Natronwasserglas*) versetzt. Nachdem die M. in einer dazu passenden Knetmaschine genügend gemischt worden ist, läßt man dieselbe vorteilhaft nochmals durch eine Mühle laufen, um eine homogene, feine M. zu bilden, welche den eigentlichen Träger zur Abbindung pulverisierbarer Körper bildet.

Kl. 85 e. Nr. 161166 vom 26/6. 1903. [17/6. 1905].

Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Reinigung und Desinfektion der von ihren Schwimm- und Sinkstoffen befreiten Abwässer unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak*. Die Reinigung u. Desinfektion der vorgeklärten Wässer geschieht in der Weise, dafs, während dieselben durch in geschlossenen Behältern angeordnete Filterschichten herabrieseln und ebenso während zeitweiser Unterbrechung des Herabrieselns die durch Verbrennung des bei der Klärung der Abwässer gewonnenen Schlammes erzeugten h. Gase durch die Filterschichten hindurchgeleitet werden. Die Feuerung, in welcher der Schlick verbrannt wird, kann unmittelbar unter der Filter- (z. B. Schlacken-, Koks- od. dergl.) Schicht angeordnet sein, so dafs die Verbrennungsgase mit ihrer ganzen Hitze sofort in die Filterschicht eintreten und sie von unten nach oben durchziehen. Nach Austritt aus dem App. gelangen die Gase, durch einen Ventilator od. dergl. geleitet, in eine Absorptionsanlage für Ammoniak.

Schluss der Redaktion: den 4. September 1905.