

Apparate.

Hermann J. Reiff, *Über das Messen hoher Vakua bei der chemischen Destillation.* Fig. 45 ist ein *Kompressionsmanometer*, welches bei sehr geringen und handlichen Dimensionen einmal den Gesamtdruck (Luft- + Dampfdruck) im Destillationsraum, außerdem den Partialdruck der noch im App. befindlichen Luft, letzteren mit einer Genauigkeit bis 0,0001 mm, zu messen gestattet. — *R* und der Schlauch *M* sind mit Hg eben gefüllt, *ZMR* wirkt als abgekürztes *Barometer*, in welchem die Niveaudifferenz zwischen *R* und *MZ* den Gesamtdruck im Destillierkolben angibt. — Ist die Luft im Destillationsapparat stark verdünnt, und hebt man *R* von *B* nach *A*, so steigt in *DD* das Hg ungehindert, in *C* aber komprimiert es die abgesperrte Luft und wird so gegen das Niveau in *DD* zurückbleiben. Die Niveaudifferenz zwischen dem Hg in *DD* und in *C* gibt den Druck an, unter welchem die Luft in *C* steht (hierzu Skala *S*). An der Kapillare *C* ist eine Teilung, an der man die Tausendstel des Volumens abmessen kann, auf welche durch Heben von *R* die Luft in Kugel und Kapillare komprimiert wird. Es sei beispielsweise der Überdruck in *D* (gegenüber *C*) 1 cm, die Luft sei dadurch in der Kapillare auf $\frac{1}{1000}$ ihres ursprünglichen Volumens (vor der Kompression) zusammengedrückt, so ist der ursprüngliche (zu messende) Druck $\frac{1}{1000}$ cm Hg = $\frac{1}{100}$ mm Hg. Ist die Kapillare geteilt in Zehntausendstel des Volumens Kugel + Kapillare, von der Gabelung ab gemessen, und sind *m* mm Überdruck nötig, um die Luft in der Kapillare auf *n* Zehntausendstel zu komprimieren, so ist der zu messende Druck der Luft $\frac{m \cdot n}{10000}$ mm Hg. Je nachdem das Volumen der Kugel und der Kapillare gewählt wird, kann man so noch sehr kleine Drucke messen. — Aus theoretischen, im Original geschilderten Ableitungen ergibt sich, daß bei Kompression nur der Druck der im Apparat befindlichen Luft, ganz unabhängig von der Anzahl und dem Druck der bei der Dest. erzeugten gesättigten Dämpfe, gemessen wird. — Ist unten gemessen: Gesamtdruck *G* mm Hg (untere

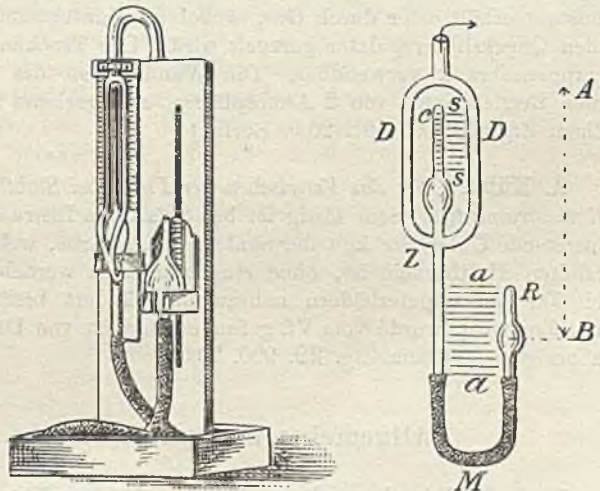


Fig. 45.

Luft in der Kapillare auf *n* Zehntausendstel zu komprimieren, so ist der zu messende Druck der Luft $\frac{m \cdot n}{10000}$ mm Hg. Je nachdem das Volumen der Kugel und der Kapillare gewählt wird, kann man so noch sehr kleine Drucke messen. — Aus theoretischen, im Original geschilderten Ableitungen ergibt sich, daß bei Kompression nur der Druck der im Apparat befindlichen Luft, ganz unabhängig von der Anzahl und dem Druck der bei der Dest. erzeugten gesättigten Dämpfe, gemessen wird. — Ist unten gemessen: Gesamtdruck *G* mm Hg (untere

Skala), und oben Partialdruck der Luft L mm Hg, so ist der Partialdruck des im Apparat befindlichen Dampfes ($G-L$) mm Hg (obere Skala). — Der App. ist gesetzlich geschützt und von ARTHUR PFEIFFER, Wetzlar, zu beziehen. (Chem. Ztschr. 4. 426—27. 15/9. Wetzlar.) BLOCH.

Hermann Lienau, *Eine praktische Form des Tiegeldreiecks*. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit der Porzellanröhren von Tiegeldreiecken empfiehlt es sich, die lichte Weite des Porzellanrohres etwas größer zu nehmen, als der Dicke des Drahtes entspricht. Bei der in Fig. 46 abgebildeten Form hält der Draht in einem Stück die 3 Seiten zusammen (die zwei Enden des Drahtes berühren sich in einem Rohre); diese Form ist stabiler, bequemer für die Zange und birgt größeren Halt für den Deckel als die gewöhnlichen Dreiecke mit gedrehtem Draht; die Porzellanröhren bleiben erhalten, und bei genügender Drahtstärke (3 mm-Draht u. $10 \times 6,5$ mm-Rohr) ist die Dauer fast unbegrenzt. (Chem.-Ztg. 29. 991. 20/9.) BLOCH.

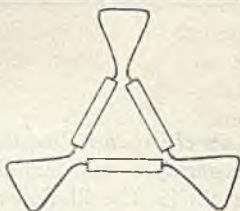


Fig. 46.

Gustav Christ & Co., *Laboratoriumsschränke mit Dampfheizung für höhere Temperaturen*. Für höhere Temperaturen als wenig über 100° wird der früher (Chem.-Ztg. 25. 1086; C. 1902. I. 89) beschriebene *Trockenschrank* aus starkem Metallguß hergestellt (vgl. Figuren im Original), so daß auch höhere Dampfdrucke zulässig sind. Die Heizung kann durch Anschluß an eine Dampfheizung erfolgen unter Zwischenschaltung eines Reduzierventils, das Dampfdruck und Temperatur konstant erhält, oder durch Gas, wobei im Mantelraum die Dampfspannung durch einen Quecksilberregulator geregelt wird. Der Trockenschrank ist als Einzel- oder Gruppenschrank verwendbar. Die Wandstärken des Gruppenschrankes sind für einen Betriebsdruck von 2 Atmosphären, entsprechend 130° Temperatur, bemessen. (Chem.-Ztg. 29. 990—91. 20/9. Berlin.) BLOCH.

A. Kühn, *Über das Verwischen der Farbe bei Stabthermometern und graduierten Glasinstrumenten*. Sehr lästig ist bei derartigen Instrumenten die nach einiger Zeit eintretende Unleserlichkeit der Skalen. Eine Farbe, welche von der größten bisher erzielten Haltbarkeit ist, ohne eingebrannt zu werden, in sd. W., Öl, H_2SO_4 und bei 500° in Salpeterbädern nahezu unverändert bleibt und nur von KOH angegriffen wird, wurde vom Vf. gefunden und ist von DR. SIEBERT & KÜHN, Kassel, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 29. 990. 20/9.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. H. Schreinemakers, *Ternäre Gleichgewichte*. Allgemein gehaltene Einführung in die übliche graphische Methode, die Gleichgewichte in ternären Systemen darzustellen (Dreiecksdiagramm = Isotherme und Isobare). Kurze Notizen über Arbeitsmethode u. dgl. (Chemisch Weekblad 1. 329—37. 19/3. [Febr.] 1904. Leiden.) W. A. ROTH-Berlin.

F. A. H. Schreinemakers, *Ammoniumchromate*. JAEGER und KRÜSS haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2028; C. 89. II. 738) eine Reihe von Ammoniumchromaten dargestellt und untersucht. Vf. untersucht das ternäre System CrO_3 , NH_3 , H_2O bei 30° und stellt die Resultate in dem üblichen Dreiecksdiagramm dar.

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ist bei 100° nicht ohne Zers. zu trocknen, es gibt schon bei niedriger Temperatur NH_3 ab unter B. von Bichromat. Mono- und Bichromat lösen sich in W. unzers., nicht aber das Tri- und Tetrachromat. Als Bodenkörper fungieren nacheinander Monochromat, Mono- + Bichromat, Bichromat, Bi- + Trichromat, Trichromat, Tri- + Tetrachromat, Tetrachromat + Chromsäureanhydrid, Chromsäureanhydrid allein. Das System wird an der Hand des Diagramms eingehend durchgesprochen. Ammoniakreichere Verbb. als $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ existieren auch bei 0° nicht; in einer ca. 1,5% CrO_3 und ca. 42% NH_3 enthaltenden Lsg. ist bei 0° das Monochromat der einzige Bodenkörper. Bei 30° lösen 100 g W. 47,17 g Bichromat und ca. 40,4 g Monochromat und 165,1 g CrO_3 . Man kann, von Monochromat ausgehend, durch Zufügen von CrO_3 alle anderen Chromate darstellen. Es wird berechnet, wieviel CrO_3 bei 30° nötig ist, um zu den komplexeren Salzen zu gelangen. Die Zersetzung des Tri- und Tetrachromats durch Zufügen von W. wird demonstriert. (Chemisch Weekblad 1. 395—410. 9/4. [April] 1904. Leiden.)

W. A. ROTH-Berlin.

F. A. H. Schreinemakers, *Kaliumchromate*. JAEGER und KRÜSS haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2028; C. 89. II. 738) die vier Salze K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ untersucht; sie haben das Tri- und Tetrachromat dargestellt durch Behandeln von Bichromat mit HNO_3 ; Vf. zeigt, dafs man sie auch aus Mono-, bezw. Bichromat und CrO_3 darstellen kann. Die Versuchstemperatur ist wieder 30° . Als Komponenten des ternären Systems werden H_2O , K_2O und CrO_3 gewählt. Die Bodenkörper entsprechen den im vorst. Ref. angegebenen, nur tritt in CrO_3 -freier Lsg. noch $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dazu (Zus. der gesättigten Lsg. ca. 55% KOH , 45% H_2O). 100 g W. lösen bei 30° 64,91 g K_2CrO_4 , 18,12 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Man kann also nicht aus der Lsg. des Bichromats durch Zufügen von Base das Monochromat abscheiden wie bei den Ammoniumchromaten. In beiden Fällen kann man aus der gesättigten Monochromatlsg. durch Zufügen von CrO_3 Bichromat niederschlagen. Ein kalireicheres Salz, z. B. K_4CrO_6 , existiert bei 30° nicht. Das Existenzgebiet von $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ist sehr klein. Ein höheres Chromat als das Tetrachromat existiert bei 30° nicht neben gesättigter Lsg. Wie bei den Ammoniumsalzen lösen sich nur Mono- und Bichromat ohne Zers. in W. von 30° , die höheren bilden beim Zufügen von W. Bichromat. (Chemisch Weekblad 1. 837—48. 22/10. [Sept.] 1904. Leiden.)

W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Van Laar, *Etwas über das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf chemische Gleichgewichtsprobleme*. In Fortsetzung seiner Ausführungen (S. 2, 191 und 734) wendet sich Vf. der Behandlung fl. Systeme zu. (Chemisch Weekblad 2. 571—84. 9/9. [11/8].)

LEIMBACH.

Georg W. A. Kahlbaum und E. Sturm, *Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes*. In einer historischen Einleitung sprechen die Vff. die Ansicht aus, dafs der Begriff des spezifischen Gewichtes und auch verschiedene Best.-Methoden älter als die erste erhalten gebliebene Definition (vom Jahre 1137) sind, aber doch nicht auf ARCHIMEDES zurückgeführt werden dürfen. Alle gebräuchlichen Definitionen der D. setzen voraus, dafs unter gleichen Umständen einem bestimmten Volumen eines jeden Stoffes ein ganz bestimmtes Gewicht zukommt, solange derselbe homogen ist. Die Tabellen über die DD. zeigen aber beträchtliche Abweichungen, so dafs KAHLBAUM die Frage stellt: „Welches ist die Dichte des Elementes Cu?“ Bisher war hierauf keine Antwort möglich, die folgenden Verss. sollen dazu beitragen, eine solche zu geben. Zuerst wurden durch Destillation sehr reine Metalle hergestellt. (Z. f. anorg. Ch. 29. 198; C. 1902. I. 519.) Diese wurden zur Vermeidung von Gufsfehlern einer sehr hohen Pressung unterworfen. Bis zum Druck von ca. 10000 Atmosphären zeigen alle untersuchten Metalle, mit Ausnahme von Cd, dafs die DD.

mit den Drucken zunehmen, aber bei weiter gesteigerter Pressung ohne Ausnahme sinken. Eine entsprechende Beobachtung wurde bei dem sehr ähnlichen Vorgang des Drahtpressens und -ziehens gemacht. Z. B. nahm die D. eines Stückes WOODScher Legierung bei einer Pressung zu Draht von 1 mm um 0,0066 zu, während die eines anderen beim Pressen zu Draht von 0,5 mm um 0,0091 abnahm. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, daß zunächst die Hohlräume ausgefüllt und dann die Molekeln direkt aneinander geprefst werden, wodurch ihre Eigenschaft, sich abzustößen, erregt wird. Um gewisse beim Pressen auftretende Spannungserscheinungen zu beseitigen, muß man die Metalle erhitzen. Dabei ändern sich aber auch die DD. vielleicht dadurch, daß die den Molekeln erteilte lebendige Kraft sie befähigt, neue Lagen einzunehmen. Daß die Molekeln durch Druck neue Lagen einnehmen, ist sehr verständlich, daß sie aber unter Druck eine Volumenvermehrung veranlassen, ist wenig einleuchtend, muß aber nach den Experimenten gefolgert werden. Auffallen wird, daß durch Erhitzen die Molekeln wieder näher gerückt werden. Wenn nun die Gufsfehler durch Pressen beseitigt werden u. nach dem Erhitzen nicht wieder zum Vorschein kommen, so wird das Metall durch das Erhitzen zum Punkte höchster D. ansteigen, der für dasselbe erreichbar ist, dem wahren spezifischen Gewicht für den gewöhnlichen Zustand. Die experimentellen Bestf. führten die Vff. nach der ARCHIMEDESSchen Methode aus. Die Pt-Drähte wurden dazu sorgfältig platinirt. Die weiteren Einzelheiten der Anordnungen u. Berechnungen werden hier nicht wiedergegeben. D²⁰, eines Pt-Ir-Drahtes ungeglüht, bezogen auf den luftleeren Raum betrug 21,4776.

1. Gezogene Drähte. Von den „Drahtmetallen“ kommen die leicht oxydierbaren Li, Na, K, Rb u. Cs wegen ihrer Oxydierbarkeit für die vorliegenden Vers. nicht in Betracht. Be ist im Gegensatz zu Angaben der Literatur hart, dunkelstahlfarben und gehört zu den alleredelsten Metallen. In Tabellen sind Resultate über Bestf. an Werk-Pt-Drähten im Original angegeben, aus denen die Änderungen der D. je nach der Behandlung, durch kaltes Ziehen oder Glühen hervorgehen. Als D. des Werk-Pt wurde gefunden = 21,4316 und für kalt zu Draht gezogenes = 21,4152. Wurde dieses letztere bis 0,1 mm ausgezogen u. geglüht, so war seine D. 21,4327 und kalt gezogen 21,4133. Diese Werte sind wenig von den ersteren verschieden. D. von geglühtem reinen Pt war 21,4403, von k. gezogenem 21,4133, von geglühtem Pt-Ir 21,4938, von k. gezogenem 21,4766. Als D. von weichem Golddraht wurde gefunden 19,2601, von hartem 19,2604. Für Al konnten sichere Werte nicht erhalten werden. Ein auf 270° erwärmter Cd-Draht hatte die D. 8,6434, ein kalt gezogener 8,6379. Beim Ziehen mußte zuletzt größte Vorsicht angewendet werden, wenn man ein Reißen vermeiden wollte. Draht von 0,25 war aber schon elastisch geworden und federte deutlich, ein Zeichen, daß innere Umlagerung allmählich stattgefunden hat. Ni-Draht wurde beim Glühen im Vakuum ganz weich und biegsam wie Pb-Draht. Der harte hatte die D. 8,7599, der weiche 8,8439. Auch beim Fe sprechen die nicht ganz sicheren Werte für eine D.-Änderung durch Glühen. Für Ag hatte schon MATTHIESEN die Unmöglichkeit, konstante Werte der D. zu erhalten, beobachtet. Die Vff. konnten dieses, wohl durch Gasabsorption veranlaßte Verhalten bestätigen. Für Cu ist bei allen Sorten ein starker Rückgang der D. beim Drahtziehen zu beobachten gewesen. Während er aber beim reinen Cu wieder den ursprünglichen Wert annimmt, bleibt er bei dem unreinen erhalten. Auch bei Aluminiumbronze ist eine Veränderlichkeit der D. deutlich zu konstatieren. Sn gehört zu den Metallen, welche sich nicht durch Ziehen, sondern nur durch Walzen zu Draht verarbeiten lassen. Dabei geht die D. ebenfalls zurück u. konnte durch Erhitzen nicht wieder vergrößert werden.

2. Geprefste Drähte. Beim Pressen der Drähte hatte es vielfach den Anschein, als ob das Metall zum mindesten z. T. unter dem angewendeten Druck ver-

flüssigt wurde. Die Verss. sind sowohl mit gepressten Drähten, als auch mit gepressten u. erwärmten Zylindern vorgenommen worden. Die WOODSche Legierung zeigte auch bei diesen Verss. die Veränderlichkeit der D. Ganz übereinstimmende Werte wurden zwar nicht erhalten, doch waren bei zwei verschiedenen Proben bei identischer Behandlung die Änderungen gleichsinnig u. nahezu von gleicher Größe. Analog waren die Resultate an anderen Legierungen. Pressen hatte eine Abnahme der D., Erwärmen eine Zunahme zur Folge. Spröde Legierungen waren als Draht weich und blieben es selbst bei -63° . An dünnen gewalzten Metallbändern derselben Legierungen u. von Sn u. Pb haben die Vff. noch Biegeverss. unternommen und je nach der Zeit verschiedene Reihenfolgen beobachtet.

3. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit unter dem Einfluss von Druck und Zug ist schon in zahlreichen Fällen Gegenstand der Unters. gewesen. Erst in jüngster Zeit hatte eine Debatte über die Änderung der Leitfähigkeit unter dem Einfluss des Druckes zwischen LUSSANA in Siena u. LISSEL in Upsala stattgefunden. Beide sind schliesslich zu dem Resultat gekommen, dass bei erhöhtem Druck der Widerstand abnimmt, wodurch eine Beobachtung CHOWLSONS bestätigt wird. WEBER hatte die Bemerkung gemacht, dass die Wrkg. des Ziehens oder Walzens auf den Widerstand eine ganz andere ist, als die des Pressens. Die Widerstandsbestst. geschahen mit einer Brückenkombination u. mit je 4 Messungen. Die erhaltenen Werte wurden in eine Gleichung gesetzt und durch Kombination zu der Gleichung: $x - R = (s_1 + s_2 - s_3 - s_4)\lambda$ vereinigt. (x = zu messender Widerstand, R = Normalwiderstand, s = Längen des Meßdrahtes, λ = Widerstand der Längeneinheit desselben.) Der Vorzug der Methode ist, dass Übergangswiderstände wegfallen. Die Widerstände wurden zunächst an ungeglühten, dann an geglühten Drähten gemessen und sind im nachstehenden in dieser Reihenfolge ohne genaue Einzelheiten aufgeführt. Die erste Zahl (m) bedeutet die Länge des Drahtes und die zweite (mm) die Dicke desselben. Vgl. zu den Vers.-Anordnungen u. ausführlichen Berechnungen das Original. Die gefundenen Widerstände sind auf 0° reduziert. Al 8,45 m 0,55 mm 0,97485, 0,95324; Cu 4,25 m 0,27 mm 1,00953, 1,00321; Ag 8 m 0,4 mm 0,98136, 0,91390; Cd 3,42 m 0,54 mm 0,99438, 0,98230; Pt 1,22 m 0,4 mm 0,98150, 0,97555; Au 6,59 m 0,35 mm 0,98662, 0,98410; Cu-Al 2,14 m 0,55 mm 1,01630, 0,86342; Pt-Ir (90%) 0,51 m 0,4 mm 1,01156, 0,98990. Es bestätigt sich WEBERS Beobachtung, dass hartgezogene Drähte schlechter leiten als ausgeglühte. Auch hiernach darf man wohl sagen, dass Änderung der D. als Folge molekularer Umwandlung anzusehen ist.

4. Tordierte Drähte zeigten ebenfalls, wie von vornherein vermutet wurde, eine geänderte D. Die Unterss. erstreckten sich auf Draht von Au, Werk-Pt und reines Pt, Pt-Ir, Ni. Die hier nicht wiedergegebenen Zahlen zeigen, dass die tordierten Drähte sich wie hartgezogene verhalten, sie werden durch Torsion hart u. leichter, durch Ausglühen geschmeidig u. der D. nach schwerer. Die Unterschiede sind dabei beträchtlich. Wenn man diese Erscheinungen auf molekulare Umlagerungen zurückführt, so wird man auch zwischen beiden Zuständen Energieunterschiede erwarten müssen, die im Potentialgefälle zum Ausdruck kommen. Solche Verss. sind von SPRING schon ausgeführt worden. Die Vff. führten diese an tordierten und erhitzten Drähten von Cu, Ni, Sn, Pt und Au in 1%ig. H_2SO_4 aus. Bei Cu, Ni, Sn ging der Strom vom harten zum weichen, tordierten zum geglühten, beim Pt und Au umgekehrt. Vielleicht ist der Unterschied in der Stromrichtung durch okkludierte Gase veranlasst. Eine Abnahme der Dichte wird auf Lockerung der Kohäsion zurückgeführt werden können, u. damit wird ein größerer Verdampfungsverlust verknüpft sein. Auch hierüber haben die Vff. einige vorläufige Daten ermittelt, welche diese Vermutung zu bestätigen scheinen.

5. Schlufs u. Schlufsfolgen. Zur Erklärung der beobachteten Er-

scheinungen ziehen die Vff. MAXWELLS Theorie heran, die schon zu Anfang auf die hier beobachteten Erscheinungen angewendet wurde. Die Vff. sind mit SPRING der Ansicht, daß die Metalle unter hohen Drucken sich wie Fl. verhalten und einen amorphen Zustand annehmen, aus dem sie nicht sofort zurückkehren, wenn der Druck aufgehoben wird, und die Metalle z. B. als Drähte ausfließen können. Ebenso stimmen die Vff. mit SPRING darin überein, daß die kristallische Struktur notwendigerweise infolge mechanischer Deformation verschwinden muß, daß die auftretende Deformation Folge einer Umwandlung der molekularen Struktur sein muß, und daß man es nicht mit völlig homogenen Stoffen zu tun hat. Die hervorgerufenen Änderungen scheinen in kürzeren Zeiträumen nicht von selbst zurückzugehen. Die durch mechanische Einw. hervorgerufene Änderung des molekularen Aufbaues der Stoffe führten allem Anschein nach zu allotropen Modifikationen. (Z. f. anorg. Ch. 46. 217—307. 2/9. [31/5. Basel. Phys.-chem. Lab. der Univ.)

MEUSSER.

Pietro Palladino, *Betrachtungen über den osmotischen Druck*. Vf. betrachtet zunächst kinetisch das Gleichgewicht, das sich in einem semipermeablen Raum einstellt, der innen ein die Wand nicht passierendes Gas enthält, aber von einem Gas, das die Wand durchdringt, umspült wird. Dann geht Vf. zu Lsgg. über; er stellt auch hier die bekannten kinetischen Betrachtungen an; er bespricht den Parallelismus zwischen Gas- und Lösungstension etc., ohne neue Gesichtspunkte beizubringen oder auf die Schwierigkeiten der Probleme einzugehen. (Sep. aus Atti della Pontif. Accad. Rom. Nuovi Lincei 18. 21/5.* [5/5.] Genua.) W. A. ROTH-Berlin.

A. P. Mathews, *Das Wesen der chemischen und elektrischen Reizung*. — II. *Der Tensionskoeffizient von Salzen und die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte*. Die Ausfällung von kolloidalem Eieralbumin und wahrscheinlich auch anderer Kolloide wird hauptsächlich hervorgerufen durch eine Änderung in der Oberflächenspannung des Kolloids. Die fällende Wrkg. von Elektrolyten ist in erster Linie bedingt durch die Lösungstension der Ionen. Das Ion mit entgegengesetztem Zeichen in Bezug auf das Kolloid fällt, das mit gleichem Zeichen löst. Die Wrkg. jedes Elektrolyten, sei es eine lösende oder fällende auf Kolloide, wird durch den Umstand bedingt, daß das Anion oder Kation in seiner Wrkg. prädominiert. Vf. stellt für die oxydierende oder reduzierende, für die fällende oder lösende Wrkg. eines Salzes u. für die Giftwrkg. auf Protoplasma folgende Formel auf: $\pi = \frac{E_a - E_c}{E_a + E_c}$. $E_a + E_c$ bedeuten die Lösungstensionen des Anions, bezw. Kations bei gegebener Konzentration. π = Tensionskoeffizient des Salzes. Wenn π des Salzes größer, d. h. positiver ist als π des Kolloids (wenn das Kolloid elektronegativ ist), so wird das Salz das Kolloid fällen, im umgekehrten Falle umgekehrtes Verhalten. Die Unterschiede in der fällenden Wrkg. von Salzen mit Ionen gleicher Valenz können durch die Differenzen zwischen ihrem π und dem π der Kolloide berechnet werden. Nur die Valenz des Ions mit dem dem Kolloid entgegengesetzten Zeichen ist von Bedeutung. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Amer. Journ. of Physiology 14. 203—30. 1/9. Chicago. Hull. Physiol. Lab. of the Univ.)

ABDERHALDEN.

F. H. Eydman jr., *Kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Dissociationskonstante von Säuren*. Das Verf. beruht auf der kolorimetrischen Unters. von SS., deren Anion eine andere Farbe hat als die ungespaltene Molekel, also z. B. der Indikatorsäuren. Es ist geeignet zur Best. der Dissociationskonstante von dieser selbst, wie von allen ungefärbten SS., wenn man eine S. von bekannter Dissociationskonstante besitzt. Eine Indikatorlsg. verändert ihre Farbe nämlich nicht,

wenn sie mit einer isohydrischen Säurelsg. verd. wird. Zur praktischen Ausführung verd. man sie zweckmäÙig erst mit W. und setzt dann so viele cem einer titrierten S. zu, bis die Farbe gleich der der unveränderten Vergleichslsg. geworden ist. Zur Prüfung dieser Methode wurden mit einem ausführlich beschriebenen Kolorimeter die Dissociationskonstanten von Benzoesäure, Anthranilsäure und Propionsäure bestimmt. Als S. von bekannter Dissociationskonstante diente im ersten Falle Salicylsäure, im zweiten und dritten Benzoesäure. Es ergab sich für Benzoesäure $K = 0,000063$, für Anthranilsäure $0,0000089$, für Propionsäure $0,0000128$. Die Leitfähigkeitsmessungen hatten die gut übereinstimmenden Werte $0,00006$, $0,0000096$ und $0,0000134$ ergeben. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1905. 166—75. 17/8. [24/6.*] Nederl. Techn. Schule. Enschede; Sep. vom Vf.)

SACKUR.

H. A. Lorentz, *Die Bewegung der Elektronen in den Metallen*. Vf. will in etwas anderer Weise, als dies von RIECKE, DRUDE und THOMSON geschehen ist, die elektrische und Wärmeleitung, thermoelektrische Kurven, das THOMSONSche Phänomen, das HALLSche und andere Phänomene erklären, die im Grunde alle auf einer von der Temperatur abhängigen Hin- u. Herbewegung einer großen Anzahl Elektronen im Metall beruhen.

Ausgehend von der Annahme, daß das Metall nur eine einzige Art Elektronen enthält, die alle dieselbe Ladung und M. besitzen, und deren thermische Bewegung so rasch ist, daß bei einer bestimmten Temperatur die mittlere kinetische Energie eines Elektrons gleich der eines gasförmigen Moleküls ist, betrachtet Vf. eine cylindrische Stange, die von einem Punkt zum andern auf variablen Temperaturen gehalten wird, so daß T eine Funktion von x ist, dessen Achse in der Längsrichtung der Stange gewählt wird. Außerdem wird noch angenommen, daß jedes Elektron im Sinne der x -Achse einer Kraft unterworfen ist, die eine Funktion von x ist u. von einem elektrischen Feld herrühren kann oder, wenn das Metall nicht homogen ist, von einer molekularen Anziehung, welche die Metallatome auf die Elektronen ausüben. Unter diesen Annahmen will Vf. berechnen, wie viel mehr Teilchen in positivem als in negativem Sinne pro Zeiteinheit und Oberflächeneinheit ein Oberflächenelement senkrecht zur x -Achse durchlaufen u. wieviel mehr Energie in dem einen als in dem anderen Sinne pro Zeiteinheit und Oberflächeneinheit transportiert wird.

Dieses Problem hat viel Ähnlichkeit mit dem in der kinetischen Gastheorie aufgestellten und kann mit voller Schärfe nur nach der statistischen Methode von MAXWELL und BOLTZMANN behandelt werden.

Nach Besprechung der Verhältnisse in der cylindrischen Stange wird ein allgemeiner Fall betrachtet, dabei aber zur Vereinfachung angenommen, daß in einem Metall die molekulare Bewegung nicht durch die wechselseitigen Stöße bestimmt wie im Gas ist, sondern der Stofs der Elektronen gegen die Metallatome, die als unbewegliche, vollkommen elastische Kugeln anzusehen sind, die Hauptrolle spielt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 336—71. 1/9.)

LEIMBACH.

Leo Baekeland, *Photoregression oder das Verschwinden des latenten photographischen Bildes*. Bestimmte Tatsachen sprechen dafür, daß das unsichtbare photographische Bild, wenn es unentwickelt längere Zeit aufbewahrt wird, allmählich verschwindet. Es empfiehlt sich, diese Erscheinung als „Photoregression“ zu bezeichnen. Wahrscheinlich geht die unter dem Einflufs des Lichts vor sich gegangene Rk. langsam wieder zurück. Es ergab sich, daß Photoregression nur eintritt, wenn nicht vollauf genügende Belichtung stattgefunden hat. Erhöhte Temperatur begünstigt den Rückgang des Bildes, ebenso Feuchtigkeit. Am auffallendsten ist derselbe, wenn die empfindliche Schicht saure Rk. zeigt oder Spuren von

Chromsalzen enthält. Dann wird er schon nach 48 Stdn. merklich. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 58—67. März 1905. [21/8. 1903.] SACKUR.

Karl Schaum, *Radioaktive Substanzen und Dampfstrahlphänomen*. Vf. bemerkt, daß die Erregung des bekannten Dampfstrahlphänomens durch schwach wirkende Systeme unter Umständen ausbleiben kann. Er beschreibt daher eine Versuchsanordnung, welche dieses Mißlingen verhindert. Auffällig ist es, daß radioaktive Stoffe nur wenig wirksam sind. Daraus folgt, daß nicht nur die Konzentration der entstehenden Gasionen, sondern auch ihre Art, ihre Geschwindigkeit u. dergl. für den Grad der Wrkg. auf den Dampfstrahl maßgebend sind. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 239—41. August. [10/8.] Marburg. Physikal. Inst.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Messung des Emanationsgehalts von Flüssigkeiten*. Der vom Vf. vorgeschlagene App. besteht aus einer die zu untersuchende Fl. enthaltenden Blechflasche mit zwei Hähnen, an denen ein Schlauch, bezw. ein Gummigebläse befestigt ist. Beide führen in das Zerstreungsgefäß mit dem Zerstreungskörper, der mittels Messingstreifen und Bernsteinisolation mit dem vom Zerstreungsraum abgeschlossenen Elektroskop in Verb. steht. Der Ausschlag des Al-Blättchens wird mikroskopisch abgelesen (Genauigkeit ca. 0,05 Volt). Nach einer halben Minute starken Schüttelns der Fl. mit der Luft wird die Luft durch das Gummigebläse in den Zerstreungsraum getrieben, ohne daß sie vorher getrocknet wird. Es kann sofort beobachtet werden; eventuell muß vorher der natürliche Zerstreungskoeffizient gemessen werden. Das in Abrechnung Bringen der induzierten Aktivität wird besprochen, die verschiedenen Methoden werden durchgesprochen. Vf. stellt auf Grund der RUTHERFORDSchen Zerfalltheorie Formeln für den Einfluß der induzierten Aktivität auf und stellt die daraus resultierenden Korrekturen in Tabellenform zusammen. Vf. findet ähnliche Absorptionskoeffizienten für die Radiumemanation wie R. HOFMANN (vgl. S. 8). (Physikalische Ztschr. **6**. 561—66. 15/9. [8/9.] Phys. Inst. Univ. Gießen.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Nasini, F. Anderlini und M. G. Levi, *Radioaktivität der toskanischen borsäureführenden Fumarolen (soffioni)*. Die Gasquellen enthalten He in erheblichen Quantitäten, so daß ein V. von Ra von vornherein wahrscheinlich war. Die Gase rangieren an Radioaktivität zwischen den Gasen der Thermalquellen von Albano und den Gasen der Hundsgrotte bei Neapel. Die Gase von Albano sind 5 mal so stark. 94% der borsäurehaltigen Gase der soffioni sind CO₂ oder H₂S. Die an Borsäure ärmsten Gase (von Travale) sind am schwächsten radioaktiv. Vom Druck, von der Tiefe, dem Gehalt an CO₂ und H₂O und von der Temperatur ist die Radioaktivität unabhängig. Die Gase wirken auf die photographische Platte. Die Vff. schätzen, daß eine der reichsten Gasquellen, die von Larderello (Zerstreuung ca. 12000 Volt pro Stunde), $1,5 \times 10^{-5}$ cmm Emanation im cbm Gas enthält. Nach dem Absorbieren der CO₂ und des H₂S steigt die Zerstreuung auf 200000 Volt pro Stunde, streng umgekehrt proportional dem Gasvolumen (94% absorbiert). Die Vff. suchen die Emanation weiter zu konzentrieren. In den restierenden 6% befindet sich H₂, CH₄, N₂ und Edelgase, die durch Oxydation, Absorption der Verbrennungsprod. teilweise entfernt werden. Der Rückstand wird mit fl. Luft behandelt, wobei sich alle radioaktiven Gase kondensieren. Der mitkondensierte Rest wird durch O₂ verdrängt, das durch Cu absorbiert wird, so daß die Emanation allein zurückbleibt. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 70—76. [16/7.*]) W. A. ROTH-Berlin.

F. Zecchini, *Elektrolytische Dissociation und Brechungsexponent*. Die Verss. des Vfs. liegen einige Jahre zurück und bringen daher teilweise schon Bekanntes. Mit Hilfe eines PULFRICH'schen Refraktometers und eines guten Spektrometers werden die Brechungsexponenten für Na-Licht bei Zimmertemperatur von verschiedenen konz. Lsgg. anorganischer und organischer SS., von KOH, NaOH, NH₃ und von einigen ihrer Salze bestimmt. Alle Lsgg. werden analysiert, auch wird ihre D. genau bestimmt. Die Mol.-Refr. der H₂SO₄ bleibt konstant, auch wenn sich Konzentration und damit Dissociation in weiten Grenzen ändern. Bei HCl und HNO₃ steigt die Mol.-Refr. mit der Verdünnung schwach an. Die Differenz von 2,2 für die vollständige Ionisation eines H-Atoms findet Vf. nie oder selten. Vf. hält daher die Hypothese von LEBLANC u. ROHLAND, daß dem H'-Ion die doppelte Refraktion zukommt als dem H-Atom, nicht für gerechtfertigt. An verschiedenen dissociierten Lsgg. derselben S. ist die Hypothese bisher noch nicht geprüft. Man kann die geringen Schwankungen der Mol.-Refr. ebensogut dem Anion auf Rechnung schreiben. Für OH' und OH-Ion finden sich bei den Basen keine Differenzen in der Refraktion. Bei den Salzen ist die Mol.-Refr. meist von der Konzentration unabhängig. Für das bei dem Neutralisationsvorgang entstehende H₂O ergeben sich schwankende Werte (6—8,4), die sich theoretisch nicht erklären lassen.

Bindende Schlüsse bezüglich des Einflusses der Dissociation auf die Refraktion lassen sich erst ziehen, wenn ausgedehntere Versuchsreihen, namentlich mit verschiedenen Lösungsmitteln, vorliegen; doch sind die Aussichten für die OSTWALD-LEBLANC'sche Anschauungsweise wenig günstig. Bei wss. Lsgg. muß die Volumenänderung durch Elektrostriktion mehr als bisher in Betracht gezogen werden. Die bisherigen Rechenmethoden werden durchgesprochen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 65—86. 4/8. 1905. [Sept. 1904.] Inst. f. allgem. Chem. Lab. Padua.) W. A. ROTM-Berlin.

Jacob Steinhausen, *Enhanced Lines*. Unter „enhanced lines“ versteht LOCKYER solche Linien, die im Funkenspektrum auftreten u. im Bogenspektrum fehlen oder doch viel schwächer auftreten. Ihr Ursprung ist einer sehr hohen Temperatur zuzuschreiben. Vf. sucht für eine Anzahl von Elementen diese verstärkten Linien auf für einen Bereich von λ 2100 bis λ 5800. Hierzu diente ein sehr starkes Induktorium von 100 cm Schlagweite. Auf dieselbe Platte wurde stets nebeneinander das Bogenspektrum und das Funkenspektrum mit Hilfe eines Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius photographiert.

Die Intensität der Linien wurde schätzungsweise bestimmt, derart, daß die schwächste die Intensität 1, die stärkste in demselben Spektrum die Intensität 10 erhielt. Untersucht wurden die 13 Elemente: Al, Sb, Pb, Cd, Mg, Hg, Bi, Sn, Zn, Ba, Ca, Sr, Tl. Die gefundenen enhanced lines werden tabellarisch wiedergegeben. In der Regel waren die Funkenlinien nur am Ende des Funkens stark, in der Mitte dagegen schwach; Ausnahmen finden sich hauptsächlich im Ultraviolett. Bei einem Funken, der zwischen einer Al- u. einer Sn-Elektrode übersprang, wurden die Sn-Linien auch an der Al-Elektrode erhalten. Sie rühren daher nur von den Metalldämpfen her. Wahrscheinlich ist das Auftreten der enhanced lines nicht lediglich der Temperatursteigerung, sondern der verstärkten Dissociation zuzuschreiben. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 45—58. März. [23/1.])

SACKUR.

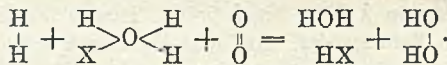
Wilhelm Friederichs, *Absorptionsspektren von Dämpfen*. Die Unters. von Absorptionsspektren von Gasen besitzt deswegen großes Interesse, weil man ihre Veränderung durch Variation der äußeren Bedingungen, Druck und Temperatur verfolgen kann. Vf. untersuchte die Absorptionsspektren von Jod, Tellurdichlorid, Mangansuperchlorid (Mn₂Cl₇) u. das ultraviolette Spektrum von Benzol. Als Lichtquelle diente eine Auerlampe, die Spektren wurden mit geringer Dispersion (4 cm)

photographiert. Joddampf, der im Quarzgefäß bis auf 920° erhitzt werden konnte, zeigt bei niedrigerer Temperatur ein schönes Absorptionsbandenspektrum. Beim Erhitzen nimmt die Absorption zunächst zu, oberhalb 500° jedoch stark ab, wenn die Dissociation beginnt. Bei der höchsten erreichten Temperatur verschwinden die Banden ganz. Daraus wird gefolgert, daß das Bandenspektrum der Molekel J₂ zuzuschreiben ist. Tellurdichlorid gibt ein Absorptionsspektrum, dessen Banden in Gruppen geordnet sind. Dasselbe gilt von dem Spektrum des Mangansuperchlorids.

Für die Messungen mit *Benzol* im Ultraviolett diente als Lichtquelle nach dem Vorgange von SCHUMANN eine mit H₂ gefüllte leuchtende Kapillare, die an einer Seite mit einer Quarzplatte verschlossen war. Im Absorptionsspektrum des Benzols konnten von der Wellenlänge 2694 an abwärts deutlich 8 Bandengruppen unterschieden werden. Ein Vergleich mit den von HARTLEY (J. Chem. Soc. London 73. 695; C. 99. I. 198) gemessenen Absorptionsspektren von Bzl. in A. zeigt, daß diese sämtlich nach Rot verschoben sind, und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge ist. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 154—64. Mai. [2/3.] Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

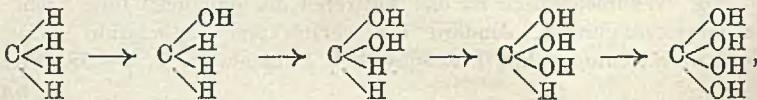
SACKUR.

Henry E. Armstrong, *Mechanismus des Feuers*. Trotz vieler Unterss. ist der *Mechanismus der Verbrennung* noch keineswegs aufgeklärt. Was die Vereinigung von H₂ u. O₂ anbetrifft, so hat BRERETON BAKER gezeigt, daß sie nur vor sich gehen kann bei Ggw. von Feuchtigkeit und solchen Fremdstoffen, welche eine elektrolytische Leitfähigkeit bedingen (J. Chem. Soc. London 81. 400; C. 1902. I. 741). Die Rk. kommt daher zu stande durch Vereinigung von positiven und negativen Ionen; es entsteht H₂O₂, welches nach der Gleichung 2H₂O₂ = 2H₂O + O₂ zerfällt. Die umgekehrte Rk., die Oxydation des W., ist nach TRAUBE unmöglich. In jedem Elektrolyten findet eine Hydratation des gelösten Stoffes statt, eine gelöste S. HX bildet die Verb. $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{X} \end{matrix} > \text{O} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$. Für die Verbrennung des H₂ läßt sich dann folgendes Schema aufstellen:



Wahrscheinlich bestehen alle Verbrennungen, auch die der KW-stoffe, in einer primären „Hydroxylation“. Hierfür spricht das Ergebnis DIXONS (Phil. Trans. Roy. Soc. 184. 97. 1893), daß die Explosionswelle durch einen Überschufs von H₂ beschleunigt, durch einen Überschufs von O₂ verlangsamt wird. Letzterer nämlich wirkt der Dissociation des H₂O₂ entgegen.

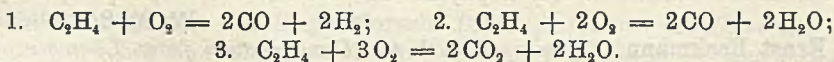
Für die Verbrennung von KW-stoffen ist die alte Ansicht FARADAYS, daß zunächst der H und dann der C verbrennt, aufgegeben. BONE und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß der Sauerstoff in die Molekel eintritt, entsprechend dem Reaktionsverlauf z. B.:



und daß dann eine Spaltung des hydroxylierten KW-stoffs eintritt in CO, H₂ und event. H₂O. Bei unvollständiger Verbrennung können stets Zwischenprodd., wie *Formaldehyd* u. dergl., beobachtet werden. Die Verbrennung von CO wird durch W. außerordentlich begünstigt. Kohlenstoff, welcher nicht die Molekularformel C, sondern C_x, möglicherweise C₃₆ besitzt, verbrennt zunächst zu CO; die Menge CO₂, die sich bildet, hängt von der Quantität des anwesenden W. ab.

Bei allen *Autoxydationen* wird molekularer O₂ angelagert; es liegt kein Anzeichen vor, daß Sauerstoff „in statu nascenti“, also atomiger oder ionisierter Sauerstoff, wirksamer wäre als der molekulare. Bei der Elektrolyse treten an der Anode zwei Anionen OH oder X zusammen; im letzteren Falle entsteht aus X₂ und 2H₂O 2HX und H₂O₂. Unter Umständen zerfällt dieses unter B. von Ozon. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 473—80. 15/5. [6/3.*]) SACKUR.

Wilhelm Misteli, *Über die unvollständige Verbrennung von Gasen; über das Wesen des Leuchtens der Flammen.* (Vergl. BUNSEN, Einfluß von Gasen auf die Explosionsfähigkeit verbrennlicher Gasmische; und TANATAR, Z. f. physik. Ch. 35. 340; 36. 225; C. 1900. II. 1169; 1901. I. 556.) Um die Rkk. zwischen H und KW-stoffen einerseits u. O andererseits kennen zu lernen, studierte Vf. die Explosion von Knallgas-Kohlenwasserstoffgemischen. Im *Knallgas-Äthylengemisch* trat erst bei einem bestimmten Prozentgehalt an Knallgas Rk. ein; dabei zerfällt Äthylen in seine Elemente und in Spuren von CH₄ und C₂H₂: C₂H₄ = 2C + 2H₂ (C₂H₂ entsteht nicht als intermediäres Spaltungsprod.); der O tritt nun mit dem C zusammen, je nach seiner Menge unter B. von CO und H, CO und H₂O oder CO₂ und H₂O:



Die Explosion des Knallgases findet erst beim Vorhandensein des erforderlichen O-Volumens statt, 33% Äthylen verhindern die Entzündung. — Im großen und ganzen wiederholen sich diese Verhältnisse bei der unvollständigen Verbrennung von Propylen, Acetylen und Methan. Bei *Propylen* fand Vf. im Gegensatz zu TANATAR, daß das Gemisch erst bei Zusatz von 2 Vol. O statt der nach der Gleichung: C₃H₆ + 3O = 3CO + 3H₂ benötigten 1½ Vol. explodiert. Die Versuchsergebnisse scheinen von der Form des Explosionsgefäßes abhängig zu sein. Auch hier treten bei der Verbrennung CH₄ und Spuren von C₂H₂ auf; die Entzündlichkeit von Knallgas wird durch ungefähr 18% Propylen aufgehoben.

Bei *Acetylen-Knallgasgemischen* erfolgt Explosion immer unabhängig vom Mischungsverhältnis u. unter Auftreten von Spuren CH₄. Wie Acetylen (BERTHELOT), zerfallen auch *Propylen*, *Äthylen* und *Methan* durch den elektr. Funken, Methan am schwersten. Es ist also um so weniger Knallgas erforderlich, je leichter das Gas zerfällt. — *Methan-Knallgasgemische* verhalten sich analog Propylenknallgas; das Gemisch explodiert weder mit ½, noch mit 1,5, noch mit 2 Vol. O; die Entzündlichkeit des Knallgases wird durch 32% Methan aufgehoben; bei der Explosion entstehen Spuren von Acetylen. — Im Grenzfall, wo die Explosion eintritt, ist bei C₂H₄ u. C₂H₂ der gesamte, sonst fast der gesamte H als freier H vorhanden. Der O tritt nicht mit dem KW-stoff als solchen in Rk., sondern erst, nachdem Spaltung eingetreten ist. Die Aufhebung der Entzündlichkeit des Knallgases durch KW-stoffe beruht daher auf dem Zerfall der KW-stoffe, wobei der O des Knallgases den ausgeschiedenen C zu CO verbrennt.

Trennung Methanhomologer von Wasserstoff. Bei der *Wasserstoffbest.* durch *Explosion* entziehen sich immer geringe Mengen der Verbrennung. Die H-Best. mit Pd-Asbest nach WINKLER, mit Pd-Draht nach BUNTE bei 450°, und mit Pd-Moor durch Okklusion nach HEMPEL ergeben genaue Werte. H kann neben KW-stoffen bestimmt werden durch Verbrennung des Gemisches bei Anwesenheit von nur einem gesättigten KW-stoff, dessen Zus. genau bekannt ist, andernfalls wird der H durch fraktionierte Verbrennung bestimmt. Vf. vergleicht die verschiedenen Methoden; wegen der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (J. f. Gasbel. 48. 802—4. 9/9.) BLOCH.

Ernst Beckmann, *Bestimmung von Molekulargewichten in siedender konzentrierter Schwefelsäure*. Vf. verwendet einen App. für direktes Heizen mit einem mit Asbest vollgestopften Luftmantel. Es wird stets frisch destillierte H_2SO_4 benutzt, die während des Siedens gegen Luftfeuchtigkeit geschützt wird. As_2O_3 ist wegen der SO_2 -Entw. aus der H_2SO_4 nur bei sehr schnellem Arbeiten zu verwenden. Die molekulare Siedepunktserhöhung ist $53,3^\circ$. *Borsäureanhydrid* kommt wie Arsenigsäureanhydrid die doppelte Formel B_2O_3 zu. Für As_2O_3 , das die H_2SO_4 unter B. von SO_3 zu zers. scheint, ergeben sich Werte, die unter dem Formelgewicht 270 liegen (150—190). *Molybdänsäureanhydrid* scheint die Formel Mo_2O_3 zuzukommen. Mit Na_2SO_4 und K_2SO_4 erhält Vf. Werte, die zwischen dem Formelgewicht und seiner Hälfte (der B. von Bisulfaten entsprechend) liegen; vielleicht bilden sich Pyrosulfate. *Pyrosulfate* ergeben die n. Werte. Das bei der Pyrosulfatbildung entstehende W. entweicht allmählich beim Sieden, da sich zwischen H_2SO_4 , SO_3 und H_2O stets dasselbe Gleichgewicht herstellt. — Aus der Verdampfungswärme der H_2SO_4 ergibt sich eine molekulare Siedepunktserhöhung von $58,2^\circ$, aus der TROUTON-SCHIFFSchen Formel $56,3^\circ$; die Übereinstimmung mit den ebullioskopischen Verss. ist gut. Jedenfalls ist der App. für direktes Heizen auch bei höheren Temperaturen zu verwenden. (Z. f. physik. Ch. 53. 129—36. 19/9. [9/6.] Leipzig.)

W. A. ROTH-Berlin.

Ernst Beckmann, *Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen*. Aus Lsgg. von Jod in p-Xylol friert reines Lösungsmittel aus, aus Lsgg. in Bzl. entstehen feste Lsgg. von Jod in Bzl. Ca. 20%ige Jodlsgg. in beiden Lösungsmitteln werden in einem Reagensglas vom Gefrieren gebracht, das unten einige feine Löcher trägt, die durch eine Stanniolhülle verschlossen sind. Beim Centrifugieren der beiden Lsgg. (ca. 1000 Touren pro Minute) laufen die Mutterlaugen in die die Reagensgläser umgebenden starkwandigen Röhren ab; es hinterbleibt fast rein weißes Paraxylol im einen, dunkelrotes Jod-Bzl.-Gemisch im anderen Gefäß. (Z. f. physik. Ch. 53. 151—52. 19/9. [9/6.] Leipzig.)

W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

A. u. L. Lumière und Seyewetz, *Über die Veränderung und Erhaltung des wasserfreien Natriumhydrosulfits in Form von Pulver oder wässriger Lösung*. Vf. haben die Beständigkeit des wasserfreien, pulverisierten Hydrosulfits, die Gründe der Zersetzlichkeit der Lsgg. und die Möglichkeit einer längeren Aufbewahrung derselben studiert und die Natur der Zersetzungsprodd. bestimmt. Die Resultate der Unters. lassen sich in folgenden Schlusssätzen zusammenfassen. — 1. Das pulverisierte, wasserfreie Hydrosulfit ist an trockener Luft vollständig beständig und verändert sich nicht merklich, wenn es in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird; es zers. sich dagegen sehr rasch an feuchter Luft. — 2. In wss. Lsg. zers. sich das Hydrosulfit bei Abwesenheit von O schon durch die Einw. des W. allein, und zwar ist die Zers. in 3%ig. Lsg. eine sehr langsame, in konz. Lsg. dagegen eine rasche. Durch die Ggw. von O wird die Zers. stark beschleunigt, vor allem in verd. Lsg. — 3. Verschiedene Substanzen verzögern die Zers. der Hydrosulfitslg. Die einen, von denen das Trinatriumphosphat am wirksamsten ist, erhalten diesen Lsgg. die Eigenschaft, in der Kälte zu reduzieren, während bei den anderen, wie Trioxymethylen in Ggw. von Natriumsulfit, Formol, Acetaldehyd, Hexamethylentetramin und Benzaldehyd, die Reduktionswrkg. der Lsgg. erst bei einer Temperatur von annähernd 100° in Erscheinung tritt. Die letzteren Substanzen besitzen ein beträchtlich größeres Konservierungsvermögen, als die ersteren. — 4. Bei der Zers. der wss. Hydrosulfitslgg. in Ggw. oder bei Abwesenheit von O scheinen sich Sul-

fite und Disulfite in bedeutend größerer Menge zu bilden, als Hyposulfite oder Thionate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 931—44. 5/9.) DÜSTERBEHN.

C. Cuthbertson und E. B. R. Prideaux, *Brechungsexponent von gasförmigem Fluor*. Der Brechungsexponent von *Fluor* wurde für Na-Licht zu 1,001 95 bestimmt. Das Fluor wurde nach MOISSAN elektrolytisch entwickelt, doch erwies es sich als unmöglich, es völlig frei von Luft oder Sauerstoff zu erhalten. Deswegen mußte es sofort nach der Best. des Brechungsexponenten analysiert werden. Hierzu wurde es in einem luftleeren Raum in Berührung mit Bleifeilspänen gebracht und das Volumen des F aus der eintretenden Kontraktion berechnet. Der Gehalt an O_2 war stets so groß, daß er nur während der Elektrolyse entstanden sein kann, offenbar durch Zers. von W.

Einer der Vff. hat kürzlich gezeigt (Phil. Trans. 204. 323), daß die Brechungsvermögen ($n-1$) von Elementen derselben Gruppe in einem ganzzahligen Verhältnis stehen. Demzufolge müßte sich das des F zu dem des Cl wie 1 zu 4 verhalten. Dies ist der Fall, da $n-1$ für F = $195 \cdot 10^{-6}$, für Cl = $768 \cdot 10^{-6}$ ist. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 426—27. 13/9. [8/6.]) SACKUR.

Christian Rütten und Hugo Morsch, *Die Bogenspektren von Samarium und Tantal*. Vff. geben die Linienspektren von *Samarium* u. *Tantal* in sehr ausführlichen Tabellen wieder. Die Aufnahmen wurden an einem ROWLANDSchen Konkavgitter von 6,6 cm Krümmungsradius und 16 000 Linien im Zoll gemacht. Der mögliche Fehler beträgt kaum mehr als 0,01 A.-E. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 3. 181—202. Juli. [25/5.] Bonn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

G. Bellini und M. Vaccari, *Chemische Wirkungen des Radiums*. Die Vff. arbeiten mit 5 mg $RaBr_2$, das in eine doppelte, dünne Glashülle und Al-Folie eingeschlossen ist, so daß die beobachteten Wrkgg. hauptsächlich den am wenigsten ablenkbaren β -Strahlen und den γ -Strahlen zukommen. Das Präparat zersetzt eine Lsg. von CHJ_3 in Chlf. sehr schnell, ebenso scheidet es aus einer Lsg. von $HgCl_2$ in Oxalsäure Hg_2Cl_2 ab. Das äußere Glas wird intensiv violett gefärbt (Wrkg. der γ -Strahlen). Ob auch Sekundärstrahlen bei den chemischen Wrkgg. beteiligt sind, können die Vff. nicht entscheiden. — Von zwei Proben von HJ-Lsgg. wird die eine den Strahlen des Ra-Präparats ausgesetzt, die andere im Dunkeln gehalten. Die erstere ist nach 4 Tagen stärker gefärbt als die nicht bestrahlte. Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten ca. 1,10 : 1. Lsgg. von Propyl- und Isopropyljodid in Chlf., die sich im Licht zersetzen, im Dunkeln ungefärbt bleiben, werden durch die Einw. der Ra-Strahlen langsam zers. Die aktinometrischen Rkk. von NIEPCE DE ST. VICTOR (Entw. von CO_2 aus einer Lsg. von Uranylnitrat und Oxalsäure) und von ROUSSIN (B. von Berlinerblau in einer Lsg. von Nitroprussidnatrium und Eisenchlorür) werden durch Ra-Strahlen nicht in Gang gebracht, ebensowenig die B. von Chlorknallgas, ein Vers., der mehrmals wiederholt wird. — Die Rkk., die durch Ra-Strahlen eingeleitet werden, ähneln den durch ultraviolette und X-Strahlen eingeleiteten. Die durch sichtbare Lichtstrahlen hervorgerufenen Rkk. sind für Ra-Strahlen nicht empfindlich.

Die Ra-Strahlen begünstigen Oxydationsprozesse (HJ, CHJ_3 , Glas), Entwicklung von Br aus dem $Ra(Ba)Br_2$, von Chloroxyden aus dem Chlorid. (Gaz. chim. ital. 35. II. 57—64. 4/8. 1905. [Aug. 1904.] Inst. f. allgem. Chem. Univ. Padua.) W. A. ROTH-Berlin.

W. N. Hartley, *Absorptionsspektrum und Fluoreszenz von Quecksilberdampf*. Hg-Dampf wurde im Quarzglas bei 847 mm Druck und 360° in einer Schichtdicke von 37 mm untersucht und sein Absorptionsspektrum bis λ 2000 photographiert.

Es zeigte sich ein scharf ausgeprägtes Absorptionsband zwischen λ 2571,67 bis λ 2526,8. Als Lichtquelle diente ein elektrischer Funken. Die ihm zugekehrte Seite des Hg-Gefäßes fluoreszierte grün; dieses Licht kam nicht von dem Quarzglas, sondern vom Hg selbst. Das Leuchten hörte auf, wenn das Hg über den Kp. erhitzt wurde u. nur noch Hg-Dampf in der Röhre vorhanden war. Ein Oxydationsvorgang kann nicht die Ursache der Fluoreszenz sein; denn sie erscheint auch, wenn das Gefäß völlig luftfrei ist. Wahrscheinlich ist ihr Auftreten an ein ganz begrenztes Temperaturgebiet geknüpft. Eine Lsg. von HgCl_2 in W. besitzt kein Absorptionsband; dieses ist also an das Vorhandensein von *Hg-Dampf* geknüpft. Auch bei der Unters. organischer Verb. hatte Vf. früher (J. Chem. Soc. London 63. 245; C. 93. I. 76) einen Parallelismus zwischen Absorption und Fluoreszenz gefunden. (Proc Royal Soc. London 76. Serie A. 428—30. 13/9. [6/6.]) SACKUR.

Henri Vittenet u. Chenu, *Über eine neue Ursache der Zersetzung des Quecksilberchlorids. II.* (Forts. von C. 1905. I. 71.) Die l. c. beschriebene Zers. des HgCl_2 durch W. in Ggw. von NH_4Cl ist, wie neuere Verss. ergeben haben, direkt proportional der temporären Härte des verwendeten W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 944—45. 5/9.) DÜSTERBEHN.

Arthur Rosenheim und Hans J. Braun, *Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs. 1. Mitteilung. I. Darst. von metallischem Mo.* Nach mehreren Vorverss. ergab sich folgender günstigster Weg zur Darst. In einen dreieckigen hessischen Tiegel wurde ein Gemisch von 50 g MoO_3 , 19 g Al u. 25 g CaF_2 gegeben. Dieser Tiegel wurde in einen größeren so gestellt, daß die Kanten die Mitte der Flächen berührten. Die bleibenden Zwischenräume wurden mit Eisenthermit ausgefüllt. Beide Gemische wurden nacheinander zur Rk. gebracht, das letztere etwas später, damit die Abkühlung im inneren Tiegel langsamer von statten ging. So wurde z. B. statt berechneten 67 g 50–60 g Mo erhalten. Das Metall ist weiß, kristallisch, wird von verd. S. langsam, von konz. H_2SO_4 schnell mit blaugrüner Farbe gel. Das Metall enthielt stets über 80% Mo, manchmal fast 100%. — II. Molybdäntrichlorid wurde im wesentlichen nach Vorschriften von BLOMSTRAND, LIECHTI und KEMPE aus regulinischem Mo im Cl_2 -Strom dargestellt. Die erhaltenen schwarzbraunen Kristallnadeln rauchten stark an der Luft, ein Zeichen, daß sie noch höhere Chloride enthielten. Diese ließen sich durch Eintragen in W. entfernen. Die zerriebene, trockene Verb. gleicht dem roten P, hält sich einige Tage an der Luft u. beginnt nach einigen Tagen HCl abzugeben und sich in W. zu lösen. Im reinen Zustand ist sie in W. und anderen Lösungsmitteln swl.

III. Die Einw. von NH_3 auf MoCl_3 liefert bei 175° einen rotbraunen Stoff, der jedoch chemisch nicht als homogen definiert werden konnte. Bei 340° nahm das Chlorid in NH_3 tiefschwarze Farbe an unter Umwandlung in $\text{Mo}_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$. Bei 640° erhält man in NH_3 ein metallischgraues Prod., das sehr wenig Cl und wesentlich mehr Mo als die zuletzt beschriebene Verb. enthält. Bei 760° erhält man die einheitliche Verb. Mo_3N_2 . Mit 25%iger NH_3 -Lsg. reagierte MoCl_3 unter beträchtlicher Wärmeentw. und färbte sich schwarz. Wurde der Stoff abfiltriert, so wurde er erst olivgrün, dann braun. Die Analyse ergab die Zus. MoNH_4O_4 . Der Stoff ist vielleicht identisch mit dem von FLECK und SMITH erhaltenen $\text{MoO}_2(\text{OH})\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Durch verflüssigtes NH_3 erhielten die Vff. die Verbindung $\text{Mo}_2 \cdot (\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 + 10\text{NH}_3$. — IV. Unl. Molybdäntribromid wurde in analoger Weise wie das Trichlorid erhalten und bestand aus schwarzen, verfilzten Nadeln. Durch NH_3 trat auch bei niedriger Temperatur Übergang in metallisches Mo ein. — V. Lösl. Trihalogenide des Mo. MoCl_3 liefs sich nicht durch Substanzen

wie SnCl_2 oder CrCl_2 in Lsg. bringen. Wurde aber, ähnlich wie von CHILESOTTI, eine Lsg. von 20 g MoO_3 in 150 ccm HCl (D. 1,142) u. 200 ccm W. als Kathodenfl. benutzt mit Hg als Elektrode, und Kohle in 15%iger HCl in Tonzelle als Anode, so trat nach mehrstündiger Elektrolyse mit 0,6—0,8 Ampère purpurrote Färbung auf, u. konnte das Salz K_2MoCl_6 leicht erhalten werden. Durch Zusatz von Alkalifluoriden ließen sich die folgenden Verb. isolieren: $\text{KMoF}_4 + \text{H}_2\text{O}$, swl. in W., wird beim Erhitzen hydrolytisch gespalten unter B. von Mo_2O_3 . — $\text{NH}_4\text{MoF}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das Filtrat dieser Verb. ist intensiv violett und liefert noch große violette Kristallblätter von $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_3\text{F}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Auch dieses Salz ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert. Mit einer elektrolytisch reduzierten HBr -Lsg. entstand eine braunrote Lsg., aus der schwarzrote, rhombische Kristalle von $(\text{NH}_4)_2\text{MoBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden konnten. (Z. f. anorg. Ch. 46. 311—22. 2/9. [11/6.] Berlin N. Wissenschaftl. chem. Lab.)

MEUSSER.

Lothar Wöhler und James König, *Oxyde des Palladiums*. Die Vff. haben, ähnlich wie WÖHLER die Oxyde des Pt (Z. f. anorg. Ch. 40. 423; C. 1904. II. 689), die Oxyde des Pd systematisch untersucht. I. Palladiumdioxid, PdO_2 , und seine Hydrate. Das nach dem Verf. von BERZELIUS aus K_2PdCl_6 hergestellte PdO_2 enthält immer Alkali, das durch k. H_2SO_4 zwar zu entfernen ist, wobei aber ein teilweiser Zerfall eintritt. Um alkalifreies PdO_2 zu erhalten, ließen die Vff. nach MAILFERT O_2 auf das Chlorür k. einwirken. Nur in schwach alkal. Lsgg. entstand das schwarze Dioxid, wobei die Lsgg. sauer wurden. In einer Schmelze von Na_2O_2 mit Pd-Schwamm auf einem Pd-Blech entstand nicht Pd-Dioxid, sondern Oxydul. Schließlich versuchten die Vff. die Darst. des Dioxids elektrolytisch, indem sie eine schwach saure Nitratlsg. mit Pt-Elektroden elektrolysierten. Kathodenfl. war konz. HNO_3 . Die Prodd. enthielten zwar nicht die theoretische Menge O, weil sie sich unter O_2 -Entw. zersetzten, waren aber frei von Verunreinigungen. Das aus K_2PdCl_6 entstandene Dioxid ist hellbraun, wird bald dunkelbraun und durch SS. schwarz unter B. von Dioxidhydrat. Der Gehalt an W. entspricht meist annähernd der Formel $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, einige Male 1 oder 5 H_2O . Das Hydratwasser geht im Vakuum andauernd fort, indem sich der O dabei gleichfalls vermindert. Solche Prodd. haben auch an Salzbildungsfähigkeit eingebüßt. Wasserreiches Dioxid zers. sich beim Erwärmen unter Erglühen plötzlich unter Wasserdampf- u. O_2 -Entw., was auf endothermische Bindung des W. deutet. Man kann den O in der Verb. erhalten, wenn man das W. in Ggw. eines Stroms von O_2 vertreibt. Über 200° zerfällt auch dann das Dioxid zu Oxydul. Oberhalb 800° kann Dioxid nicht entstehen. PdO_2 ist ein ziemlich starkes Oxydationsmittel und wird von organischen SS. bis zu Metall, durch H_2O_2 in alkal. Lsg. zum Oxydul, in saurer noch darüber hinaus reduziert. — II. Pd_2O_3 existiert nach den Unterss. der Vff. nicht.

III. Palladiumoxydul und seine Hydrate. Konz. Pd-Chlorürlsg. wird durch die berechnete Menge NaOH nur zum Teil gefällt, völlig erst durch überschüssiges NaOH und ist dann durch basisches Chlorid verunreinigt. Nitrat wird in der Kälte durch überschüssiges NaOH nicht sofort gefällt. Chlorür färbt sich primär durch Komplexbildung hellgelb und fällt dann aus. Aus Kaliumpalladiumchlorid wurde mit NaOH in geringem Überschufs das Oxydulhydrat als dunkelbrauner Nd., frei von Cl und Alkali, erhalten. Am besten und sichersten erhält man aber das Oxydulhydrat durch hydrolytische Spaltung der schwach sauren Nitratlsg. Die Farbe des Pd-Oxyduls ist ähnlich wie die des Pt-Dioxidhydrats je nach dem Wassergehalt verschieden und schwankt zwischen gelbbraun und fast schwarz. Feinpulvriges Oxydul ist bis zu 200° noch deutlich braun, bei höheren Temperaturen wird es fast schwarz. Wenn es bei 800 — 840° im O_2 nahezu wasserfrei geworden ist, dann ändert sich die Farbe und wird chromgrün. Die scharf

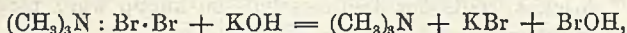
getrockneten Oxyde absorbieren begierig kleine Mengen W. Pd-Oxydul bleibt bei 510°, in O₂ erhitzt, unzers. Zwischen 560—630° verliert es einen Teil W. und zugleich 0,6—0,9% O₂. Wasserfreies Oxydul erleidet bei 600—730° keine O-Vermin- derung. Zwischen 770—820° wird O wieder aufgenommen. Über 820° beginnt die Zers. In CO₂ zerfällt das Pd-Oxydul schon bei 450—500°. K. gefälltes Oxydul ist im Überschufs von Alkali und in verd. SS. l., h. gefällt und gekocht, hat es die Löslichkeit zum grössten Teil auch in SS. verloren. Durch H₂ wird Pd-Oxydul ohne Erwärmung unter Erglühen reduziert. Essigsäure wird zu CO₂ oxydiert. Während PdO₂ in wss. Lsg. bei 0° unter Energieaufnahme in Oxydul übergeht, unterbleibt dessen weiterer Zerfall bei fehlender Energiezufuhr. Entsprechend wird auch durch Oxalsäure und H₂O₂ nur durch längeres Kochen allmähliche Reduktion zu Metall erzielt. Pd-Mohr wirkt sehr stark zers. auf H₂O₂-Lsg., stärker als Oxydul und Dioxyd, so dafs sich die Annahme eines intermediär gebildeten Pd-Peroxyds rechtfertigt. Pd-Oxydulhydrat läfst sich in neutraler Suspension durch O₃ nicht oxydieren. — IV. Palladiumsuboxydul, Pd₂O. Die Existenz einer solchen Verb. ist nach der Druckkurve (Dissociationsspannung des Palladiumoxyduls in Abhängigkeit von der Temperatur) nicht anzunehmen. (Z. f. anorg. Ch. 46. 323—49. 2/9. [10/7.] Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Siegfried Guggenheimer, *Dissociationszustand der von Metallen abgespaltenen Gase*. Wenn H₂ durch Pt diffundiert, geht die Diffusion nicht dem Wasserstoffdruck proportional, was von WINKELMANN und von RICHARDSON durch Dissociation des H₂-Moleküls erklärt wurde. Der Durchgang kann in zwei Phasen zerfallen: 1. Auflösen, dem H₂-Druck proportional, und Dissociation, der Konzentration der Lsg. entsprechend. 2. Abgabe des dissociierten gel. Gases. Vf. trennt das Auflösen und das Abgeben zeitlich und wählt ca. 200° als Versuchtemperatur, wo eine Ionisation des H₂ durch glühendes Metall noch nicht auftreten kann. Die bei ca. 200° abgegebenen Gase streichen an einem mit dem Elektrometer verbundenen Zerstreungskörper vorbei. Sowohl wenn Pd, wie wenn Na als lösendes und abgebendes Metall gewählt wird, ist das entweichende Gas ungeladen. Es kann bei der Lsg. der Gase also von einer Dissociation im Sinne der Theorie der Lsgg. nicht gesprochen werden. Die von WINKELMANN und von RICHARDSON beobachtete Ionisation kann von den leuchtend glühenden Metallen herrühren. (Physikalische Ztschr. 6. 579—81. 15/9. [5/8.] München.) W. A. ROTH-Berlin.

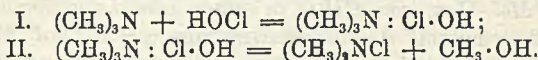
Léon Guillet, *Legierungen von Kupfer und Aluminium*. Die Best. der FF. stimmt mit den Verss. von LE CHATELIER überein. Die Legierungen von 0—8% Cu schm. bei derselben Temperatur von 1035°. Ferner erstarren die Legierungen von 66 Tln. Cu auf 100 Tle. Al, von 47, 30 und 11,5 Tln. Cu bei konstanter Temperatur. Manche Legierungen erleiden im festen Zustande eine oder mehrere Umwandlungen, welche bei Aufnahme der Abkühlungskurve deutlich zutage treten. Bei den Legierungen von 8—15 Tln. Cu auf 100 Tle. Al liegt der erste Umwandelungs- punkt zwischen 490 und 390°, der zweite konstant bei 150°. Die mikrophographische Unters. hatte LE CHATELIER zur Annahme von 4 Verb., Al₂Cu, AlCu₃ und zwei dazwischen liegenden Zuss. geführt. Vf. hat auf diesem Wege 7 Individuen charakterisiert, nämlich: α) eine Lsg. von 0—8 Tln. Cu auf 100 Tle. Al, β) feste Lsg. oder Verb. Cu₃Al, γ) eine feste Lsg., die nur beim Abschrecken entsteht, δ) feste Lsg. von 14—30 Tln. Al, ε) das angeblich die Verb. Al₃Cu sein soll, η) die wirkliche Verb. Al₃Cu, und H, reines Al oder eine Lsg. von sehr wenig Cu in Al. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 464—67. [4/9.*]) SACKUR.

Organische Chemie.

John Cannel Cain, *Zur Konstitution der Ammoniumsalze*. Unter Bezugnahme auf die Publikation von HANTZSCH (s. S. 256) erinnert der Vf. an die von ihm herrührende Theorie der Ammoniumsalze (Memoirs Manchester Lit. and Phil. Soc. 48. Nr. XIV; C. 1904. II. 756). Danach erhält das *Trimethylamindibromid* die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{Br} \cdot \text{Br}$; bei der Einw. von Alkali erfolgt die Rk.:



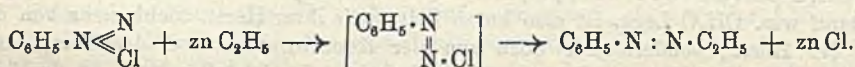
wobei die unterbromige S. mit dem Amin weiter reagieren kann. Die B. des WILLSTÄTTERSchen *Dimethylchloramins* ist durch folgende Gleichungen darzustellen:



Das *Additionsprod. aus HCl und Trimethylaminoxid* ist nach der Theorie des Vfs. als Oxoniumsalz aufzufassen und erhält die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{O} : \text{ClH}$.

Es ist noch ein drittes Isomeres möglich; es entsteht, indem sich die unterchlorige S. nicht mit dem Cl-Atom, sondern mit dem O-Atom an das Trimethylamin anlagert, und es erhält die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{O} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Ein „*Äthylidiazonium*“ ist auch nach der Theorie des Vfs. nicht möglich; doch könnte eine Substanz, wie sie TICHWINSKI beschreibt, als Syn- oder Antidiazoverb. existieren; sie könnte sich durch molekulare Umlagerung des Diazoniumchlorids bei der Einw. von Zinkäthyl bilden:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2715—16. 30/9. [5/7.] London.)

PRAGER.

S. M. Auld und A. Hantzsch, *Über die angebliche Isomerie von Tetramethylammoniumjodidmercuricyanid*. Nach den Angaben von CLAUS und MERCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2737) sollen zwei *isomere Doppelsalze*, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + \text{Hg}(\text{CN})_2$, existieren, ein gelbes und ein farbloses, von denen nur ersteres mit verd. HNO_3 Jodquecksilber liefern soll. Bei Wiederholung der Verss. von Cl. und M. erhielten die Vf. immer nur das farblose Doppelsalz; auch dieses gibt mit verd. HNO_3 Jodquecksilber. Die Annahme der Existenz eines gelben Isomeren ist irrtümlich und vielleicht dadurch veranlaßt worden, daß beim Ansäuern aus dem farblosen Salz gelbe Ndd. entstehen; doch sind diese komplizierter Zus.

Setzt man *Tetramethylammoniumjodidlsg.* zu einer Lsg. von *Quecksilbercyanid* in verd. Essigsäure u. kocht mit W., so scheiden sich unter HCN-Entw. zwei Salze aus, ein *wasserunlösliches Salz* der Zus. $2(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + 3\text{HgJ}_2 + \text{HgJ}(\text{OH})$, tiefgelbe Säulen (aus Aceton), F. 187—188°, und ein *in W. etwas lösliches Salz* der Zus. $2(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + \text{HgJ}_2 + \text{HgJ}(\text{OH})$, schwachgelbe Kristalle (aus W.), F. 246°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2685—86. 30/9. [19/7.] PRAGER.

Friedrich Auerbach, zum Teil gemeinsam mit Hermann Barschall, *Studien über Formaldehyd. I. Formaldehyd in wässriger Lösung*. Wss. reine Formaldehyd-lsgg. werden durch Sublimation von Trioxymethylen im N-Strome und Auffangen der Dämpfe hergestellt. Zur Analyse der Lsgg. ist die Sulfitmethode von LUMIERE und SEYEWETZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1212; C. 1903. I. 244) sehr geeignet, wenn man die Korrektur für die Hydrolyse der Sulfitlsg. in rationeller Weise vor-

nimmt. Wo es sich um kleine Mengen verd. Lsgg. handelt, ist die ROMIJNSche Jodmethode vorzuziehen. Bei Anwendung der letzteren sind einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten; so ist z. B. mit reinen, am besten aus Alkalimetallen hergestellten Laugen zu arbeiten, Jodlsg. und Alkali dürfen nicht vor dem Formaldehydzusatz gemischt werden (es scheint nur das gebildete Hypojodit die oxydierende Wrkg. auf CH_2O auszuüben); ferner ist zu starkes Ansäuern zu vermeiden, die Fl. während der Titration mit Thiosulfat ständig zu bewegen (um zu verhüten, daß letzteres anstatt mit Jod mit der S. reagiert); schliesslich darf man beim Zurücktitrieren mit Thiosulfat, falls der Jodüberschufs zu knapp war, nicht von neuem Jod und NaOH zusetzen.

Es werden dann in einer Tabelle die *DD. rein wss. Formaldehydlsgg. bei 18°* mitgeteilt, und durch kryoskopische Mol.-Gew.-Bestst. wurde die *Abhängigkeit des durchschnittlichen Mol.-Gew. von CH_2O in seinen wss. Lsgg. von der Konzentration* festgestellt. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die so gefundenen Werte macht es sehr wahrscheinlich, daß in wss. Formaldehydlsgg. ein Gleichgewicht zwischen einfachen und trimeren Formaldehydmoll. herrscht. Die nahegelegte Annahme einer Hydratation des gelösten Formaldehyds, und zwar sowohl der einfachen Moll. (zu Methylenglykol), als der polymeren Moll. bringt die Versuchsergebnisse zu einer noch besseren Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Die Möglichkeit, daß in den höchstkonz. Lsgg. noch kleine Mengen höherer Polymerer vorkommen, ist damit nicht ausgeschlossen; die Abweichungen in den Lsgg. von 37—38 Vol.-% liegen vielmehr gerade in dieser Richtung. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelarten in wss. Formaldehydlsgg. ist reversibel. Es wird sowohl beim Auflösen von CH_2O -Gas, als von festem, polymerem p-Formaldehyd in kurzer Zeit erreicht. Der Zustand wss. CH_2O -Lsgg. ist also kurze Zeit nach ihrer Herst. nicht mehr von der Art der Herst., sondern nur noch von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Mit steigender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht in der Lsg. etwas zu Gunsten der einfachen Moll. Die Spaltung der polymeren Moll. verläuft aber unter Absorption von Wärme.

Die Angaben von FOELSING (Z. f. öffentl. Ch. 1904. 322) betreffend das Konservierungsmittel „Sterisol“ und den Unterschied zwischen im Vakuum hergestellten p-Formaldehydlsgg. entsprechen nicht den Tatsachen, die CH_2O -Lsgg., mögen sie aus p-Formaldehyd oder CH_2O -Gas bereitet sein, werden nach kurzer, nur Stunden zählender Zeit identisch.

Bei der Dest. wss. Formaldehydlsgg. beliebiger Konzentration ist das Dest. stets ärmer, der Rückstand stets reicher an CH_2O , als die ursprüngliche Lsg., eine Tatsache, die für die Methoden des Nachweises und der Best. von CH_2O zu beachten ist. Die Siedetemp. wss. CH_2O -Lsgg. nimmt mit steigender Konzentration ab; von etwa 30 Vol.-% CH_2O an ist der Kp. nahezu konstant. Hält man diese Beobachtung mit der anderen zusammen, wonach CH_2O -Lsg. sich beim Sieden anreichern, so ergibt sich die überraschende und paradoxe Folgerung, daß beim Fraktionieren einer wss. CH_2O -Lsg. ein hoher sd. Anteil in die Vorlage geht, ein niedriger sd. zurückbleibt. Der zurückbleibende Anteil hat einen höheren Dampfdruck, als der zuerst verdampfende. Diese Folgerung widerspricht einem zuerst von KONOWALOW (Ann. der Physik 14. [1881] 34) ausgesprochenen Satze. Die Ursachen, warum die Lsgg. sich nicht in labilem Gleichgewichte befinden, werden vom Vf. näher erörtert. Durch quantitative Verfolgung der Verhältnisse bei der Dest. wurde die *Abhängigkeit des CH_2O -Gehaltes der Dämpfe sd. Formaldehydlsgg. vom CH_2O -Gehalte der Lsgg. u. daraus die Partialdrucke des CH_2O in seinen Lsgg. bei 100°* ermittelt. Die Best. der *Partialdrucke des CH_2O in seiner wss. Lsg. bei 18°* geschah nach der Methode des Luftdurchleitens. Die Kleinheit der erlangten

Werte spricht für die Annahme, daß das CH_2O -Gas bei der Auflösung in W. nur zum kleinsten Teile seinen Molekularzustand beibehält, zum größten Teile dagegen in hydratisierte und in polymerisierte Moll. übergeht. Aus den Partialdruckvers. wurden die CH_2O -Mengen berechnet, welche in einem gegebenen, bei 18° mit dem Dampfe einer Formaldehydlsg. gesättigten Luftraume enthalten sind. Seine Menge beträgt für die stärkste untersuchte Lsg. (33,8%) nur 0,66 g u. dürfte auch für die käuflichen, 40%ig. methylalkoh. Lsgg. nicht 1 g erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in der Praxis vollkommene Sättigung des Dampftraumes wohl nie erreicht werden wird. Für diejenigen Verwendungsarten des CH_2O , die auf der Verdunstung seiner Lsgg. bei Zimmertemperatur beruhen, wird diese Feststellung von Bedeutung sein. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 584—629.)

PROSKAUER.

Friedrich Auerbach, Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung.

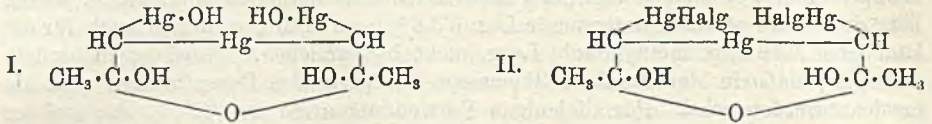
Vf. unterzieht die von H. u. A. EULER (s. S. 883) angestellten Verss. einer kritischen Besprechung. Er macht darauf aufmerksam, daß bei diesen Verss. keine reinen *Formaldehydlsgg.* zur Verwendung kamen, da aus käuflichem Formaldehyd durch Neutralisieren und Dest. gewonnene Lsgg. immer noch Methylalkohol enthalten. Ferner haben H. und A. EULER den Formaldehydgehalt nicht durch Analyse, sondern durch den Gefrierpunkt bestimmt. Ganz abgesehen von der auch bei 7%igen Lsgg. schon merklichen Polymerisation des Formaldehyds muß dieses Verf. durch Vernachlässigung des Methylalkoholgehalts zu falschen Resultaten führen. Indessen beeinflussen diese Fehlerquellen nur die quantitativen Ergebnisse der EULERSchen Unters.; qualitativ konnte der Vf. ihre Resultate durch eigene Verss. bestätigen: Beim Zusammenbringen von Formaldehyd und Natronlauge verschwinden in der Tat Hydroxylionen.

Schließlich macht der Vf. noch darauf aufmerksam, daß in der Abhandlung von W. KERP, Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säure, Arbb. Kais. Ges.-A. 21. 180; C. 1904. II. 57, Unterss. über den Zerfall der *Verb. von Formaldehyd mit Natriumdisulfit* in wss. Lsg. mitgeteilt worden sind. Danach beträgt in einer Normallsg. von *formaldehydschwefligsaurem Natrium* der zerfallene Anteil nur 0,034% des gesamttem Salzes, nicht aber 50%, wie H. und A. EULER angeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2833—36. 30/9. [1/8.] Berlin. Kais. Gesundheitsamt.)

PRAGER.

S. M. Auld u. A. Hantzsch, Über Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit Quecksilberoxyd. Wie bereits von REYNOLDS (Zeitschr. für Chem. 1871. 254; C. 72. 189) gefunden worden ist, bildet sich beim Auflösen von *Mercurioxyd* in einer alkalisierten wss. *Aceton*-Lsg. eine wasserl. Quecksilberacetoneverb.; dieselbe konnte aber als solche nicht isoliert werden, da sie sich ziemlich rasch in eine amorphe, wasserunl. Masse verwandelt; die letztere ist entsprechend der Formel $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO}$ zusammengesetzt. Die Vf. haben nun gefunden, daß die Umwandlung der l. in die unl. Verb. durch Hydroxylionen bewirkt wird, u. indem sie für Beseitigung dieses Einflusses sorgten, konnten sie das *wasserlösliche Quecksilberoxyd-aceton* isolieren und charakterisieren. Es besitzt ebenfalls die Zus. $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO}$, und seine Konstitution ist durch die Formel I. auszudrücken; es wird von den Vf. als *Trimerkuridiacetonhydrat* bezeichnet. Die Konstitution ergibt sich aus folgendem Verhalten: 1. Bei der Einw. von Halogenwasserstoff entstehen Salze von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_3\text{Halg}_2$ und von der Art der Merkuribaloide. — 2. Durch Brom wird das Trimerkuridiacetonhydrat in HgBr_2 und asym.-Dibromaceton gespalten; es ist also ein Derivat eines asym.-Dimerkuriacetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Hg} \cdot \text{OH})_2$. — 3. Das Trimerkuridiacetonhydrat ist gegen Ketonreagenzien indifferent, enthält also keine CO-Gruppen mehr.

Die Trimerkuridiacetondihaloide, $C_6H_{10}O_3Hg_3Hal_2$ (= Formel II.), werden durch überschüssige Halogenwasserstoffsäure rasch in Aceton u. $HgHal_2$ gespalten. Sauerstoffsäuren zerlegen das Trimerkuridiacetonhydrat direkt in diesem Sinne, ohne dafs es gelänge, intermediär Trimerkuridiacetonsalze zu isolieren. Durch



verd. Sodalsg. kann man aus den Trimerkuridiacetonsalzen die wasserl. Quecksilberbase regenerieren; durch intensive Einw. von Alkalien wird dagegen Zerfall in W., Aceton und *Acetonmerkamid*, $C_3H_4O_3Hg_3$, bewirkt.

Propionon und Butyron bilden primär auch l. Merkuriverbb., gehen aber sehr leicht in die unl. kolloidalen Anhydride über. Acetophenon liefert nur ein unl. Merkuriderivat. Benzophenon reagiert überhaupt nicht.

Acetaldehyd und Quecksilberoxyd geben bei Anwesenheit von viel W. und geringen Mengen Alkalien oder Baryt sehr rasch eine klare Lsg., die zweifellos das dem Acetonderivat analoge Trimerkuridialdehydhydrat enthält. Diese Verb. ist aber nicht isolierbar, sondern geht sehr bald in *polymeres Trimerkuridialdehyd*, $(C_4H_6O_3Hg_3)_x$, über, welches ein unl., weißes Pulver vom Zersetzungspunkt ca. 100° darstellt und durch HCl in Acetaldehyd u. $HgCl_2$ gespalten wird. Seine B. kann zum *Nachweis von Acetaldehyd* dienen: Man versetzt einige Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Sublimatlg. mit Kalilauge, fügt 2—3 ccm der auf Aldehyd zu prüfenden Fl. hinzu und erhitzt kurze Zeit. Das Quecksilberoxyd wird bei Anwesenheit von Aldehyd weifs.

Zur Darst. von *wasserlöslichem Trimerkuridiacetonhydrat*, $C_6H_{12}O_3Hg_3$, schüttelt man das aus 20 g $HgCl_2$ gefällte, gut gewaschene Merkurioxyd mit einer Lsg. von 6 ccm Aceton in 100—150 ccm W. unter Zusatz einiger Tropfen Barytwasser. Wenn alles gelöst, wird der Baryt durch CO_2 gefällt, überschüssige CO_2 durch einen Luftstrom entfernt und die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine klebrige, sirupartige Substanz, die sich in viel W. klar und fast farblos löst. Die Leitfähigkeit dieser Lsg. ist sehr gering. Die toxische Wrkg. ist noch gröfser als diejenige von Sublimat. Bei der Einw. des Lichtes, sowie von Alkalien erfolgt B. der polymeren unl. Verb. von REYNOLDS. — *Trimerkuridiaceton-dichlorid*, $C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2$. B. aus der Lsg. der Base bei Zusatz von HCl unter Vermeidung eines Überschusses. Farbloser Nd., swl. in W., wl. in A., ll. in Pyridin, Anilin. F. ca. 110°. Pt-Salz, $C_6H_{10}O_3Hg_3PtCl_6$, gelblichbrauner Nd., swl., verpufft bei 178°. — *Trimerkuridiaceton-dibromid*, $C_6H_{10}O_3Hg_3Br_2$, weisse Nadeln (aus Pyridin + h. W.), F. 127°, ll. in h. A., Ä., Pyridin. — *Dijodid*, $C_6H_{10}O_3Hg_3J_2$. B. Man versetzt die Lsg. der Base erst mit KJ-Lsg. und dann mit verd. Essigsäure. Nadeln (aus Pyridin + W.), F. 104°, zl. in A., Ä. — *Pikrat*, $(C_6H_{12}O_3Hg_3)_2 + C_6H_5O_7N_3 + 6H_2O$. Gelbe Kristalle, zl. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2677—85. 30/9. [19/7.])

PRAGER.

Wilhelm Steinkopf, *Über die Darstellung von Monobrom- und Dibromacetonitril*. Das von HENRY (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 47. 400; C. 86. 793) aus Jodacetonitril und Bromwasser dargestellte *Monobromacetonitril*, $CH_2Br\cdot CN$, konnte der Vf. beim Kochen der methylalkoh. Lsg. des Chloracetonitrils mit KBr nicht rein erhalten. — *Bromacetamid*, $CH_2Br\cdot CONH_2$ (vergl. KESSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2116; C. 79. 100; PAPENDIECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1160; C. 92. I. 777; BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2311; C. 97. II. 1048), wurde durch Einw. von NH_3 auf die Bzl.-Lsg. des Bromacetyl-bromids bei -10° in 51% Aus-

beute, nach der Methode von PAPENDIECK aus Bromessigsäureester u. 20 %-ig. NH_3 bei 0° in 32 % Ausbeute gewonnen. — Durch Dest. eines Gemisches von 10 g trockenem Amid und 8 g P_2O_5 im Vakuum wurde das *Bromacetonitril* als ein gelbliches, zu Tränen reizendes Öl vom Kp_{24} 60—62° dargestellt. — Nach VAN'T HOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1382. 1571; C. 74. 755; 75. 21) entsteht *Dibromacetonitril*, $\text{CIBr}_2 \cdot \text{CN}$, aus Br und Cyanessigsäure als eine bei 142° schm. Verb. Bei Wiederholung dieses Vers. hat der Vf. statt des Nitrils neben geringen Mengen eines bei 86° schm. Körpers *Dibromacetamid*, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CONH}_2$, erhalten. Zweckmäßiger wurde das Amid nach DEMOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 318; C. 78. 227) aus dem durch Einw. von O auf Tribromäthylen dargestellten Dibromacetylbromid und 25 %-ig. NH_3 in wss. Suspension in 63 % Ausbeute gewonnen. Nach dem Umkristallisieren schm. es bei 155 — 156° . — Durch Dest. des Amids mit P_2O_5 im Vakuum erhielt der Vf. das *Dibromacetonitril* als ein gelbliches, stechend riechendes Öl vom Kp_{24} 67—69°. — Die von VAN'T HOFF beschriebene Verb. vom F. 142° ist wahrscheinlich unreines Dibromacetamid (F. 155 — 156°) gewesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2694—96. 30/9. [22/7.] Karlsruhe). SCHMIDT.

P. T. Walden, *Die sauren Oxalate des Ammoniums*. Nach der von FOOTE (Amer. Chem. J. 30. 330; C. 1903. II. 1112) angegebenen Methode kann die Existenz von Doppelsalzen mit einem gemeinsamen Ion durch Löslichkeitsbest. ermittelt werden. Vf. hat unter Anwendung dieser Methode Unterss. über die sauren Oxalate des Ammoniums ausgeführt. Es wurde gefunden, dafs aus Gemischen von Ammoniumoxalat u. Oxalsäure in wss. Lsgg. bei 25° nur die von NICHOLS (Chem. News 22. 14) beschriebenen sauren Oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{NH}_4)_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden können, aber nicht das von RAMMELSBURG (POGG. Ann. 93. 24) beschriebene Salz $(\text{NH}_4)_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz $(\text{NH}_4)_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann aus W. umkristallisiert werden, aber nicht das Salz $(\text{NH}_4)_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dilatometrische Verss. (vgl. VAN'T HOFF „Vorlesung über B. und Spaltung von Doppelsalzen“) ergaben, dafs das saure Salz 1:1 bei Temperaturen zwischen -4 bis 70° beständig ist. (Amer. Chem. J. 34. 147—52. August. [März.] New-Haven. Conn. Yale Univ. SHEFFIELD Lab.) ALEXANDER.

H. W. Foote und I. A. Andrew, *Die sauren Oxalate von Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium und deren Löslichkeit*. In gleicher Weise wie die sauren Oxalate des Ammoniums von WALDEN (vgl. das vorsteh. Ref.) sind von den Vff. die sauren Oxalate von Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium untersucht worden.

Lithium. Es wurde nur das eine schon wiederholt beschriebene Salz $\text{HLiC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Natrium. Auch Oxalsäure und Natriumoxalat geben nur das eine schon wiederholt beschriebene saure Salz $\text{HNaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kalium. Von sauren Kaliumoxalaten sind die beiden Salze $\text{H}_3\text{K}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. HKC_2O_4 bekannt. Letzteres Salz ist nach WYROUBOFF (Bull. Soc. franç. Minéral. 23. 141; C. 1900. II. 843) oberhalb 15° wasserfrei, enthält aber unterhalb dieser Temperatur Kristallw. Über die Menge des Kristallw. sind in der Literatur verschiedene Angaben enthalten. Vff. erhielten dieses Salz bei 25° wasserfrei und fanden, dafs noch ein drittes, bisher nicht beschriebenes saures Kaliumoxalat, das Salz $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vorhanden ist. Das Existenzbereich dieses letzteren Salzes ist eng begrenzt. Es kann nicht umkristallisiert werden u. ist wahrscheinlich aus diesem Grunde bisher nicht beschrieben worden.

Cäsium. Cäsiumoxalate scheinen bisher nicht beschrieben worden zu sein. Durch Neutralisation von Cäsiumcarbonat mit Oxalsäure und Eindampfen zur Kristallisation erhielten Vff. das neutrale Oxalat, $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es ist in W. sl., die

Lsg. enthält bei 25° 75,82% des wasserfreien Salzes. Durch Löslichkeitsbest. der Gemische aus Cäsiumoxalat und Oxalsäure wurde die Existenz der sauren Oxalate, $H_3Cs(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $H_4Cs_2(C_2O_4)_3$, $H_5Cs_3(C_2O_4)_4$ u. $H_6Cs_4(C_2O_4)_5$, ermittelt. Die Cs-reicheren Salze konnten wegen des großen Überschusses an Cäsiumoxalat in der Lsg. nur schwierig rein erhalten werden.

Die bei den Löslichkeitsbest. erhaltenen Resultate haben Vff. auf die Anzahl Moleküle Oxalsäure u. Alkalioxalat (einschließlich Ammoniumoxalat) umgerechnet, die von 100 Mol. W. gelöst werden. Aus der graphischen Darst. der Ergebnisse ist folgendes ersichtlich. Die Oxalate von Na, Li u. Ammonium zeigen nur eine sehr beschränkte Löslichkeit u. von diesen drei bildet NH_4 ein saures Salz mehr, als die beiden anderen, was mit der allgemeinen Beobachtung übereinstimmt, daß NH_4 eine größere Tendenz besitzt, Doppelsalze zu bilden, als Na oder Li. Andererseits ergibt sich aus einem Vergleich der Oxalate von NH_4 , K u. Cs, die alle eine ausgesprochene Tendenz besitzen, Doppelsalze zu bilden, daß die Anzahl der sauren Salze mit der Löslichkeit der einzelnen Oxalate steigt. Die beschränkte Löslichkeit des Ammoniumoxalats ist deshalb als Grund dafür anzusehen, daß Ammoniumoxalat weniger saure Salze bildet, als Kaliumoxalat.

Vff. zeigen sodann an Beispielen, daß mit Hilfe des angegebenen Diagramms leicht bestimmt werden kann, ob ein Salz bei 25° aus W. umkristallisierbar ist oder nicht. (Amer. Chem. J. 34. 153—64. August. [März.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab.)

ALEXANDER.

H. W. Foote u. I. A. Andrew, *Über gewisse vermeintliche Doppeloxalate*. In der Literatur sind die *Doppelalkalioxalate* $KNaC_2O_4$, $NH_4K_2C_2O_4$, $NH_4LiC_2O_4$ erwähnt. Die Existenz dieser Doppelsalze ist von RAMMELSBURG (POGG. Ann. 79. 562), bezw. von SOUCHAY und LENSSEN (LIEBIGS Ann. 99. 31) bezweifelt worden. Unters. der Vff. nach der Löslichkeitsmethode (vgl. die vorsteh. Ref.) sprechen dafür, daß diese Doppeloxalate bei 25° nicht existieren. In gleicher Weise ergibt sich aus der Löslichkeit der Gemische von Ammonium- u. Magnesiumoxalat, Ammonium- und Zinkoxalat, Ammonium- u. Kadmiumoxalat, daß keines der zahlreichen Doppeloxalate von Ammonium u. Magnesium, Ammonium u. Zink und Ammonium u. Kadmium, die in der Literatur beschrieben sind, bei 25° existiert. Die geringe Löslichkeit der Oxalate von Magnesium, Zink und Kadmium bei Ggw. gesättigter Ammoniumoxalatlsg. macht es sehr wahrscheinlich, daß auch bei anderen Temperaturen Doppelsalze dieser Oxalate nicht existieren. (Amer. Chem. J. 34. 164—67. August. [März.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab.)

ALEXANDER.

O. Doebner und L. Segelitz, *Über Äthyläpfelsäure*. Nach GARZAROLLI VON THURNLACKH (Monatshefte f. Chemie 12. 556—565; C. 92. I. 125) entsteht aus Chloral, Malonsäure u. Eg. γ -Trichlor- β -oxybuttersäure, welche durch KOH oder $Ba(OH)_2$ in Äpfelsäure übergeführt wird. Die Vff. haben erfolgreich Pyridin (vergl. DOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2140; C. 1900. I. 426), statt des Eg. als Kondensationsmittel angewandt, und die Methode zur Überführung der Äthylmalonsäure mittels Chloral und Pyridin in β -Äthyläpfelsäure benutzt. — 300 g der nach dem Verf. von CONRAD (LIEBIGS Ann. 204. 134; C. 80. 739) dargestellten Äthylmalonsäure wurden 7 Std. mit 335 g Chloral u. 600 g Pyridin auf dem Wasserbade erhitzt. Die durch HCl in Freiheit gesetzte α -Äthyl- β -oxy- γ -trichlorbuttersäure, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, kristallisierte aus Chlf. in glasglänzenden, an den Enden abgestumpften Nadeln vom F. 137°; wl. in k. W. und PAe., leichter l. in h. W.; sl. in absol. A. u. Ä.; zl. in Chlf., Bzl. u. Eg. — $Ca(C_6H_5O_3Cl_3)_2 + 2H_2O$. Pulver. — $Ba(C_6H_5O_3Cl_3)_2 + 2H_2O$. Pulver. — $Cu(C_6H_5O_3Cl_3)_2 + H_2O$. Blaugrüne Kristallaggregate. — $Ag \cdot C_6H_5O_3Cl_3$. Pulver. — *Methylester*, $C_6H_5O_3Cl_3(CH_3)$, aus Methylalkohol und HCl

gewonnen, kristallisierte aus Methylalkohol in strahlenförmig gruppierten Kristallen vom F. 76°; ll. in Ä., Chlf., A., Bzl. — Durch Eintragen von 25 g Säure in auf 70° erwärmte, wss., 10 %-ig. KOH und nachfolgendes 1-stdg. Erhitzen wurde die *β*-Äthyläpfelsäure, HOOC·CH(OH)·CH(C₂H₅)·COOH (vergl. auch FICHTER u. GOLDHABER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2382; C. 1904. II. 306), erhalten. Die als Sirup erhaltene S. zeigte ein sehr geringes Kristallisationsvermögen und wurde beim Stehen über H₂SO₄ in blumenkohlartigen Gebilden erhalten; F. 86—87° unter Zers.; ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. — Die Salze der Alkalien u. Erdalkalien sind ll. — Zn·C₆H₈O₆ + 1½H₂O. — Pb·C₆H₈O₆ + H₂O, wl. Pulver. — Cu·C₆H₈O₆ + 1½H₂O. — Ag₂·C₆H₈O₆ + 2½H₂O. Wl. Pulver. — Beim Erhitzen der S. auf ca. 200° destillierte die von FITTIG u. FRÄNKEL (LIEBIGS Ann. 255. 33; C. 90. I. 385) dargestellte

Äthylmaleinsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}\text{-COOH} \end{array}$$
, als sirupöse Fl. über und wurde aus Chlf. in bei 100° schm. Kristallen erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2733—37. 30/9. [18/7.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

O. Doebner u. M. Kersten, *Über β-Benzyläpfelsäure*. Die Darst. der *β-Benzyläpfelsäure*, HOOC·CH(OH)·CH(CH₂·C₆H₅)·COOH, erfolgte analog der der *β*-Äthyläpfelsäure (vergl. vorst. Ref.) aus der *γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure*, CCl₃·CH(OH)·CH(CH₂·C₆H₅)·COOH. — Der *Benzylmalonsäureester* wurde neben wenig Dibenzylmalonsäureester nach FITTIG und ROEDERS (LIEBIGS Ann. 256. 91; C. 90. I. 670) durch mehrstündiges Kochen von Malonsäureäthylester, Na-Alkoholat und Benzylchlorid in absol. alkoh. Lsg., als eine Fl. vom Kp₁₂. 169° erhalten. — Durch Verseifen des Esters mit konz. KOH wurde die *Benzylmalonsäure* (F. 117°) gewonnen. — Bei 6-stdg. Erwärmen mit Chloral u. Pyridin auf 60—70° gab die S. neben wenig Hydrozimtsäure die *γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure*. Sie wird aus alkoh. Lsg. durch W. in glänzenden, bei 182° schm. Blättchen gefällt; wl. in W., PAe.; ll. in absol. A., Ac., Chlf., Bzl., Eg. — Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in W. ll. — Pb(C₁₁H₁₀O₈Cl₃)₂. Wl. Pulver. — Cu(C₁₁H₁₀O₈Cl₃)₂ + H₂O. Hellgrünes. wl. Pulver. — Ag·C₁₁H₁₀O₈Cl₃. Wl. Pulver. — Beim Erwärmen der S. mit 10 %-ig. KOH auf dem Wasserbade wurde die *β-Benzyläpfelsäure* erhalten; feines Kristallpulver aus Ä + PAe, F. 155°; ll. in W., A., Ä., Chlf., Eg., Bzl.; wl. in PAe. — Ca·C₁₁H₁₀O₈. Kristallinisch, l. in w. W. — Sr·C₁₁H₁₀O₈. Kristallinisch, l. in w. W. — Ba·C₁₁H₁₀O₈. Kristallinisch, l. in w. W. — Pb·C₁₁H₁₀O₈ + H₂O. Flockiger Nd. — Cu·C₁₁H₁₀O₈ + 1½H₂O. Blaue Kristalle. — Ag₂·C₁₁H₁₀O₈. Pulver. — Beim Erhitzen der S. auf 200° ging eine gelbliche Fl. über, die bald zu einer festen Masse erstarrte. Das Dest. wurde mit W. erwärmt, mit Ä. ausgeschüttelt und aus der äth. Lsg. die von FITTIG u. BROOKE (LIEBIGS Ann. 305. 19; C. 1900. I. 732) beschriebene *Phenylitakonsäure* (F. 180°) durch PAe. gefällt. — Wahrscheinlich wird bei der Dest. zunächst die Phenylcitakonsäure gebildet, welche sich dann in die isomere Phenylitakonsäure umlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2737—42. 30/9. [18/7.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Kiliani und F. Herold, *Über Dioxypentenyltricarbonsäure und α,γ-Dioxypentenyltricarbonsäure*. Arbeiten über einige seltene Zuckerarten veranlassten die Vff., die von KILIANI durch Oxydation des Isosaccharins erhaltene *Dioxypentenyltricarbonsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 631) und die durch Erhitzen aus dieser gewonnene *α,γ-Dioxypentenyltricarbonsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2514) eingehend zu untersuchen. Die Dioxypentenyltricarbonsäure ist als *α,γ-Dioxypentenyl-tricarbonsäure*, (COOH)₂C(OH)·CH₂·CH(OH)·COOH zu bezeichnen. — Aus dem bei der Behandlung des Milchzuckers mit Ca(OH)₂ gebildeten Nd., basische Ca-Salze, erhielt LÖFFLER

durch Anrühren mit der zur Zers. des beigemengten Ca-Carbonats erforderlichen Menge Essigsäure reichlich isosaccharinsaues Ca.

Darstellung und Eigenschaften der dreibasischen S. und ihrer Salze. Statt des früher benutzten Isosaccharins digerierten die Vf. 50 g isosaccharinsaues Ca 3 Tage mit 100 g HNO_3 (D. 1,4) zunächst bei 35° , und steigerten schliesslich die Temperatur bis auf 50° . In dem Filtrate des oxalsauren Ca fällten sie das neutrale Ca-Salz der S. durch CaCO_3 und Kalkwasser und führten dieses durch die berechnete Menge Oxalsäure und Eindampfen der Lsg. bei $30\text{--}40^\circ$ in das saure Ca-Salz über. Durch Zerlegung des sauren Salzes und Verdunsten der Lsg. im Vakuum wurde die S. in tafelförmigen oder prismatischen, sehr zerfliesslichen Kristallen gewonnen. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{H}_2\text{O}$. Dünne Prismen. — Das früher beschriebene Salz $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)_2$ ist identisch mit dem Salz $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Die Laktonbindung entstand bei niedriger Temperatur nur äusserst langsam. — Bei $100\text{--}120^\circ$ verlor das Salz W. und CO_2 . — $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8)_2$. Hellblaue Körner. — *Chininsalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 \cdot 3\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadelbüschel aus sd. W., F. 142° .

Darst. der α, γ -Dioxyglutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$. Die direkte Überführung des Isosaccharins in die Dioxyglutarsäure gelang nicht. — Die frühere Methode verbesserten die Vf. dadurch, dass sie die aus dem sauren Ca-Salz erhaltene sirupförmige, dreibasische S. nicht wie bisher auf 120° erhitzen, sondern in 50 %-ig., wss. Lsg. $2\frac{1}{2}$ Std. kochten. Aus dem durch Eindampfen der Lsg. erhaltenen Sirup kristallisierte ein *Lakton der α, γ -Dioxyglutarsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches nach dem Waschen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes W. konstant bei 164 bis 165° schm. — Die S. wurde durch Zers. des Ca-Salzes mit Oxalsäure u. Verdunsten der Lsg. im Vakuum in Tafeln oder Prismen gewonnen, die bei ca. 115° erweichen u. oberhalb 120° unter Blasenb. schm. — $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Sechsseitige Täfelchen. Verwittert an der Luft. — $2(\text{Zn} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6) + 3\text{H}_2\text{O}$. Schmale, elliptische Plättchen, die an beiden Längsenden zugespitzt sind. — $\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Schwach blaue Nadelbüschel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2671—76. 30/9. [15/7.] Freiburg i. B. Med. Abteil. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

H. Kiliani und P. Loeffler, *Konstitution der Metasaccharinsäure*. Nach den früheren Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 642; 35. 3528; C. 1902. II. 1305) kommt der *Metasaccharinsäure* die eine der Formeln $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ (I) oder $\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ (II.) zu. — Die Vf. haben nun die nach einem verbesserten Verf. dargestellte *Metasaccharopentose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, durch Br in die entsprechende *Pentantriolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, übergeführt. Diese liess sich nicht zu einer Tetrose (vgl. NAEGELL, Dissert., Freiburg i/B. 1902. 33) abbauen, gab jedoch beim Erhitzen mit HJ *n-Valerolakton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$. Da letzteres eine OH-Gruppe am γ -C-Atom enthält, dieses

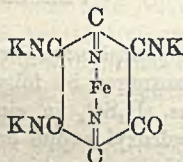
in der *Metasaccharinsäure* die δ -Stellung einnimmt, so hat diese S. die in I. angegebene Konstitution. Die *Metasaccharopentose* ist demnach $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, die zugehörige *Pentantriolsäure*, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, konstituiert, und die l. c. beschriebene *Trioxyadipinsäure* enthält das CH_3 in der β -Stellung. — Nach diesem Befund ist wahrscheinlich die Ansicht von WINDAUS (S. 35) über die *Saccharinbildung* zutreffend.

Ein Zusammenhang der einzelnen Saccharine mit bestimmten Zuckern ist bisher nicht nachgewiesen; da KILIANI *Isosaccharin* auch aus *Traubenzucker* erhalten hat, so dürften die beobachteten Verschiedenheiten bei den einzelnen Zuckern mehr quantitativer als qualitativer Natur sein. — Statt des von NAEGELL benutzten Ca-Salzes des Metasaccharins digerierten die Vf. die wss. Lsg. des Ba-Salzes (vgl. Ber.

Dtsch. chem. Ges. **37**. 1200; C. **1904**. I. 1196) mit H_2O_2 in Ggw. von basischem Ferriacetat $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei $35-39^\circ$; engten die filtrierte Lsg. im Vakuum stark ein, fällten mit absol. A. und erhielten beim Verdampfen der alkoh.-wss. Lsg. im Vakuum die *Metasaccharopentose* als einen beim Reiben kristallisierenden Sirup. Weitere Mengen des Zuckers konnten aus den durch A. erhaltenen Ndd. gewonnen werden. — Das *Benzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{23}O_3N_2$, kristallisiert aus wss. Aceton in gelblichen, prismatischen Nadeln vom F. $117-118^\circ$. — Weder die aus 1 Tl. Zucker, 10 Tln. W. und 1,3 Tln. Br. gewonnene *Pentantriolsäure*, noch ihr *Lakton* konnten kristallinisch erhalten werden. — Ca-Salz. Amorph. Chininsalz. Kristalle. — Das Ca-Salz lieferte beim 7stünd. Erhitzen mit rotem P. und konz. HJ (Kp. 127°) im Rohr auf 170° und darauffolgender Wasserdampfdest. *n-Valerolakton*, welches durch das Ag-Salz der S. identifiziert wurde. Das neben dem Lakton übergehende, in W. unl. Öl (Jodür?) gab bei erneuter Reduktion weitere Mengen Lakton. — Aus der bei der Dampfdest. zurückbleibenden Lsg. isolierten die Vf. nach Entfernung des HJ mit Ag_2O durch Neutralisation mit $CaCO_3$ und Eindampfen des Filtrates eine S. $C_6H_8O_3$ von der vermutlichen Konstitution $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot COOH$ in Form ihres Ca-Salzes. — $Ca(C_6H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Derbe Prismen aus wenig A. und Aceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2667—70. 30/9. [15/7.] Freiburg i/Br. Univ.-Lab. Med. Abteil.)

SCHMIDT.

J. A. Müller, *Einwirkung der Ketonreagenzien auf das Carbonylferrocyanatrium*. Wegen der relativ großen Beständigkeit der Carbonylferrocyanide vor allem gegen Oxydationsmittel, und weil bei der Einw. von CO auf Ferro- und Ferricyankalium stets das gleiche Carbonylferrocyanalkium entsteht, wäre die nebenstehende s. Formel des Carbonylferrocyanalkiums der FRIEDELschen vorzuziehen. — Die Vers., die CO-Gruppe mittels naszierenden H zu reduzieren, bezw. sie mit Semicarbazid, Hydroxylamin, Hydrazin, Phenyl- oder Methylphenylhydrazin zu kondensieren, verliefen insofern resultatlos, als es in keinem Falle gelang, das gewünschte Kondensationsprod. — mit Ausnahme vielleicht beim Semicarbazon



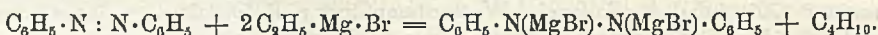
— in fester Form zu isolieren. — Verdunstet man ein Gemisch von 0,983 g wasserfreiem Carbonylferrocyanatrium, 1,2 g Semicarbazid und 5 cem W. bei 55° , nimmt den Rückstand nach 2 Tagen mit W. auf, filtriert u. fällt das Filtrat durch absol. A. aus, so erhält man ein weißes, hygroskopisches, in W. sl. Kristallpulver, dessen essigsaurer Lsg. durch Bleiacetat nicht gefällt wird, und dessen Analyse Werte lieferte, die sowohl auf eine Verb. des Semicarbazons mit Semicarbazid und W.: $2Na_3FeC(CON_2H_3)Cy_5 + CON_2H_5 + 2H_2O$, als auch auf eine Verb. des Carbonylferrocyanids mit Semicarbazid: $2Na_3FeCOCy_5 + 3CON_2H_5$, stimmen. — Erhitzt man eine genügend konz. Lsg. von Carbonylferrocyanatrium u. freiem oder salzsauerm Hydroxylamin mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man zunächst eine gelbe, später eine intensiv fuchsinrote Lsg., welche möglicherweise eine Lsg. des Na-Salzes des korrespondierenden Oxims, $Na_3FeC(NO)NaCy_5$, vorstellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 945—51. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

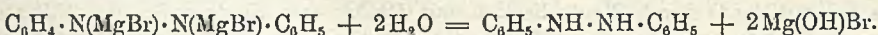
Paul Claussner, *Über Thieles Xylol-Oxydation und über Terephtalaldehydgrün*. Vf. hat gefunden, daß bei der Oxydation von *p-Xylol* zu Terephtalaldehydtetraacetat nach THIELE (LIEBIGS Ann. **311**. 358; C. **1900**. II. 376) als Nebenprodukt *p-Toluylaldehydiacetat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (farblose Blättchen aus A. + W.), F. 69° , ll. in k. A.), auftritt. Die Verb. wird zum Hauptprod., wenn man die Rk. bei -2 bis -10° verlaufen läßt, und sie entsteht fast gar nicht, wenn die Reaktionstemperatur $10-18^\circ$ beträgt.

Wird *Terephthalaldehydtetraacetat* mit *Dimethylanilin* + ZnCl_2 erhitzt, so entsteht *Oktomethyltetraaminotetraphenyl-p-xytol*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, farbloses Kristallpulver (aus Bzl. + A.), F. 243—248° (unter Zers.), unl. in A., Ä. Bei der Oxydation dieser Verb. mit PbO_2 + Essigsäure entsteht ein dem Bittermandelölgrün sehr ähnlicher Farbstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2860 bis 2862. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Hartwig Franzen u. W. Deibel, *Reduktionswirkungen der Organomagnesiumverbindungen*. Läßt man *Magnesiumbromäthyl* in äth. Lsg. auf *Azobenzol* einwirken, so entsteht eine Magnesiumdoppelverb. des Azobenzols und Butan:

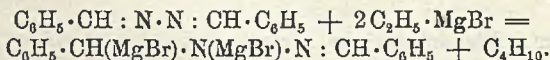


Die Magnesiumdoppelverb. zerfällt bei der Einw. von W. in *Hydrazobenzol* u. *Magnesiumoxybromid*:



Analog verläuft die Rk. beim *p-Azotoluol*.

Die Rk. zwischen *Magnesiumbromäthyl* und *Benzalazin* vollzieht sich nach folgendem Schema:



Bei der Einw. von W. erfolgt dann Zerfall in *Benzylidenbenzylhydrazin* und *Magnesiumoxybromid*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2716—18. 30/9. [29/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

Frederick J. Alway u. Walter D. Bonner, *Über die Benzaldehydazobenzoesäuren*. Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2518; S. 619. Nachzutragen ist folgendes: *m-Azoxybenzaldehyd* lagert sich beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in einen isomeren *Oxyazobenzaldehyd* um, bei dem die Stellung der Hydroxylgruppe noch nicht bestimmt wurde; *p-Azoxybenzaldehyd* liefert mit konz. H_2SO_4 verschiedene *Oxyazoverbb.* von unbekannter Konstitution. — *p-Nitrosobenzaldehyd* kondensiert sich auch mit 2 Mol. *p-Aminobenzoesäureäthylester*, wobei außer der Nitrosogruppe die Aldehydgruppe reagiert.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *m-Azoxybenzaldehyd* erwärmt man *m-Nitrobenzaldehyd* mit wss. Ferrosulfatlg., läßt in NaOH einfließen und setzt HCl zu. — *Oxy-m-azobenzaldehyd*, $(\text{OH})(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, entsteht aus *m-Azoxybenzaldehyd* mit konz. H_2SO_4 bei 110°; F. 165° (korr.); er ist wl. in k. Lsgg. von Alkalicarbonaten, verd. NH_3 und verd. Alkalihydroxyden mit gelber bis oranger Farbe, ll. in konz. Alkalihydroxyden oder NH_3 und in h. Lsgg. von Alkalicarbonaten mit brauner bis tieferer Farbe; die alkal. Lsgg. färben Seide u. Wolle orangegeb. Im HCl -Strom färbt er sich unter B. eines Additionsprod. rot. Das Na-Salz bildet ziegelrote, beim Kp. der H_2SO_4 noch nicht schm. Kristalle. — *Oxy-m-azobenzaldehydbisphenylhydrazon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — *Oxy-m-azobenzaldehyddioxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4 = (\text{HO} \cdot \text{N} : \text{CH})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$. — *Oxy-m-azobenzaldehyddianilid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht durch Erwärmen von *Oxy-m-azobenzaldehyd* u. *Anilin* auf 110°, Lösen in sd. Bzl. u. Fällen mit absol. A. Durch Fällen der Lsg. in sd. Bzl. mit 95%igem A. erhält man das *Monanilid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{OH})(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Beim Leiten von HCl -Gas in A. + *Oxy-m-azobenzaldehyd* entsteht kein Ester, sondern ein *Chlorwasserstoffadditionsprod.*; blutrote Kristalle, verlieren an der Luft HCl und zers. sich mit

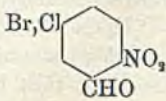
W. Das mit W. entstehende Zersetzungsprod. (gelber Nd., F. 155—159°, gibt ein Anilid vom F. 126°) löst sich in viel Sodalsg. bis auf einen geringen, nicht unter 200° schm. Rückstand. — Aus *m*-Aminobenzoessäure und *m*-Nitrosobenzaldehyd in sd. Eg. entsteht wahrscheinlich die *Verb.* $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{HC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$; hellbrauner, amorpher Nd., zers. sich, ohne zu schm., bei 275°; ist unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, l. in Sodalsg. Aus dieser Lsg. fällt beim Stehen ein gelber Nd., der nicht unter dem Kp. der H_2SO_4 schm.; er ist wahrscheinlich das Na-Salz der *m*-Benzaldehydazobenzoessäure und gibt in wss. Lsg. mit HCl die freie Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$; gelbe bis bräunlichgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 230° (korr.). — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, orangefarbene Kristalle, F. 195° (korr.). — *m*-Benzaldehydazobenzoessäureäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, rötlichgelbe Nadeln (aus 80% ig. A.), F. 90° (korr.), sll. in A., Bzl. und Eg.

p-Benzaldehydazobenzoessäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, ist in Alkalien und NH_3 hellgelb l.; die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes ist beständig und gibt beim Eindampfen das feste Salz. — *p*-Benzaldehydazobenzoessäureäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, hellrote Kristalle, F. 159° (korr.), wl. in k., ll. in h. A., l. in k., sll. in h. Eg. — Aus 1 Mol. *p*-Nitrosobenzaldehyd und 2 Mol. *p*-Aminobenzoessäureäthylester in sd. Eg., auch aus *p*-Benzaldehydazobenzoessäureäthylester und *p*-Aminobenzoessäureäthylester in sd. Eg. entsteht die *Verb.* $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_8 = \text{C}_2\text{H}_6\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$; rechteckige, je nach Lage der Kristalle hellgelb oder goldgelb erscheinende Blättchen, unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht citronengelb; F. 152° (korr.). Mit sd., konz. HCl entsteht *p*-Benzaldehydazobenzoessäureäthylester. — *p*-Azobenzaldehyd, $\text{OHC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$, entsteht aus *p*-Nitrosobenzaldehyd und *p*-Aminobenzaldehyd in absol. A. mit sd. Eg.; glänzende, orangefarbene Kristalle (aus Eg.) oder rote Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 239° (korr.). Mit konz. H_2SO_4 erhält man bei 110° einen braunen, amorphen Körper, der nicht unter 300° schm. und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl. ist; wl. in k. Sodalsg., ll. in h. Sodalsg. und konz. NH_3 . Die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Verdunsten einen roten, in W. unl., in NH_3 u. Alkalien l. Nd. ab, der beim Erwärmen mit Alkalien kein NH_3 entwickelt u. in alkal. Lsg. Seide und Wolle orangefarb. färbt. — S. 620, Zeile 2 von oben, muß es statt „*p*-Oxybenzaldehyds“ *p*-Azoxybenzaldehyds heißen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1107—20. Septbr. [5/7.] Chem. Lab. d. Nebraska-Wesleyan-Univ.)

BLOCH.

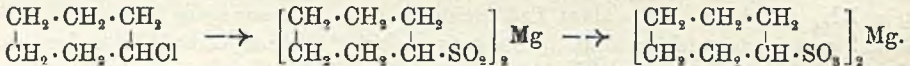
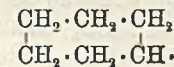
Carl Mettler, *Über m-Halogenbenzaldehyde*. WIRTH und BAEYER (WIRTH, Dissert., Stuttgart 1883; vgl. dazu LIEBIGS Ann. 284. 154; C. 95. I. 543) haben *p*-Toluidin über *m*-Bromtoluol und Brombenzylbromid in den *m*-Brombenzaldehyd übergeführt, der dann bei der Nitrierung, wie EINHORN u. GERNESHEIM (LIEBIGS Ann. 284. 141; C. 95. I. 843) zeigten, quantitativ den *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd lieferte. Die direkte Chlorierung des Benzaldehyds (MÜLLER, DRP. 30329; ERDMANN u. SCHWECHTEN, LIEBIGS Ann. 260. 62; C. 90. II. 1002; GNEHM u. BAENZIGER, LIEBIGS Ann. 296. 65; C. 97. II. 203) führt zu Gemischen halogenhaltiger Prodd. — Rein erhält man die *m*-Halogenbenzaldehyde aus dem *m*-Nitrobenzaldehyd nach der SANDMEYERSchen Methode. Wie der Vf. jetzt gefunden hat, können auch die von ihm aus dem *m*-Halogenbenzoessäuren auf elektrolytischem Wege erhaltenen Alkohole (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1745; C. 1905. I. 1637) in guter Ausbeute zu den Aldehyden oxydiert werden. — *m*-Brombenzaldehyd, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$, wurde durch Eintragen einer Lsg. von 7 g HNO_3 in konz. H_2SO_4 in eine auf 40—50° erwärmte Mischung von 20 g *m*-Brombenzylalkohol u. 60 g 70% ig. H_2SO_4 erhalten. An Stelle der HNO_3 kann auch MnO_2 angewandt werden. Der über die Bisulfiterb. gereinigte Aldehyd (80% Ausbeute) sott bei 228—230° unter 726 mm Druck (EINHORN u. GERNESHEIM: Kp. 224—226°; WIRTH: Kp. 225°). — *Phenylhydrazon*,

F. 143—144°; Oxim, F. 73°. — Aus 2 g Brombenzaldehyd und einer Lsg. von 1 g HNO₃ in 20 g H₂SO₄ wurde bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur der bei 74° schm. *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd (s. nebensteh. Formel) gewonnen, der durch die B. von Dihalogenindigo (BAEYER, WIRTH, l. c.) weiter charakterisiert wurde. — Das hierbei als Zwischenprod. auftretende *m*-Brom-*o*-nitrophenylmilchsäuremethylketon (F. 101°) wurde wie das entsprechende



Cl-Derivat (s. u.) erhalten. — *m*-Chlorbenzaldehyd, Cl·C₆H₄·CHO, aus Chlorbenzylalkohol; Öl, Kp₇₂₄, 208—209°, Oxim; F. 70°. — Phenylhydraxon; F. 134°. — *m*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd (s. Formel), F. 76° (EINHORN, EICHENGRÜN, F. 77,5°). — *m*-Chlor-*o*-nitrophenylmilchsäuremethylketon, NO₂·C₆H₃Cl·CHOH·CH₂·CO·CH₃ (EINHORN, EICHENGRÜN, LIEBIGS Ann. 262. 145; C. 91. I. 753) wurde aus dem Chlornitrobenzaldehyd, wss. Aceton und einer konz. Lsg. von Trinatriumphosphat (vgl. dazu Soc. chim. des usines du Rhône, DRP. 146294; C. 1903. II. 1299; SACHS, SICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1866; C. 1904. I. 1600) statt des bisher verwendeten freien Alkalis erhalten; Blättchen aus wss. Aceton, F. 106°. — Die erwärmte Lsg. gab mit NaOH Dichlorindigo. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2809—12. 30/9. [31/7.] München. Chem. Lab. d. Akad.) SCHMIDT.

W. Borsche u. W. Lange, Über Hexahydrobenzolsulfosäure. Vor kurzem hat ASCHAN in einem Vortrag (Chem.-Ztg. 29. 747) über vergebliche Darstellungsvers. von Sulfoderivaten der Cykloparaffine berichtet. Die Vf. haben nun nach einem bequemen, allgemein anwendbaren Verf. zur Darst. dieser Verb. die Hexahydrobenzolsulfosäure (s. nebensteh. Formel) gewonnen. Sie oxydieren Cykloparaffinsulfinsäuren, resp. ihre Salze, die ihrerseits aus den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden (vgl. GRIGNARD, Ann. Chim. Phys. 24. 457; C. 1902. I. 178; ROSENHEIM, SINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2152; C. 1904. II. 186) durch SO₂ erhalten wurden:



Durch Einleiten von SO₂ in die aus 6 g Mg, 30 g R-Hexylehlorid u. 200 cem Ä. erhaltene Lsg., Zerlegung des Rk.-Prod. mit Eiswasser, Entfernung der Nebenprod. mit Ä. und Eindampfen der so gewonnenen wss. Lsg. wurde das hexahydrobenzolsulfinsäure Magnesium in Kristallkrusten erhalten, die sich beim Lösen in h. W. allmählich zersetzen. — Die wss. Lsg. des rohen Salzes wurde bei Zimmertemperatur mit einer kalt gesättigten KMnO₄-Lsg. oxydiert. Die vom MnO₂ abfiltrierte Lsg. schied beim Einengen zunächst das in h. W. wl. Di-*R*-Hexylsulfon, (C₆H₁₁)₂SO₂, in Nadeln vom F. 132—132,5° ab. Durch weitere Konzentration der Lsg. wurde das hexahydrobenzolsulfosaure Kalium (glänzende Blättchen aus Ä., ll. in h. A.) gewonnen. — Durch Schütteln mit PCI₅ und nachfolgendes 1/2 stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Salz in das Hexahydrobenzolsulfochlorid, C₆H₁₁SO₂Cl, übergeführt. Öl vom Kp₁₅, 127—128°, reizt die Augenschleimhäute stark; ist schwerer als W., zers. sich allmählich bei längerem Sieden, wird von W. nur langsam angegriffen. — Die durch mehrtägiges Digerieren des Chlorids mit W. erhaltene Lsg. schied beim Eindampfen die Hexahydrobenzolsulfosäure als dunkelgefärbtes, kristallinisch erstarrendes Öl ab, welches aus wenig absol. A. als sehr hygroskopische Kristallm., F. 90—92°, erhalten wurde. — Das *R*-Hexansulfanilid, C₆H₁₁·SO₂·NH·C₆H₅, aus dem Chlorid u. Anilin in absol. A. dargestellt, kristallisierte aus verd. A. in flachen Nadeln vom F. 87°. — Der Äthylester, C₃H₁₀O₃S, wurde aus dem Chlorid u. sd. Na-Alkoholatlsg. als ein Öl vom Kp₁₈, 150—151° gewonnen,

das sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck vollständig zers. — Beim Eintropfen des Chlorids in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von Sn und konz. HCl entstand *Hexahydrothiophenol*, $C_6H_{11} \cdot SH$, über das noch ausführlicher berichtet werden soll. — Aus den bei der Darst. der hexahydrobenzolsulfinsauren Mg gebildeten, öligen, wasserunl. Nebenprodd. wurde durch fraktionierte Dest. das von KURSANOFF (C. 1902. I. 1278) beschriebene *Di-R-Hexyl (Dodekahydrodiphenyl)*, $C_{12}H_{22}$, als eine bei 234—235° sd. Fl. isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2766 bis 2769. 30/9. [4/8.] Göttingen.) SCHMIDT.

V. Arschinow, *Über die Kristallform und einige optische Eigenschaften des Bornylcanthogensäureäthyläthers*, $C_{10}H_{17}OCSSC_2H_5$. Darsteller TSCHUGAJEW. F. 52 bis 53°. Aus Essigäther. Der Linksäther rhombisch-hemiedrisch (2,0809 : 1 : 1,4230), optisch negativ. Der Rechtsäther vollständig ähnlich nur mit rechten Sphenoiden. (Bull. de la Soc. Imp. des Natur. de Moscou 1903. 435—38; Z. f. Kristall. 41. 188 bis 189. Ref. WOROBIEW.) ETZOLD.

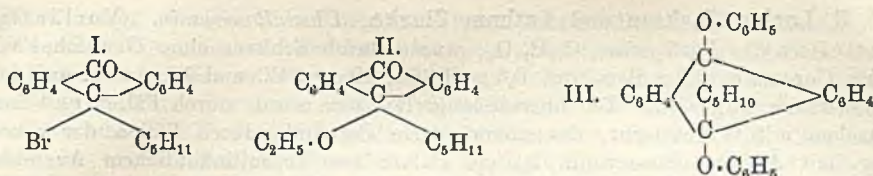
Leo Schmoelling, *Zur Kenntnis der Kopalöle*. (Vgl. auch WALLACH, LIEBIGS Ann. 271. 308; C. 92. II. 78 und TSCHIRCH, Arch. der Pharm. 239. 145 und 561; C. 1901. II. 886 und 1227.) Äth. Kopalöl aus Kauri und solches aus Manila ist von verschiedener Zus. Kaurirohöl ist hellgelb, leicht beweglich, aromatisch riechend, hat D^{15} 0,8677, verändert sich nicht beim Stehen im offenen Gefäße; mit HCl bräunt es sich und verharzt. Manilarohöl ist kirschrot, hat D^{15} 0,9069 und gibt mit PAe einen Nd., enthält Aldehyde. Von den nach der Verseifung erhaltenen, reinen Ölen ist *Kauriöl* wasserhell, hat D^{15} 0,8633; Jodzahl (nach WALLER) 307,6, seine Fraktionen sieden von 152—155° zu 21%, 155—157° zu 38,5%, 157—170 zu 24,7, über 170 zu 15,8%; die Fraktion 155—157° gibt mit Nitrosylchlorid Kristalle. Fraktion über 170° enthält limonenartige Körper. — *Manilaöl* geht mit trockenem Wasserdampf nur zur Hälfte über; der übergelende Teil ist hellgelb, milder riechend als das Rohöl, hat D^{15} 0,8567, Jodzahl 282,0, von seinen Bestandteilen sieden bis 155° 26%, von 155—165° 26%, von 165—170° 12,3%; das bei der trocknen Dest. der Manilaharze entstehende W. enthält Ameisensäure und Essigsäure. (Chem.-Ztg. 29. 955—56. 13/9. St. Petersburg.) BLOCH.

Hugo Kauffmann und Ad. Grombach, *Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole*. Wie die Vf. gefunden haben, kann die Überführung von Triphenylcarbinolverb. in die entsprechenden Methanderivate ohne Anwendung von Reduktionsmitteln erfolgen. *2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 800; C. 1905. I. 866) geht bereits beim Kochen mit alkoh. HCl oder beim Erhitzen mit A. und $ZnCl_2$ in die entsprechende Methanverb. über. — 5 g Dimethoxytriphenylcarbinol, 60 g $ZnCl_2$ und 30 g A. wurden bis zur Entfärbung der Lsg. gekocht. Das durch Wasser gefällte *2,5-Dimethoxytriphenylmethan*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$, kristallisierte aus A. in Nadeln vom F. 104°. Seine Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt, während das Carbinol sich mit dieser S. smaragdgrün färbt. — Größere Menge A. verlangsamten oder verhinderten die Kk. — Längeres Erhitzen führte zu Zersetzungsprodd. des Methans. — Das *2,5-Dimethoxytriphenylchlormethan*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CCl \cdot (C_6H_5)_2$, wurde durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von 10 g Carbinol in 100 ccm Bzl. gewonnen. Nadeln aus Lg., F. 98°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Das Chlorid gab beim Kochen mit absol. A. neben Acetaldehyd den bei 104° schm. KW-stoff. — Am zweckmäÙigsten stellt man das Methan durch Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension des Carbinols unter gleichzeitigem Erwärmen dar. — Bei zu weit gehendem Einengen der alkoh. Lsg. des Methans, sowie aus konz., überkalteten Lsgg. schied sich eine zweite Modifi-

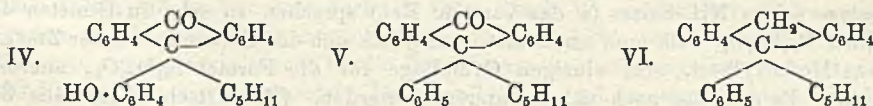
kation des KW-stoffs in Blättchen aus, die zunächst bei 84° schm., dann wieder erstarrten und bei 104° zum zweiten Male schm. Die gleiche Umwandlung trat beim Umkristallisieren aus A. ein. — Schliesslich wurde der KW-stoff durch dreistündiges Erhitzen von 10 g Carbinol mit 40 g Eg. u. 25 g Zinkstaub dargestellt. Vermutlich wird bei diesen Rkk. das Carbinol durch die HCl in das Chlorid umgewandelt, welches dann wie ein Perchlorid oxydierend auf den A. wirkt. — Auch das *Triphenylcarbinol*, (C₆H₅)₃C·OH, gab beim Erhitzen mit ZnCl₂ u. A. *Triphenylmethan*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2702—6. 30/9. [20/7.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Hans Dienel, Über α -Anthramin und α -Anthrol. Wird *Anthrachinon- α -monosulfosäure* mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert, so erhält man farblose Nadeln von *anthracen- α -sulfosaurem Zinkammoniak*, (C₁₄H₉SO₂)₂Zn·2NH₃·1H₂O. Das Salz wird durch W. unter Abscheidung von Zn(OH)₂ zerlegt. Durch Verschmelzen von anthracen- α -sulfosaurem Kalium mit Kali bei 250—260° erhält man *α -Anthrol*, C₁₄H₁₀O; lederfarbene Blättchen oder Nadeln (aus Eg. oder A.), sintert bei 146°, schm. unter Braunfärbung bei 150—153°. α -Anthrol ist in den gewöhnlichen Solvenzien mit bläulicher Fluoreszenz leichter l., als β -Anthrol. In NH₃ löst es sich, frisch gefällt, leicht mit grünlicher Farbe, in verd. Alkali und Barytwasser gelb mit grüner Fluoreszenz. Alkal. Lsgg. überziehen sich sofort mit einer grünen Haut. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit einer Spur rauchender HNO₃ rot, FeCl₃ erzeugt eine grüne Fällung. — *α -Acetylanthrol*, C₁₄H₉·O·CO·CH₃, Nadeln (aus A.), bräunt sich gegen 80°, schm. unter Zers. bei 128—130°. Liefert bei der Oxydation Acetylerythroxanthrachinon. — *α -Anthroläthyläther*, C₁₄H₉O·C₂H₅. B. beim Kochen von α -Anthrol mit A. + konz. HCl. Nadeln (aus A.), F. 69°; ll. in A. mit blauer Fluoreszenz. — *α -Anthrolmethyläther*, C₁₅H₁₂O, Blättchen, F. 70°. — *α -Anthramin*, C₁₄H₉·NH₂. B. aus 1 Tl. α -Anthrol und 3 Tln. Acetamid beim Erhitzen unter Druck. Goldgelbe Blättchen (aus A.), F. gegen 130°. Die Lsg. fluoresziert grün. Es ist viel leichter l., als die β -Verb. Mit Br + konz. HNO₃ gibt es dieselbe Rk. wie diese. Unl. selbst in konz. HCl. Chlorhydrat, C₁₄H₉·NH₂·HCl (aus der äth. Lsg. der Base mit HCl-Gas). Kristallinisch; wird durch W. zerlegt. — *Acetylderivat*, C₁₄H₉·NH·CO·CH₃. Grünliche Nadeln (aus Eg.); F. 198°. Liefert bei der Oxydation *α -Acetaminoanthrachinon*. — *α -Anthramindihydrür*, C₈H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_1 \end{array} \right\rangle$ C₈H₃·NH₂. B. aus α -Anthramin und Na-Amalgam. Nadeln (aus A.). Sintert zwischen 60 und 70°. Sll. Chlorhydrat, C₁₄H₁₁·NH₂·HCl, Blättchen, wird durch W. zerlegt. — *α,α -Dianthramin*, (C₁₄H₉)₂NH. B. beim Kochen von α -Anthramin mit Eg. Nach einstündigem Kochen beträgt die Ausbeute 40% der Theorie. Blättchen, F. 204°, flüchtig mit überhitztem Dampf, l. in viel h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2862 bis 2867. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

E. Jünger mann, Über die Reaktionen des Isoamylanthronchlorids und -bromids. *Isoamylanthronbromid* (Formel I.) wird durch Einleiten von HBr in die benzolische Lsg. von Isoamyloxanthranol erhalten. Gelblichweisse, rhombische Kristalle (aus Lg.), F. 97—98°, ll. in Bzl. — Erhitzt man *Isoamylanthronchlorid* mit A. am Rückflusskühler, so entsteht *Äthoxyisoamylanthron* (Formel II.), farblose Prismen (aus A.), F. 53°, sll. H. konz. H₂SO₄ erzeugt hieraus das bei 206° schm. Kondensationsprod. C₁₉H₁₄O, welches von LIEBERMANN (LIEBIGS Ann. 212. 97; C. 82. 499) aus Isoamyloxanthron erhalten worden ist. — *Methoxyisoamylanthron*, C₂₀H₂₂O₂, farblose Kristalle, F. 67—69°. — Aus Isoamylanthronchlorid und Phenol (2 Mol.) entsteht beim Erhitzen in Bzl.-Lsg. *9,10-Diphenoxy-9,10-isoamylanthracendihydrür* (Formel III.), gelbe Nadeln (aus A.), F. 67—71°, ll., nicht acetylierbar. Auch diese Verb.

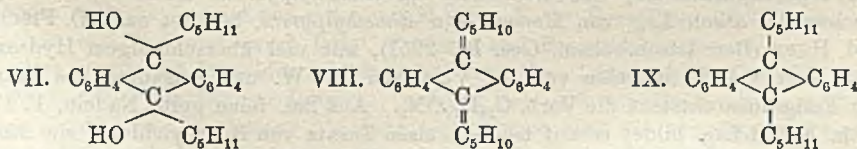


liefert mit h. konz. H_2SO_4 das Kondensationsprod. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Löst man Isoamylanthronchlorid und Phenol (1 Mol.) einige Tage in Eg.-Lsg. stehen, so entsteht *9-Oxyphenyl-9-isoamylanthron(10)* (Formel IV.), farblose Prismen (aus Bzl.), F. 228° , l. in A., Bzl., unl. in Lg. Das zugehörige *Acetylderivat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$, kristallisiert (aus A.) in Nadeln, F. $148-150^\circ$, l. in Bzl., Lg. — *9-Dioxyphenyl-9-isoamylanthron(10)*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_3$, entsteht aus Isoamylanthronchlorid und *Resorcin* beim Erhitzen in Bzl.-Lsg. Farblose Prismen (aus A.), F. 262° , l. in Bzl., A., unl. in Lg. Das zugehörige *Diacetylderivat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_6$, bildet Nadeln, F. 161° , ll. in Bzl., wl. in Lg. — *9-Phenyl-9-isoamylanthron(10)* (Formel V.) entsteht aus Isoamylanthronchlorid, Bzl. und AlCl_3 . Farblose Säulen (aus A.), F. 139° , ll. in Bzl., wl. in Lg. Kocht man die Verb. 2 Stdn. mit $\text{HJ} + \text{P}$, so bildet sich *9-Phenyl-9-isoamylanthracendihydrür* (Formel VI.), farblose Kristalle (aus A.), F. 85° , ll. Durch Bromierung in CS_2 ent-



steht hieraus *10-Brom-9-phenyl-9-isoamylanthracendihydrür*, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Br}$, Kristalle vom F. $134-137^\circ$, ll. in Bzl., wl. in Lg.

Löst man auf *Isoamylloxanthranol* in äth. Lsg. 4 Mol. *Isoamylmagnesiumbromid* einwirken und zersetzt die entstehende Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 , so erhält man *9,10-Dioxy-9,10-diisoamylanthracendihydrür* (Formel VII.), farblose Kristalle, F. 170 bis 174° , ll. in Bzl., wl. in A., Lg. Hieraus kann man durch Behandlung mit Eg. + konz. H_2SO_4 2 Mol. W. abspalten, und man erhält dann *Diisoamylanthracendihydrür* (Formel VIII.), gelbe Prismen (aus A.), F. $103-108^\circ$, ll.; die Lsgg. fluoreszieren blau. Beim Kochen mit HJ (D. 1,96) entsteht hieraus *Diisoamylanthracen* (Formel IX.), gelblichgrüne Nadeln (aus A.), F. $132-137^\circ$, ll., welches sehr schwer



weiter reduziert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2868—73. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

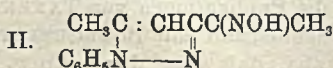
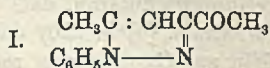
H. Hérissey, *Über die Gewinnung von kristallinischem Gentiogenin*. Im Anschluss an die Publikationen von TANRET (S. 771) erinnert Vf. daran, dafs er bereits 1899 in Gemeinschaft mit BOURQUELOT (J. Pharm. Chim. [6] **9**, 220) darauf hingewiesen habe, dafs man durch Einw. von Emulsin auf Gentiopikrin reines, kristallinisches Gentiogenin gewinnen könne. Weiter hebt er die Vorzüge hervor, welche in der Verwendung von Enzymen bei der Erforschung von Pflanzenstoffen liegen, insbesondere dort, wo es sich um die Darst. gewisser Stoffe handelt, die auf rein chemischem Wege nicht zu erhalten sind. (J. Pharm. Chim. [6] **22**, 249 bis 251. 16/9.) DÜSTERBEHN.

C. Loring Jackson und Latham Clarke, *Über Rosocyanin*. (Vorläufige Mitteilung.) *Rosocyanin*, $C_{14}H_{14}O_4$, wurde durch Erhitzen eines Gemisches von 0,5 g Curcumin, 0,5 g Borsäure, 0,5 g H_2SO_4 , 10 ccm W. und 10 ccm A. auf dem Wasserbade dargestellt. Die überschüssige Borsäure wurde durch Fällen und Auswaschen mit W. entfernt, das unveränderte Curcumin durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä. Das Rosocyanin ist ein Pulver von rosanilinähnlichem Aussehen, doch von etwas gelberem Grünlich als Rosanilin. Die alkoh. Lsg. ist rosarot, die Salze sind blau. Die Molekulargröße entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_4$. Das NH_4 -Salz, $C_{14}H_{13}O_4 \cdot NH_4$, wird beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lsg. von Rosocyanin als blauer Nd. erhalten. Das K-Salz enthält 1 Atom Kalium. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2711—12. 30/9. [19/6.] Cambridge-Am. HARVARD-UNIV.) PRAGER.

C. Loring Jackson und Latham Clarke, *Über die Formel des Curcumins*. (Vorläufige Mitteilung.) Für das *Curcumin* haben JACKSON und MENCKE, Proc. Amer. Acad. 17. 110; Amer. Chem. J. 4. 77; C. 83. 438, die Formel $C_{14}H_{14}O_4$, CIAMICIAN und SILBER, Gaz. chim. ital. 27. I. 561; C. 97. II. 498, die Formel $C_{21}H_{30}O_6$ aufgestellt. Die Vf. haben nun zwei Molekulargewichtsbest. mit Curcumin in sd. Aceton ausgeführt und dabei die Werte 199,7, bzw. 201,5 erhalten. Diese Resultate im Verein mit der Molekulargewichtsbest. des Rosocyanins u. der Analyse seines NH_4 -Salzes (s. das vorsteh. Ref.) sprechen so sehr zu Gunsten der Formel $C_{14}H_{14}O_4$, daß man annehmen muß, daß sich das Curcumin bei der ZEISELschen Methoxylbest., der einzigen Grundlage für die Formel $C_{21}H_{30}O_6$, anormal verhält. Es soll dies noch näher untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2712—13. 30/9. [19/6.] Cambridge-Am. HARVARD-UNIV.) PRAGER.

E. Waymouth Reid, *Der osmotische Druck von Hämoglobinlösungen*. Der in Beziehung zur Konzentration von Lsgg. einmal kristallisierten Hämoglobins fast konstante osmotische Druck zusammen mit den Resultaten der Beobachtungen im Ultramikroskop lassen den Schlufs zu, daß Hämoglobin, in W. gelöst, eine wirkliche Lsg. darstellt. (Journ. of Physiology 33. 12—19. 8/9. Dundee. Univ. College. St. Andrews Univ.) ABDERHALDEN.

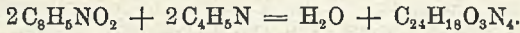
V. Castellana, *Umwandlung der Pyrrole in Pyrazolderivate*. *Einwirkung von Hydroxylamin auf das Benzolazo- α,α' -dimethylpyrrol*. Beim mehrstündigen Kochen der alkoh. Lsg. von *Monoazo- α,α' -dimethylpyrrol*, bereitet nach O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2251), mit viel überschüssigem Hydroxylamin und NaOH, Befreien von A., Versetzen mit W. und Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure entsteht die Verb. $C_{12}H_{13}ON_3$. Aus Bzl. feine gelbe Nadeln, F. 175°. In k. NaOH-Lsg. bildet es auf tropfenweisen Zusatz von Benzoylchlorid ein *Mono-benzoylprod.*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, aus PAe. gelbe Kristalle, F. 156°, und bei etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 ein *Keton*, $C_{12}H_{13}ON_3$, aus PAe. lange, fast weisse Nadeln, F. 90°, das mit Hydroxylamin das Oxim zurückbildet. Das Keton zeigt das Verhalten der KNORRSchen Pyrazole, besitzt daher wahrscheinlich die Formel I., woraus sich für die Verb. $C_{12}H_{13}ON_3$ die Formel II. ergeben würde. Hydroxylamin reagiert



demnach auf das Azodimethylpyrrol ähnlich wie auf Pyrrole und Nitrosopyrrole unter B. eines Monoxims eines Pyrazolderivats. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 242—44. 20/8. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

C. Liebermann u. G. Häse, *Über die Gruppe des Pyrrolblaus*. (Vorläufige

Mitteilung.) Die Vff. haben den von VICTOR MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2974; 17. 1034) entdeckten, aus *Isatin* u. *Pyrrrol* entstehenden Farbstoff näher untersucht und haben aus substituierten *Isatin* und *Pyrrrol* eine Reihe analoger Farbstoffe dargestellt. Aus *Isatin* und *Pyrrrol* kann man, wie die Vff. gefunden haben, zwei verschiedene Farbstoffe herstellen, *Pyrrrolblau A* u. *Pyrrrolblau B*. Zur Darst. eines im wesentlichen aus *Pyrrrolblau A*, $C_{24}H_{18}O_3N_4$, bestehenden Prod. löst man 10 g *Isatin* in 5 l W., fügt ein Gemisch von 50 g konz. H_2SO_4 und 500 ccm W. hinzu, kühlt mit Eis auf 5° , verdrängt die Lnfst durch CO_2 und trägt 5 g *Pyrrrol* ein. Sogleich scheidet sich ein blauer Nd. ab; nach einigen Stunden filtriert man unter Luftabschluß, wäscht aus und trocknet auf Ton. Ausbeute 13 g aus 10 g *Isatin*. Die B. erfolgt nach der Gleichung:



Pyrrrolblau A bildet ein indigblaues Pulver, l. in Eg. u. *Pyridin* unter baldiger Zers.; in konz. H_2SO_4 langsam mit schmutzvioletter Farbe l. Das in der angegebenen Weise erhaltene Produkt enthält eine Beimengung von *Pyrrrolblau B*, $C_{24}H_{18}O_3N_4$. Behandelt man das Gemisch der Farbstoffe in *Pyridin* mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich in 6—12% Ausbeute *Acetylpyrrrolblau B*, $C_{28}H_{22}O_4N_4$, in goldglänzenden Nadeln (etwas l. in *Pyridin* und Eg.) aus. Diese Verb. löst sich in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe u. kann durch W. wieder unverändert gefällt werden. Läßt man die fuchsinrote Lsg. stehen, so geht sie durch Violett in Blau über, und nunmehr wird durch W. die *Disulfosäure des Acetylpyrrrolblau B*, $C_{28}H_{20}O_4N_4$ (SO_3H)₂, gefällt; kupferglänzendes Pulver, sll. in W., wl. in angesäuertem W., färbt Seide stahlblau. Ba-Salz, $BaC_{28}H_{20}O_{10}N_4S_2$, dunkle Flocken. — Zur Darst. von *Pyrrrolblau B*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, versetzt man 100 ccm einer 1%ig. Eg.-*Isatin*lg. mit 40 ccm 15%ig. H_2SO_4 , kühlt auf 0° u. versetzt mit einer Lsg. von 0,75 g *Pyrrrol* in 10 ccm Eg. Nach 5 Min. fügt man 10 ccm Eiswasser hinzu, filtriert schnell ab, wäscht mit 70—60%ig. Essigsäure, dann mit A., dann mit Ä. u. entfernt schließlich Verunreinigungen durch wiederholtes Auskochen mit *Pyridin*. Kantharidenglänzende M., viel weniger l. als *Pyrrrolblau A*. in konz. H_2SO_4 violettrot l., die Farbe geht allmählich in Blau über unter Bildung von *Pyrrrolblau B-Disulfosäure*, $C_{24}H_{16}O_2N_4(SO_3H)_2$.

Aus Monobromisatin, Dibromisatin und Nitroisatin wurden die substituierten *Pyrrrolblau* der B-Reihe leicht erhalten. *Tetrabrompyrrrolblau*, $C_{24}H_{14}O_3N_4Br_4$, ist fast unl. und reagiert schwer mit konz. H_2SO_4 . Kein *Pyrrrolblau* bildet *Isatin* mit N-Äthyl- und N-Acetylpyrrrol, Indol, Furfurol und Brenzschleimsäure.

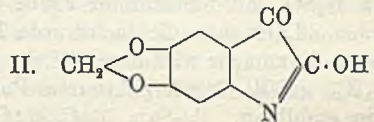
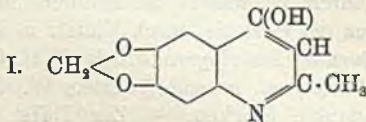
Aus *Isatin* und *Piperidin* erhielt SCHOTTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1369; C. 91. I. 1076, das *Di*piperidylisatin, welches bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in „*Isatinblau*“ übergeht. SCHOTTEN hielt die Identität von *Isatinblau* und *Pyrrrolblau* für nicht ausgeschlossen. Nach den Vff. sind die Farbstoffe aber sicher verschieden, denn *Isatinblau* ist in Eg. viel leichter l. als *Pyrrrolblau*, und in konz. H_2SO_4 löst es sich mit gelbbrauner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2847—53. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Paul Herz, Über die Nebenreaktionen bei der Darstellung des *Piperonalindigo* und seine Oxydation. Bei der Einw. von *Nitropiperonal* auf *Aceton* entstehen neben dem *Piperonalindigo* die folgenden Verb.: *o-Nitropiperonylhydrakrylsäuremethylketon*, $CH_2 : O_2 : C_6H_2(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, *o-Nitropiperonylakrylsäuremethylketon*, $CH_2 : O_2 : C_6H_2(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, *Bis-o-nitropiperonylhydrakrylsäuremethylketon*, $[CH_2 : O_2 : C_6H_2(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2CO$, u. *Nitromethylenbrenzkatechin*, $CH_2 : O_2^{1,2} : C_6H_2(NO_2)^4$.

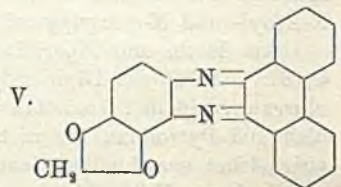
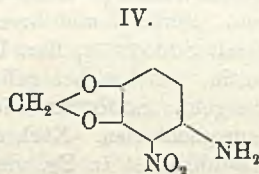
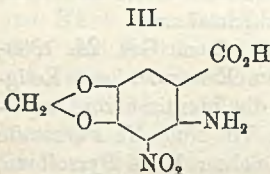
o-Nitropiperonylhydrakrylsäuremethylketon, $C_{11}H_{11}O_6N$, wird an Stelle des Piperon-

nalindigos zum Hauptprod., wenn man den Alkalizusatz bei der Rk. bedeutend vermindert. Blaufgelbe Tafeln (aus W.), F. 145°; ll. in A., h. W.; gibt mit NaOH Piperonalindigo. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{11}O_5N(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)$, hellgelbe Blättchen, F. 134—139° (unter Zers.), zwl. in k. A. — *Oxim*, $C_{11}H_{11}O_5N(:N \cdot OH)$, gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus W.); schm. wasserhaltig bei 78—83°, wasserfrei bei 130°, zl. in W., sll. in A. — Kocht man o-Nitropiperonylhydrakrylsäuremethylketon mit Zinkstaub und W. bis zum Verschwinden der gelben Farbe, so kristallisiert beim Erkalten *Methylendioxy- γ -oxychinaldin* (Formel I.), weiße Nadeln, F. 185°, ll. in A., schwerer l. in W., wl. in Ä. Chlorhydrat, $C_{11}H_9O_3N \cdot HCl$, Nadeln, F. 230—235° (Zers.), zwl. in W., leichter l. in A. ($C_{11}H_9O_3N \cdot HCl$) $_2 \cdot PtCl_4$, orangefelbe Nadeln, F. 234°, swl. in A. Das *Acetylderivat*, $C_{11}H_9O_3N(C_2H_5O)$, kristallisiert aus Lg. in Nadeln, F. 110°, zwl. in h. W., ll. in A., Ä. — *o-Nitropiperonylakrylsäuremethylketoxim*, $CH_2 : O_2 : C_6H_2(NO_2) \cdot CH : CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, gelbe Blättchen, F. 220° (unter Zers.), zl. in A., fast unl. in W. — *Bis-o-nitropiperonylhydrakrylsäureketon*, $C_{15}H_{16}O_{11}N_2$, farblose Nadeln (aus A. oder Aceton), F. 195°, unl. in W., geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Bis-o-nitropiperonylakrylsäureketon über.

Rührt man 4 g Piperonalindigo mit 4 ccm HNO_3 , D. 1,35, und etwas W. zum Brei an, kocht dann bis zum Beginn des Schäumens und kühlt schnell ab, so erhält man *Methylendioxyisatin* (Formel II.), dunkelrote Nadeln (aus W.), F. 280°



(unter Zers.), ll. in Eg., zwl. in A., W.; in konz. H_2SO_4 blau l.; mit Thiophin + H_2SO_4 entsteht ein blauer Nd. von Methylendioxyindophenin, $(C_9H_4O_3N) \cdot (C_6H_5S)$. Bei weiterer Einw. von Salpetersäure auf Piperonalindigo tritt als Oxydationsprod. *Methylendioxynitroanthranilsäure* (Formel III.) auf, gelbe Nadeln (aus W. oder A.); die Lsgg. in W. oder A. fluoreszieren grün. Beim Erwärmen mit Alkalilauge spaltet die Säure CO_2 ab und liefert *Nitroaminomethylenbrenzkatechin* (Formel IV.), orangefarbene Blättchen (aus W.), F. 195°, ll. in h. W., zwl. in k. W. Das durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. erhältliche Diaminomethylenbrenzkatechin wurde als o-Diamin charakterisiert durch Kondensation mit Phenanthrenchinon zu *Methylendioxyphenophenanthrazin* (Formel V.), blaufgelbe Nadeln, F. 309°, ll. in Eg., swl.



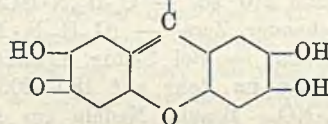
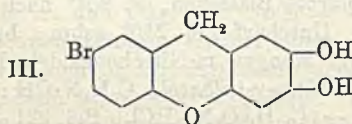
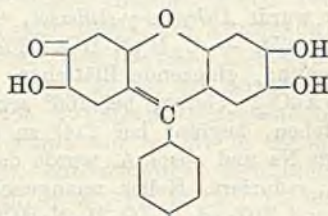
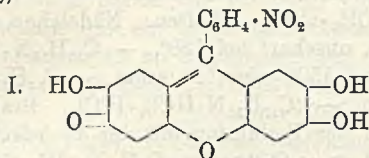
in A. Die Lsgg. fluoreszieren violett; in konz. H_2SO_4 rotviolett l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2853—60. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

E. Heintschel, *Zur Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden* (vergl. LIEBERMANN und LINDENBAUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1175. 2728; C. 1904. I. 1161; II. 541). Löst man 3 g *m*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) und 5 g *Oxyhydrochinon* (2 Mol.) unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von 30 ccm A., 30 ccm W. u. 5 g konz. H_2SO_4 , so kristallisiert nach einigen Tagen das Sulfat des *9-Phenyl-3'-nitro-2,3,7-trioxyfluorons* (Formel I.) in braunen Nadeln von der Zus. $C_{19}H_{11}O_7N \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ aus. Durch Zerlegen des Salzes mit h. W. erhält man den freien

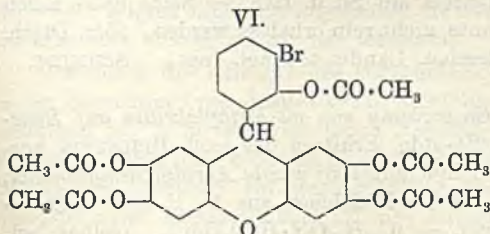
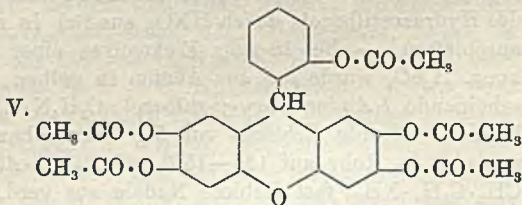
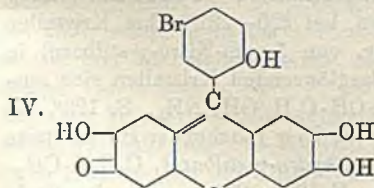
Farbstoff; metallglänzende, rotbraune Prismen, F. oberhalb 300°, unl. in Bzl., Lg., schwerer l. in Eg., A., Aceton mit gelbgrüner Fluoreszenz. Das *Acetylderivat*, $C_{25}H_{17}O_8N$, kristallisiert aus A. in orangegelben Nadeln, F. 184°. — *9-Phenyl-3'-brom-2,3,7-trioxyfluoron*, $C_{19}H_{11}O_8Br$, aus *m-Brombenzaldehyd* und Oxyhydrochinon darstellbar, bildet ziegelrote, kantharidenglänzende Prismen. Sulfat, $C_{19}H_{11}O_8Br \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, braune, metallglänzende Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{25}H_{17}O_8Br$, bräunliche Nadeln (aus Bzl.-Lg.), F. 242°.

p-Phenyl-bis-2,3,7-trioxyfluoron (Formel II.). B. aus *Terephthalaldehyd* und Oxyhydrochinon. Dunkelbraune Nadeln, nur in sd. Nitrobenzol etwas l. Sulfat, $3C_{32}H_{18}O_{10} \cdot 2H_2SO_4 \cdot 9H_2O$, dunkelbraune Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{14}H_{30}O_{16}$, braune Kristalle (aus Nitrobenzol), F. oberhalb 300°.

9-Phenyl-5'-nitro-2,3,7,2'-tetraoxyfluoron, $C_{19}H_{11}O_8N$. B. aus *5-Nitrosalicylaldehyd* u. Oxyhydrochinon. Kantharidenglänzende Prismen oder Würfel. Sulfat, $C_{19}H_{11}O_8N \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Braune Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{27}H_{19}O_{12}N$, orangefarbene Nadeln (aus Eg.), F. 193°.



Kondensiert man *5-Bromsalicylaldehyd* mit Oxyhydrochinon, so entstehen nebeneinander *7-Brom-2,3-dioxyxanthen* (Formel III.) und *9-Phenyl-5'-brom-2,3,7,2'-tetraoxyfluoron* (Formel IV.), letztere Verb. allerdings in unreinem Zustand, da sie bei ihrer B. bereits einen Teil des Broms verliert. Sie wurde durch Kochen mit Zinkstaub, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid in *9-Phenyl-2,3,6,7,2'-pentaacetoxyxanthen* (Formel V.) verwandelt (weiße Kristalle, F. 196°, zll.), welches auch durch redu-



zierende Acetylierung aus dem bereits bekannten *9-Phenyl-2,3,7,2'-tetraoxyfluoron* erhalten werden konnte. Das *7-Brom-2,3-dioxyxanthen* (Formel III.) wurde als *7-Brom-2,3-diacetoxyxanthen* isoliert, farblose Kristalle, F. 146°, zl. in A., Aceton, Eg., Bzl., unl. in Lg.

Auch bei der Kondensation von *3,5-Dibromsalicylaldehyd* mit Oxyhydrochinon findet eine teilweise Abspaltung des

5-Bromatoms statt; die Reaktionsprodd. wurden daher wie bei dem 5-Bromsalicylaldehyd isoliert, und es wurden so erhalten: *9-Phenyl-3'-brom-2,3,6,7,2'-pentaacetoxyxanthen* (Formel VI.) (F. 210°) und eine Verb. $C_{17}H_{13}O_5Br$ vom F. 242—243°, welche bei der reduzierenden Acetylierung einen Körper vom F. 184° liefert.

Die Beweglichkeit des 5-Bromatoms im 5-Bromsalicylaldehyd und im 3,5-Dibromsalicylaldehyd zeigte sich auch beim Erhitzen dieser Verbb. mit Zinkstaub, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Hierbei wurde nämlich aus ersterem Aldehyd *Acetylsalicylaldehyddiacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, aus letzterem *3-Bromacetylsalicylaldehyddiacetat*, $(CH_3 \cdot CO \cdot O)^2 C_6H_3Br^{\alpha} [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]^1$, Prismen, F. 134°, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2878—83. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Konrad Friedländer, Über γ -Stilbazol und *m*-Nitro- γ -stilbazol. (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 159; C. 1905. I. 452.) Durch 3-stdg. Erhitzen von 3 g γ -Stilbazol mit der 5-fachen Menge rauchender HJ u. etwas rotem P auf 150° im Rohr wurde *Dihydro- γ -stilbazol*, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhalten. Nadelchen aus A., F. 65°. — $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$. Flocken, schm. unscharf bei 180°. — $C_{13}H_{13}N \cdot HJ$. Rotbraune, glänzende Blättchen, zers. sich bei 150°, ohne zu schm. — $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, bei 166° schm. Blättchen. — $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Braune Blättchen, beginnt bei 214° zu schm. — Bei der Reduktion mit der 4—5-fachen Menge Na und absol. A. wurde das γ -Stilbazol zu *γ -Stilbazolin*, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, reduziert. Helles, unangenehm riechendes Öl, das bei 80 mm Druck zwischen 200 und 210° sd. — $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldrote Blättchen, F. 204° nach vorhergehender Zers. — $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Unscharf bei 210° schm., braune Blättchen. — Bei 8-stdg. Erhitzen molekularer Mengen *m*-Nitrobenzaldehyd und γ -Pikolin im Rohr auf 180—200° entstand *m*-Nitro- γ -stilbazol, $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Braune Nadeln aus A., F. 138°. — $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$. Bei 221—222° schm., wl. Pulver. — Pikrat. Gelbgrüne, explosive Kristalle. — $(C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. In allen Lösungsmitteln wl., rotgelbe Blättchen. — Au-Salz. Rotes, wl. Pulver. — Das in Chlf.-Lsg. erhaltene *m*-Nitrodibrom- γ -stilbazol, $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$, kristallisierte aus A. oder Ä. in gelben, bei 190° schm. Blättchen. — Nach 3-stdg. Erwärmen des *m*-Nitro- γ -stilbazols mit stark alk. $SnCl_2$ -Lsg. auf dem Wasserbade wurde aus der durch H_2S von Sn befreiten Lsg. durch KOH das *Azo- γ -stilbazol*, $(C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N)_2$, in braunen Flocken abgeschieden, die nach Entfernung des Hydrazostilbazols durch HNO_2 aus Bzl. in roten, bei 220—221° schm. Kristallen anschiefsen. — Bei 18-stdg. Elektrolyse einer Lsg. von 5 g *m*-Nitro- γ -stilbazol in konz. H_2SO_4 wurde das aus Aceton in gelben, glasglänzenden Kristallen sich ausscheidende *1-Amino-4-oxo- γ -stilbazol*, $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2$, F. 123°, erhalten. — 3-stdg. Erhitzen von 5 g Nitrostilbazol mit 25 g rauchender HJ u. etwas rotem P im Rohr auf 135—150° gab das *m*-Aminodihydro- γ -stilbazol, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 127—129°. — Dieselbe Verb. entstand durch Reduktion des Nitrostilbazols mit Sn u. HCl. — Seine Salze fielen ölig aus. — Das Amino- γ -stilbazolin konnte nicht rein erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2837—40. 30/9. [9/8.] Breslau. Landw.-technol. Inst.) SCHMIDT.

Konrad Friedländer, Über die Einwirkung von *ms*-Methylakridin auf Benzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd. Bei 24-stdg. Erhitzen des nach BEILSTEIN hergestellten *ms*-Methylakridins mit Benzaldehyd auf 100° wurde *Akridylphenyläthanol*, $C_{13}H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, gewonnen. Gelbe Nadelchen aus A., F. 196—198°. — $(C_{21}H_{17}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbrotes Pulver. — $(C_{21}H_{17}ON \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$. Gelbes, wl. Pulver vom F. 212—215°. — Das Cinnamerylakridin konnte nicht erhalten werden. — Molekulare Mengen *ms*-Methylakridin u. *m*-Nitrobenzaldehyd gaben bei 24-stdg.

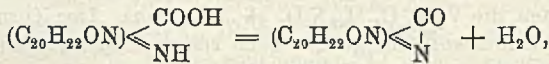
Erhitzen im Rohr auf 100° das *m*-Nitrocinnamemylakridin, $C_{13}H_8N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbes Kristallpulver aus A., F. 206—208°; riecht eigentümlich aromatisch, reizt nach einiger Zeit die Schleimhäute. — $C_{21}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Gelb; wl.; wird beim Trocknen grünlich. — $(C_{21}H_{14}O_2N_2)_2H_2SO_4$. Gelbrote Flocken, F. 205°. — $C_{21}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbes Pulver. — Das *Dibromid*, $C_{21}H_{14}O_2N_2Br_2$, wurde aus Bzl. oder A. als rosenrotes Kristallpulver erhalten, das sich bei 200° verfärbt, bei 300° noch nicht geschm. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2840—42. 30/9. [9/8.] Breslau. Landw.-technol. Inst.) SCHMIDT.

Amé Pictet u. Max Mattisson, *Über Strychninoxyd*. Aus der durch gelindes Erwärmen von Strychnin mit ca. 10 Tln. 3%ig. H_2O_2 -Lsg. erhaltenen Lsg. kristallisierte beim Erkalten die Verb. $C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$ aus. Der Körper, der 1 Atom O mehr als das Strychnin enthält, gehört nach seinen Eigenschaften zu den Aminoxyden u. besitzt die für diese Verbb. charakteristische Gruppe $N : O$. Da das Strychnin nur ein basisches N-Atom enthält und nach Vers. von AUERBACH und WOLFFENSTEIN an Acylpiperidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2507; C. 99. II. 774) der N der Gruppe $N \cdot COR$ keinen O addieren kann, so hat das *Strychninoxyd*

unter Zugrundelegung der TAFELSchen Strychninformel nebenstehende Zus. Es wurde aus w. W. in monoklinprismatischen (JERSCHOW), luftbeständigen Kristallen erhalten, schm. bei 199° unter Zers., ist in k. W. zl., in A., Eg. u. Chlf. ll., in Bzl. wl., in Ä. und PAe. unl. $[\alpha]_D = -1,75^\circ$. — Die bei der Zers. des Oxyds entweichenden Dämpfe färbten einen Fichtenspan intensiv rot. Die wss. Lsg. ist gegen Lakmus u. Phenolphthalein neutral, schmeckt intensiv bitter. Sie wird durch $FeCl_3$ beim Erwärmen rot gefärbt. Mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 , sowie mit MANDELINS' Reagens (vanadinsaures NH_3 in konz. H_2SO_4) gab das Oxyd dieselben Farbenrkk. wie Strychnin. Es bläute Jodkaliumstärkelsg. sofort, spaltete beim Erwärmen mit Glycerin auf 130° unter B. von Strychnin O ab. Beim Einleiten von SO_2 in die konz. wss. Lsg. entstand Strychninsulfat. Mit $NaNO_2$ und HCl wurde Strychnin regeneriert. — Die Salze waren im W. meist wl., kristallisierten alle wasserfrei, zeigten in wss. Lsg. stark saure Rk., wurden aus dieser zum Unterschied von Strychnin durch NH_3 nicht gefällt und durch Reduktionsmittel (SO_2) in Strychninsalze übergeführt. — $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HCl$. Lange, glänzende Nadeln, schwärzen sich bei 250°, schm. nicht bis 310°. — $(C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerote, breite, in sd. W. fast unl. Nadeln, schm. nicht bis 310°. — $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HJ$. Hellgelbe, viereckige Tafeln aus h. W.; F. 253° unter Zers. — $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HNO_3$. Kleine Prismen aus W., F. ca. 250° unter Zers. — $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot H_2SO_4$. Vierseitige Prismen, schm. oberhalb 300°. — $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot C_6H_5O_7N$. Gelbe, längliche Tafeln, F. 208° unter Zers. — Bei der Einw. von CH_3J bei 100° gab das Oxyd *Strychninjodmethylat*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3J + H_2O$; Blättchen aus h. W., F. 301°. — Das Oxyd und sein HCl-Salz zeigten ähnliche physiologische Wrkg. wie das Strychnin; ihre Giftigkeit ist erheblich kleiner als die des letzteren.

Da durch die Existenz des Strychninoxyds die tertiäre Bindung des basischen N im Strychnin (vgl. dazu TAFEL, LIEBIGS Ann. 301. 294; C. 98. II. 718) nachgewiesen ist, u. in letzterem keine N-Alkylgruppen enthalten sind, so ist es wahrscheinlich, daß der basische N gleichzeitig zwei Ringsystemen angehört, wie dies für andere Alkaloide (vgl. dazu FREUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1946; C. 1904. II. 125) auch angenommen wird. — Durch konz. H_2SO_4 , $ZnCl_2$ oder Essigsäureanhydrid wurde aus dem Oxyd ein schwach basischer Körper erhalten, über den später berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2782—87. 30/9. [17/7.] Genf.) SCHMIDT.

A. Bacovescu und Amé Pictet, *Über Isostrychnin*. Durch Einw. von Barytwasser auf Strychnin haben GAL und ETARD (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 31. 98) *Dihydrostrychnin*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$ ($C_{21}H_{22}O_2N_2 + 2H_2O$), u. *Trihydrostrychnin*, $C_{21}H_{28}O_5N_2$ ($C_{21}H_{22}O_2N_2 + 3H_2O$), erhalten. Für erstere Verb. hat später TAFEL (LIEBIGS Ann. 264. 33; C. 91. II. 628) die Zus. $C_{21}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ nachgewiesen und sie als *Isostrychninsäure* bezeichnet. Das mit ihr isomere, von LOEBISCH u. SCHOOP (Monatshefte f. Chemie 7. 83) aus Strychnin u. alkoh. NaOH dargestellte Strychnol wurde von ihm Strychninsäure genannt. Beide SS. wurden von TAFEL als Iminosäuren erkannt, deren Isomerie durch die verschiedene Struktur der Gruppe ($C_{20}H_{22}ON$) (s. Gleichung) bedingt ist. Während TAFEL die Strychninsäure durch Kochen mit verd. HCl oder Erhitzen im H-Strome auf 190° in Strychnin überführte:

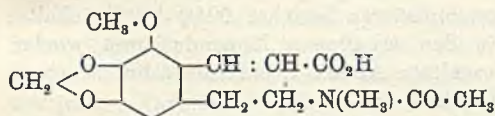


konnte unter gleichen Umständen aus der Isostrychninsäure das *Isostrychnin* nicht erhalten werden. Dieses haben die Vf. jetzt durch Erhitzen von Strychnin mit W. auf $160-180^\circ$ oder bei gleicher Behandlung der Strychninsäure bei 205° dargestellt. — Da der so erhaltene Körper bei 6-stdg. Kochen mit alkoh. Na-Äthylatlg. Isostrychninsäure gab, lag in ihm das Anhydrid dieser S., das Isostrychnin, vor. Wahrscheinlich ist es identisch mit Trihydrostrychnin von GAL und ETARD, mit dem es in den meisten Eigenschaften übereinstimmt. — Das *Isostrychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 + 3H_2O$, kristallisierte aus h. W. in schmalen, prismatischen, wasserhaltigen Nadeln, oder aus Bzl. in glänzenden, wasserfreien Nadeln vom F. 214 bis 215° ; l. in ca. 65 Tln. sd. W., weniger in der Kälte, ll. in A., Eg., verd. SS., unl. in Alkalien, wl. in Bzl., Chlf., swl. in Ä., PAe. Die wss. Lsg. reagierte alkal. In saurer Lsg. oder in Berührung mit Alkalien zers. es sich unter Braunfärbung. Es hatte einen intensiv bitteren Geschmack. Mit $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4 gab es eine violette Färbung, die bald in Gelb und schliesslich in Hellblaugrün überging. Beim Strychnin schlägt die ursprüngliche violette Färbung dauernd in Gelb um. Bromwasser erzeugte in der wss. Lsg. einen gelben Nd., während Isostrychninsäure dabei purpurrot wurde. Diese beiden Rkk. stimmten nicht mit den Angaben von GAL und ETARD für das Trihydrostrychnin überein, welches mit $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung und mit Br-W. eine Purpurfärbung geben soll. Möglicherweise war die GAL-ETARDSche Verb. nicht ganz rein. — Durch $FeCl_3$ wurde die wss. Lsg. beim Erwärmen rot gefärbt. Zum Unterschiede von Strychnin- und Isostrychninsäure wurde die Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 durch HNO_3 nicht verändert. Mit MANDELINS Reagens färbte sich Isostrychnin blauviolett, die Lsg. wurde allmählich hellbraun (Strychnin blauviolett, dann orangerot). Es reduzierte Au- und Pt-Salze, Ag-Lsg. unter Spiegelbildung. In alkoh. Lsg. ist es optisch-inaktiv. — $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl + 3H_2O$. Kristalle; F. ca. 314° unter Zers. — Pt-Salz. Amorph. — Au-Salz. Amorph. — $HgCl_2$ -Salz. Kristalle; F. 228° . — Pikrat. Gelbe, an der Luft rot werdende Kristalle; schwärzen sich bei ca. 245° , ohne zu schm. — Wie aus dem Trihydrostrychnin entstand auch beim Kochen des Isostrychnins mit Alkalien neben Harzen eine geringe Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Base von chinolinartigem Geruch.

Wie WIKI festgestellt hat, ist die Giftigkeit des Isostrychnins im Vergleich mit Strychnin gering. Bei subkutaner Einspritzung oder nach Injektion in das Blut von Säugetieren tritt der Tod infolge Atmungslähmung ein. Die hierbei nie fehlenden Krampferscheinungen hängen nicht allein von der Asphyxie ab, sondern werden teilweise vom Isostrychnin selbst ausgelöst. Der Respirationsstillstand ist nicht centralen Ursprungs, sondern durch die curareartige Lähmung der Endigungen der

motorischen Nerven bedingt. Die Wrkg. nicht tödlicher Gaben ist ziemlich schnell vorübergehend. Vermutlich wird das Gift im Organismus rasch zerstört oder ausgeschieden. Infolge der dem Curare ähnlichen Wrkg. kann das Isostrychnin besser mit dem Brucin als mit dem Strychnin verglichen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2787—92. 30/9. [17/7.] Genf.) SCHMIDT.

Wilh. Ahlers, *Über Acetylhydrocotarninessigsäure*. Für die von BOWMAN Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2431; C. 87. 1294) dargestellte *Acetylhydrocotarninessigsäure* wurde von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 211; C. 1904. I. 590)



die nebenstehende Konstitutionsformel aufgestellt. Durch die vom Vf. ausgeführte Unters. wird diese Formel bestätigt. Durch Kochen von Acetylhydrocotarninessigsäure mit verd. HCl erhielt BOWMAN ein

Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$. Der Vf. zerlegte dieses Salz mit Ag_2O u. erhielt so *Hydrocotarninessigsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, als Kristalle vom F. 116° , ll. in A., schwerer l. in W. Durch Behandeln mit $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ wurde sie in den *Methylester*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)$, verwandelt, Kristalle (aus Methylalkohol), F. 63° ; das zugehörige Pt-Salz ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$), PtCl_4 zers. sich gegen 90° . Durch Einw. von CH_3J auf den Methylester entsteht *Methylhydrocotarninessigsäuremethylesterjodmethylester*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J})$, Kristalle (aus W.), F. 119° . — Durch Bromieren von Acetylhydrocotarninessigsäure in Eg.-Lsg. wurde *Acetylhydrocotarninessigsäuredibromid*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, erhalten, Kristalle (aus A.), F. 188° . Der zugehörige *Methylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NBr}_2$, bildet Kristalle vom F. 121° . — Wird Acetylhydrocotarninessigsäure in verd. Alkali gelöst u. mit Na-Amalgam versetzt, so bildet sich *Dihydroacetylhydrocotarninessigsäure*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, F. 176° , l. in A., Ä., welche zum Unterschied vom Ausgangsmaterial alkal. Permanganatlsg. erst nach längerem Stehen entfärbt. — Durch Oxydation von Acetylhydrocotarninessigsäure mit Permanganat in Sodalsg. wurde *Acetylcotarnin*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CHO})(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, dargestellt. Diese Verb. läßt sich auch aus Cotarnin gewinnen, wenn man es mit wenig Essigsäureanhydrid anrührt, nach 24 Stdn. mit W. verd. und mit Soda fällt. Aus A. kristallisiert, schm. es bei 146° ; ll. in A., schwerer l. in h. W. und SS. Das *Oxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$, kristallisiert aus A., schm. bei 156° . Wird Acetylcotarnin mit dem gleichen Gewicht Na-Acetat u. der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf $100\text{--}120^\circ$ erhitzt, so kann man *Acetylhydrocotarninessigsäure* zurückhalten. — *Benzoylhydrocotarninessigsäure*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, wird aus Benzoylcotarnin, Essigsäureanhydrid + Na-Acetat gewonnen. Nadeln (aus A.), l. in Soda. Ag-Salz, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NAg}$, weißer Nd. — *Äthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_6$, F. 81° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2873—77. 30/9. [31/7.] Berlin. Techn. Hochschule.)

PRAGER.

Peter Bergell, *Über die Untersuchung der Eiweißpräparate*. Vf. weist darauf hin, dafs die Methodik der Unters. der Eiweißpräparate sowohl nach der physiolog.-chem., wie nach der technolog. Seite hin ausdehnungsfähig ist. Er stellt daher derartige in Betracht kommende Unters. zunächst bei einem Eiweißpräparat von bestimmtem Typus, dem *Glidin*, zusammen. Das Glidin wird aus bestem Weizenmehl durch ein besonderes, rein mechanisches Verf. hergestellt, bei dem chem. u. physikal. Veränderungen ausgeschlossen sind. Im wesentlichen beruht die Abscheidung des

Glidins auf Centrifugieren; im centrifugierten Kleberteige sind von den Eiweißstoffen 87,85%, vom Fett 90% und von den Mineralstoffen 64,4% enthalten. Die weitere Bearbeitung des Präparates basiert auf Auswaschung, Trocknung u. feinsten Vermahlung. Die n. gelagerte, lufttrockene Substanz enthielt 0,52% Asche, 13,5% N, 9,8% W. und 6,2% in A. I. Substanz (Lecithin). Die mit A. völlig ausgekochte Substanz lieferte 49,32% C, 7,27% H, 16,15% N und 0,701% Schwefel. — Bei der in Gemeinschaft mit Th. Dörpington ausgeführten Hydrolyse des reinen, mit A. ausgekochten Glidins wurden 1,2% Huminsubstanz., 34,17% Glutaminsäure und kaum 1% Tyrosin erhalten. — Ca. 5% des vorhandenen N kommt in der Form von Diaminosäuren vor. Die Hydrolyse des Eiweißpräparates ergab, daß $\frac{2}{3}$ Gewicht der angewandten Subst. aus Monoaminsäuren besteht; 60% des C-Gehaltes des Eiweißkörpers findet man also in den erhaltenen Monaminsäuren wieder. Außer den erwähnten SS. wurden noch erhalten: Alanin, Leucin, Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glykokoll.

Durch hochwirksamen Hundemagensaft wird Glidin deutlich peptonisiert, aber nicht völlig gel., auch von Pankreatin wird es direkt angegriffen und zeigt hierbei ein Verhalten, welches vielleicht die Gewinnung besonders reiner Peptone aussichtsvoll erscheinen läßt. Vf. teilt noch klinische Unterss. über das Glidin und einige Glidinpräparate mit; zu letzteren gehört eine Mischung von Glidin mit Kakaopulver und eine Glidinschokolade. (Med. Klinik 1. 1042—45. 17/9. I. Med. klin. u. exper. biol. Abtlg. d. Patholog. Inst. der Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Wolfgang Ostwald, *Über die Quellung von β -Gelatine.* (Vgl. S. 407.) Im Jahre 1867 zeigte TRAUBE, daß eine 25%ige Gelatineslg. ihr Erstarrungsvermögen bei längerem Erhitzen auf ca. 100° allmählich verliert. TRAUBE nannte diese Gelatineform „ β -Gelatine“. Vf. zeigt nun, daß die Quellungs geschwindigkeit sowohl als auch die Quellungsstärke bei β -Gelatine stärker sind als bei α -Platten. Was die Abhängigkeit der Quellungsstärke von der Dauer des Erhitzens (auf ca. 105°) anbetrifft, so ergibt sich eine regelmäßige, stetige Kurve, deren späterer Verlauf indessen durch die ebenfalls gesteigerte Löslichkeit der β -Gelatine gestört wird. Desgleichen wird auch bei längerer Quellungsdauer der letztgenannte Faktor einflußreicher. Auch hier findet sich ein allgemeiner Parallelismus zwischen innerer Reibung u. Quellungsstärke speziell Quellungsstärke. — Die größere Quellungsstärke von β -Gelatine beruht nicht darauf, daß die bei 50° getrockneten β -Platten weniger W. in diesem Zustande an sich zu halten vermögen als α -Platten. — Die größeren Lösungserscheinungen quellender β -Platten beginnen von einer bestimmten maximalen Quellungsstärke an, nach welcher wahrscheinlich eine Zerstörung der Mikrostruktur der Platten stattfindet. (PFLÜGERS Arch. 109. 277—88. 10/8. Berkeley, Cal. R. SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ.)

ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel u. Isaac F. Harris, *Die Proteine des Ricinussamens, mit besonderer Berücksichtigung der Isolierung des Ricins.* Die Proteine des Ricinussamens bestehen aus einer bedeutenden Menge von kristallisierendem Globin, einer kleineren Menge von koagulablem Albumin u. aus Proteosen. Die toxikologische Wrkg., welche dem sogen. Ricin zugeschrieben wird (toxische Wrkg. u. Agglutination der roten Blutkörperchen), sind an das koagulable Albumin gebunden. Vf. beschreiben ein Verf., um dieses möglichst rein und unverändert zu erhalten, u. es ist ihnen gelungen, ein Präparat darzustellen, das viel toxischer war als das gewöhnliche Ricin. 0,001 mg pro kg genügten für Kaninchen. Vf.

studierten die Giftwrkg. genau und verglichen die Symptome u. die Dosen bei verschiedenen Tierarten. Bei Fröschen konnte die Empfänglichkeit durch Erwärmen der Umgebung auf 25° erhöht werden. — In verd. Blutlsgg. genügte ein Zusatz von 0,001% der Substanz zur Agglutination der roten Blutkörperchen. Diese Eigenschaft blieb beim Erhitzen bis fast zur Koagulationstemperatur des Albumins erhalten. Trypsin zerstörte die „physiologischen“ Eigenschaften der wirksamen Substanz. Es ist noch zweifelhaft, ob das Ricin mit dem Albumin identisch ist. (Amer. Journ. of Physiology 14. 259—86. 1/9. Connecticut Agricult. Experm. Station and SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem. of Yale-Univ.) ABDERHALDEN.

K. Asō, *Über die Natur der Oxydasen*. Aus der vorliegenden Arbeit, über deren Ergebnisse zum grössten Teil schon berichtet ist (Bull. of the College of Agric. Tokyo 6. 371; C. 1905. I. 1476), ist nachzutragen, dafs auch durch Unterss. von jungen Kartoffelschösslingen die früher gezogenen Folgerungen bestätigt wurden, und dafs wohl der weisse unterirdische Stamm von Erbsenpflanzen Spuren der Nitritrk. gab, niemals dagegen die grünen Teile der Pflanzen und ebensowenig die Wurzel. (Beihefte zum Bot. Centr.-Bl. 18. Abt. 1. 319—26. Tokyo; Sep. v. Vf.) MACH.

F. Frost Blackman und Gabrielle L. C. Matthaei, *Experimentelle Untersuchungen über vegetabilische Assimilation und Respiration*. — IV. *Eine quantitative Studie über die CO₂-Assimilation und die Blattemperatur bei natürlicher Beleuchtung*. Aus den ausgedehnten Unterss. ist folgendes hervorzuheben. Die von einem Blatt assimilierte CO₂-Menge ist abhängig von der Intensität der Beleuchtung, der Temperatur des Blattes und dem CO₂-Druck der umgebenden Luft. Für jede Temperatur besteht ein ganz bestimmtes Maximum der CO₂-Assimilation. In jedem Einzelfalle muß durch besondere Verss. entschieden werden, ob die gesteigerte Assimilation bei vermehrter Lichtintensität dieser selbst zukommt oder aber der gesteigerten Temperatur. — Bei gleicher Lichtintensität und gleicher belichteter Blattfläche ist die Assimilationsgröfse dieselbe. Dies wurde beobachtet beim Kirschlorbeer, bei Helianthus, Tropaeolum, Bomarea, Aponogeton. Alle Blätter haben den nämlichen ökonomischen Koeffizienten für Photosynthesen. Bei niederer Temperatur haben verschiedene Blätter, so von Helianthus und Kirschlorbeer, dasselbe Assimilationsmaximum. Bei hohen Temperaturen gilt dies nicht mehr. Bei 29,5° assimiliert Helianthus zweimal mehr CO₂ als der Kirschlorbeer. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 402—60. 2/9. [13/4.*]) ABDERHALDEN.

D. Rywosch, *Über das Austreten von Hämoglobin bei mechanischer Zerstörung der roten Blutkörperchen*. Es ist bis jetzt unbekannt, ob das Hämoglobin in den roten Blutkörperchen frei gelöst oder zum Teil wenigstens in irgend einer Form gebunden, bezw. in fester Form vorhanden ist. Vf. zerrieb nun rote Blutkörperchen mit Sand und überzeugte sich, dafs u. Mk. keine unverletzten Blutkörperchen mehr vorhanden waren. Sollte nun das Hämoglobin in irgendwelcher Form an das Stroma gebunden sein und nicht frei in den Maschen des Stromas liegen, so müfste bei Aufnahme des Breies mit der indifferenten 0,9%igen NaCl-Lsg., bezw. mit einer isotonischen Rohrzuckerlsg. keine Hämoglobinslg. stattfinden. Tatsächlich löst sich das Hämoglobin. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 388—90. 9/9.) ABDERHALDEN.

W. Heubner, *Die „Viskosität“ des Blutes*. Nach eingehenden Erörterungen des allgemeinen Begriffes „Viskosität“ und speziell der Frage nach der allgemeinen Gültigkeit des POISEUILLESchen Gesetzes befaßt sich Vf. mit dem Einflufs der Viskosität auf die Blutwrkg. und den Stoffaustausch. Die einzig rationelle Art der „Viskositätsmessung im Blute“ ist nach Vf. die Messung der Zähigkeit des unveränderten

Blutplasmas. Vf. zieht aus seinen Verss. folgende Schlüsse. Die Blutkörperchen verursachen etwa $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der Gesamtviskosität. Durch Gerinnung kann die Viskosität um $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ abnehmen. Die sogenannte „Viskosität des Blutes“ kann bei ein und demselben Tiere an verschiedenen Tagen verschieden sein. Zum Schlufs teilt Vf. Gefrierpunktsbestst. am Kaninchenblut mit. (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 53. 280—301. 13/9. Strafsburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) **ABDERHALDEN.**

Camille Spiess, *Die Entstehung der Leber*. Vf. weist nach, dafs die „cellules péritonéales de l'endothélium coelomique“ des Blutegels Funktionen zeigen (B. von Gallenpigment) (vgl. S. 776), die auf eine Verwandtschaft mit denen der Leber hinweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 506—8. [11/9.*]) **ABDERHALDEN.**

Lafayette B. Mendel und **Frank P. Underhill**, *Die Absorptionswege der Leber*. Vff. zeigen durch Injektionen von Indigokarmin, KJ, Milch und Ferrocyankalium, Milch und KJ in den Gallengang von Hunden, dafs die Blutkapillaren der Leber sich in ihrer Durchlässigkeit für Substanzen, welche in die perivaskulären Lymphspalten eingedrungen sind, genau so verhalten wie die Kapillaren des übrigen Körpers. (Amer. Journ. of Physiology 14. 252—58. 1/9. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chemistry. Yale Univ.) **ABDERHALDEN.**

S. P. Beebe und **Philip Shaffer**, *Chemie der malignen Geschwülste. IV. Der Pentosegehalt der Tumoren*. Vff. bestimmten den Gehalt an Xylose und Phosphor von n. Geweben und von Geschwülsten. Sie fanden in beiden Xylose. Der Gehalt wechselte sehr. Vff. warnen, aus einigen wenigen Befunden grofse Schlüsse zu ziehen. (Amer. Journ. of Physiology 14. 231—38. 1/9. New-York. Depart. of experim. Pathology. CORNELL Univ. Medical College.) **ABDERHALDEN.**

W. Heubner, *Mytolin, ein Eiweifskörper aus Muskeln*. Aus toten Muskeln (nach Ablauf der Totenstarre) isolierte Vf. einen Eiweifskörper, den er Mytolin nennt. 2—3 Tage altes Pferdefleisch wird fein zerhackt, mit destilliertem W. in der Kälte und unter Thymolzusatz ausgelaugt. Dann extrahiert man mit 10% NaCl-Lsg. Es entsteht eine zähe Fl. Man kann auch mit NH_3 extrahieren. Dialysiert man die Salzextrakte, so fallen bereits bei einer Konzentration von 2—3% NaCl Flocken aus, die nun nicht mehr in Salzsgg. und nur unvollkommen in Sodalsg. l. sind. Sie lösen sich in verd. Alkali [0,5% Na(OH)]. Durch fortgesetzte Dialyse erhält man wirkliches Globulin, das in neutralen Salzsgg., wie in jeder Spur Soda l. ist. Bei weiterem Umfällen mit CO_2 und wiederholtem Lösen in ganz verd. Sodalsg. wandelt sich immerfort ein Teil des Globulins in Mytolin um. Man kann das Mytolin auch durch Neutralisieren der Salzextrakte ausfällen. Das Globulin bleibt in Lsg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 302—12. 13/9. Strafsburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) **ABDERHALDEN.**

Otto Rosenheim, *Chitin im Panzer von Pterygotus osiliensis aus dem Silurfelsen von Oesel*. Durch den Nachweis von Glucosamin in den hydrolytischen Spaltprodd. von Fragmenten der Hüllen von Pterygotus osiliensis beweist Vf. die Anwesenheit von Chitin. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 398—400. 2/9. [8/6.*]) **ABDERHALDEN.**

Hugo Wiener, *Über den Einflufs der Reaktion auf autolytische Vorgänge*. Vf. tritt der jetzt noch vielfach verbreiteten Anschauung, dafs die *Autolyse toter Organe* gewissermalfen eine Fortsetzung von intravitalem Prozessen sei, entgegen. Einmal spricht der Umstand dagegen, dafs die autolytischen Fermente ihre Wirksamkeit erst einige Zeit nach dem Tode entfalten. Unentschieden ist immer noch die

Frage, ob die verschiedenen Organe eines Tieres, resp. die gleichen Organe verschiedener Tierspezies oder Klassen verschiedene, spezifische Fermente enthalten, oder aber, ob einheitliche Fermente vorliegen. Vf. kann diese Frage nicht entscheiden, dagegen beobachtete er, daß, wenn er zu einem Organbrei gekochte Organe zufügte, dann die Autolyse stärker war, ohne daß jedoch der zugesetzte gekochte Organbrei angegriffen worden wäre. Letzterer begünstigte somit die Autolyse. Denselben Effekt hatte Zusatz von Essigsäure. Diese Vers. veranlaßten den Vf., die Beeinflussung der Autolyse durch die Reaktionsverhältnisse des autolyisierenden Organs näher zu untersuchen. NaHCO_3 , Na_2CO_3 heben in Konzentrationen entsprechend 0,2—0,4% NaOH die Autolyse vollständig auf. Daß der Alkalizusatz das autolytische Ferment nicht zerstört hatte, beweist, daß nach der Neutralisation die Autolyse wieder einsetzte. Diese Beobachtung erklärt die Latenzzeit nach dem Tode eines Organs. Die Autolyse kann erst einsetzen, wenn ein bestimmter Säuregrad erreicht ist. Blutserum und Blut hemmen die Autolyse auch. Auch in diesem Fall ist die Hemmung auf die Alkaleszenz der betreffenden Fl. zurückzuführen. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 349—60. 26/8. Prag. Pharmak. Inst.)

ABDERHALDEN.

C. Hugh Neilson und Oliver P. Terry, *Die Wirkung von hypnotischen und antipyretischen Mitteln auf die Größe der Wasserstoffsperoxydkatalyse durch Nierenextrakt.* Im allgemeinen hemmen Hypnotics die Katalyse. Chloreton wirkt am meisten, dann folgen Chloralamid, Chloralhydrat, Bromidia, Crotonchloral, Paraldehyd, Urethan, Hedonal. Dieselbe Reihenfolge kommt diesen Mitteln auch in Bezug auf ihre hypnotische Wrkg. zu. Die Antipyretics beschleunigen im Gegenteil die Katalyse. (Amer. Journ. of Physiology 14. 248—51. 11/9. St. Louis. Medical Depart. of the Univ.)

ABDERHALDEN.

Karl Emil Widlund, *Untersuchung des Verhältnisses zwischen CO_2 -Produktion in Ruhelage und in stehender Stellung.* Das Stehen in schlaffer Haltung (stehende Ruhestellung) verursacht keine Steigerung der CO_2 -Produktion. Die hierbei ausgeführte Muskularbeit ist sehr gering. Das Stehen in strammer Haltung bedingt eine relativ hohe Steigerung der CO_2 -Produktion. (Skand. Arch. Phys. 17. 290—93. 16/9. Stockholm. Physiol. Lab. des Carolin. medico-chirurg. Inst.)

ABDERHALDEN.

P. Teteus Hald, *Die Wirkung der Kalisalze auf die Kreislauforgane.* Bei Infusion hyperisotonischer KCl -Lsgg. kann man am Kaninchen zwei Stadien unterscheiden, eines, bei dem die Pulsfrequenz ganz langsam abnimmt u. der Blutdruck nach anfänglicher Steigerung gleichfalls etwas sinkt, dann ein zweites mit besonders charakteristischer K -Wrkg., bestehend in langsamen, aber hohen Pulselevationen. — Führt man dem Blut ständig KCl zu, so beginnt das Salz schnell nach den Geweben auszuwandern. Letztere vermögen beim Kaninchen ziemlich konstant 0,25 bis 0,29 g KCl pro 1 kg Kaninchen aufzunehmen. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung durch die Nieren. Ist die pro kg zugeführte KCl -Menge zu groß, so erfolgt der Tod, während bei kleineren Gaben durch Wanderung des Salzes in die Gewebe und schließliche Eliminierung durch die Niere Entgiftung erfolgt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 227—60. 23/8. Kopenhagen. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

J. Barcroft u. T. G. Brodie, *Der Gaswechsel der Niere.* Die durch Harnstoff und Na_2SO_4 bedingte Diurese ist von einer bedeutenden O-Absorption durch die Niere begleitet. Dasselbe ist der Fall bei der Phloridzindiurese. Die B. der CO_2 entspricht nicht immer dem aufgenommenen O. Es weist dieser Befund auf eigene große Energieentfaltung von seiten der Niere selbst bei der Diurese hin und wirft

Licht in die Beurteilung der Rolle der Niere bei der Harnabsonderung. (Journ. of Physiology 33. 52—68. 8/9. Cambridge. Physiol. Lab. of the Univ. and the Royal Veterin. College.)
ABDERHALDEN.

Alfred Benrath und Fritz Sachs, *Über die Bildung der Salzsäure im Magen.* Abwesenheit von Chlorionen in der Nahrung schließt HCl-B. nicht aus, auch bewirkt Anwesenheit von Chlorionen nicht notwendig Salzsäuresekretion. Auch nach Einführung chlorfreier Salzlsgg. ist NaCl im Magen nachzuweisen. Das in den Magen übergetretene NaCl stammt aus dem Blute. Die Menge der gebildeten S. entspricht nicht der Menge des eingeführten Chlors. Vf. schliesen aus ihren Befunden, daß die Ansicht von KÖPPE, daß die Salzsäure aus den Chloriden der eingeführten Nahrung in der Drüsenwand entsteht, und daß diese eine semi-permeable Wand habe, die Cl-Ionen nicht durchläßt, wohl aber die Na- und H-Ionen, nicht haltbar ist. (PFLÜGERS Arch. 109. 466—72. 1/9. Königsberg. Physiol. Inst. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

Lafayette B. Mendel und Philip H. Mitchell, *Über die Ausnutzung verschiedener Kohlehydrate unter Ausschluss der Darmverdauung.* Die folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate:

Injizierte Substanz	Art der Injektion	Spezies	Eingeführte Menge. g	Wiedergefunden. g
Glykogen	Subkutan	Kaninchen	2,1	0,11
"	"	"	2,4	0,29
"	"	"	2,4	0,3
"	"	"	2,1	0,1
"	"	Katze	1,74	0,32
"	Intraperitoneal	Hündin	2,8	0,09
"	"	Kaninchen	2,16	0,26
"	"	"	4,6	0,54
"	"	"	4,0	0,68
Dextrin	Subkutan	"	2,5	0,59
"	"	"	2,0	0,22
"	"	Katze	3,5	0,88
"	"	"	2,0	0,45
Lösliche Stärke	Intraperitoneal	Hündin	6,4	0,43
"	"	Kaninchen	2,5	0,76
Inulin	"	"	2,8	2,2
"	"	"	2,2	1,43
Isolichenin	"	"	1,76	0,2
"	"	Hündin	1,5	0,64
"	"	"	0,8	0,17
Saccharose	"	"	3,0	1,5
Ovomucoid	Subkutan	Kaninchen	1,4	0
"	"	"	2,6	0

(Amer. Journ. of Physiology 14. 239—47. 1/9. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chemistry, Yale Univ.)
ABDERHALDEN.

Th. Pfeiffer, *Über das Verhalten von Salzlösungen im Magen.* Vf. arbeitete mit Hunden, denen er eine Ösophagusfistel angelegt hatte. Die Operation war so ausgeführt, daß kein Speichel in den Magen gelangen konnte. Die zu untersuchende Fl. wurde durch einen trockenen Schlauch in den Magen eingeführt und nach bestimmter Zeit wieder aspiriert und dann der Gefrierpunkt bestimmt. Vf. wandte ausschliesslich wss. Lsgg. von Na₂SO₄ an. Lsgg. von $\Delta = -0,452$ bis $0,562^{\circ}$

blieben unverändert, auch leicht hypertonische Lsgg. zeigten keine oder nach dem Ausgleich mit dem Blute hinstrebende geringfügige Konzentrationsschwankung. Die Dauer der Verss. betrug bei Verwendung dünnerer Lsgg. 10—30, bei stärkeren bis 40 Minuten. Bei einem zweiten Vers. wurde die Ösophagusfistel mit einer Duodenalfistel kombiniert und so der Magen in situ völlig isoliert. Von den ausfließenden Portionen wurde die letzte zur Gefrierpunktsbest. verwendet. Es zeigte sich deutlich die Tendenz der Einstellung des Mageninhaltes auf die Molenkonzentration des Blutes. — Weitere Verss. zeigten, daß ohne Beziehung zwischen Inhaltskonzentration und Volumenzunahme stets mehr Fl. durch den Pförtner entleert als durch die Cardia zugeführt wurde. Die Magenwand resorbiert weder aus bluthypertonischen, noch aus hypotonischen Na_2SO_4 -Lsgg. W., vielmehr gibt sie umgekehrt W. ab. Der Salzaustausch zwischen Blut und Mageninhalt findet im Sinne einfacher Diffusion statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 261—79. 13/9. Graz. Inst. f. allg. Pathologie.) ABDERHALDEN.

Yandell Henderson u. Edward Francis Crofutt, *Beobachtungen über subkutan injiziertes Fett in Ölform*. Subkutan injiziertes Öl wird bei Hunden rasch in den subkutanen Maschen verteilt. Eine direkte Umwandlung in Fettgewebe findet nicht statt, im Gegenteil das Gewebe reagiert dem Öl gegenüber wie gegen jeden anderen indifferenten Fremdkörper. In der Milch, dem Blut u. der Lymphe ließen sich keine nachweisbaren Mengen des Öls auffinden. Die Umwandlung des Öls, d. h. dessen Verwendung, erfolgt sehr langsam. Subkutane Injektionen von Öl in mäßigen Mengen sind praktisch ohne Nährwert. (Amer. Journ. of Physiology 14. 193—202. 1/9. Physiol. Lab. of the Yale Medical School.) ABDERHALDEN.

D. Noël Paton, *Folins Theorie des Eiweißstoffwechsels*. Vf. kritisiert die von FOLIN (Amer. Journ. of Physiology 13. 117; C. 1905. I. 1039) aufgestellte Auffassung des Eiweißstoffwechsels, speziell dessen scharfe Trennung in einen exogenen und einen endogenen Anteil. (Journ. of Physiology 33. 1—11. 8/9. Edinburgh. Research Lab. of the Royal College of Physicians.) ABDERHALDEN.

Georg v. Wendt, *Untersuchungen über den Eiweiß- und Salzstoffwechsel beim Menschen*. Aus den ausgedehnten Stoffwechselunterss. des Vfs. seien folgende Punkte hervorgehoben. Die Ausscheidung von N und S gibt nur gemeinsam ein Bild des gesamten Eiweißumsatzes im Körper, während jedes für sich nur angibt, wann gewisse Spaltprodd. aus dem Körper entfernt werden. Wenn es sich darum handelt, ungefähr den zeitlichen Ablauf der Eiweißzers. festzustellen, so liefert das Verhalten des S ein sichereres Bild als das des N. Die Konstanz der Ausscheidung des S und der endogenen Purine beruht darauf, daß der Körper nicht dieselben Möglichkeiten besitzt, die endogenen neutralen S-Verbb. und die endogenen Purine zu oxydieren, wie die exogenen, weshalb hauptsächlich der konstante endogene Eiweißzerfall im Körper diese reguliert. — Wird dem menschlichen Körper ein genügendes Quantum stickstofffreien Verbrennungsmaterials — Kohlehydrate, Fett — zugeführt, so wird die Ausgabe von N, S u. anorganischen Bestandteilen höchst unbedeutend eingeschränkt. Diese Einschränkung der Ausscheidung, welche den Wert der endogenen Zers. bedeutend untersteigt, beruht darauf, daß sich eine „innere Zirkulation“ etabliert, welche im Anschluß an die Zus. der Nahrung mehr oder weniger umfassend ist. Bezüglich der zahlreichen weiteren Folgerungen und Daten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Skand. Arch. Phys. 17. 211—89. 16/9. Helsingfors. Physiol. Lab. d. Univ.) ABDERHALDEN.

M. Kauffmann, *Über den Ersatz von Eiweiß durch Leim im Stoffwechsel*. Vf.

sucht die Frage zu entscheiden, wie weit Leim imstande ist, bei Hunden Eiweiß bei Stickstoffgleichgewicht zu ersetzen, und ob bei Zusatz von dem Leim fehlenden Eiweißspaltprodd. eine Synthese zu Eiweiß im Tierkörper stattfindet. Zu den Verss. dienten zwei Hunde. Sie erhielten Eiweiß in Form von Kasein (Plasmon), ferner in Form von Milch und Reismehl. Der 19 kg schwere Hund erhielt pro kg 62 Kalorien und 0,31 g N. $\frac{1}{5}$ Eiweiß-N liefs sich glatt durch Leim-N ersetzen. Der kleinere 9 kg schwere Hund erhielt pro kg Körpergewicht 0,32 g N und 64,5 Kalorien. $\frac{1}{3}$ des Eiweiß-N sollte durch Leim-N ersetzt werden. Dies gelang jedoch nicht. In der Leimperiode stieg die N-Ausscheidung beinahe um den Wert des zugeführten Leimes. Ein zweiter Versuch führt mit den Resultaten des ersten zu dem Schlusse, daß in der Nahrung von Hunden, welche nur so viel Eiweiß erhalten, als bei genügender Aufnahme von Brennmaterial zur Erhaltung des Körperbestandes nötig ist, einem Fünftel-N dieselbe Menge Leim-N physiologisch gleichwertig, wahrscheinlich sogar überlegen ist. Ein Fünftel ist auch die Grenze des vollwertigen Ersatzes von Eiweiß durch Leim. Schon bei Ersatz von $\frac{1}{4}$ Eiweiß-N durch Leim-N tritt eine kleine Unterbilanz zu Ungunsten des Leims auf. Durch Ersatz von 4% des Leim-N durch Tyrosin-N und $2\frac{1}{2}$ % Leim-N durch Tryptophan-N konnte die Hälfte des Eiweiß-N durch Leim-N ersetzt werden. Wurden noch 2% des Leim-N durch Cystin-N ersetzt, d. h. 93% Leim-N, 4% Tyrosin-N, 2% Cystin-N und 1% Tryptophan-N gegeben, so schien ein vollwertiger Ersatz für Eiweiß geschaffen. Ein Selbstversuch bestätigt diese Schlussfolgerungen. (PFLÜGERS Arch. 109. 440—65. 1/9. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landw. Hochsch.) ABDERHALDEN.

G. Malfitano, *Die physikalischen Einheiten der albuminoiden Substanzen und die Rolle des Kalkes bei ihrer Koagulation.* Vf. weist darauf hin, daß es nicht gelingt, aschefreies Eiweiß zu gewinnen, wohl kann der Aschegehalt vermindert werden. Vf. zeigt, welchen Einfluss Salze auf die Ausfällung des Eiweiß haben, und glaubt, daß Änderungen in der Verteilung der Art der Salze die Ursache der Peptonbildung etc. seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 503—4. [11/9.*].)

ABDERHALDEN.

Rudolf Höber, *Über den Einfluss neutraler Alkalisalze auf die Erregbarkeit und Färbbarkeit der peripheren Nervenfasern vom Frosch.* Vorläufige Mitteilung. HÖBER und Adeline Grünspan stellten, von der Annahme ausgehend, daß die normale Erregbarkeit und jeder andere Erregbarkeitsgrad an einen bestimmten Zustand der Protoplasmakolloide gebunden sei, die Frage, ob die durch Salze herstellbaren, graduell verschiedenen Erregbarkeiten vielleicht mit sichtbaren Änderungen der erregbaren Gebilde verknüpft sind, deren Sichtbarkeit zum großen Teil auf derjenigen ihrer Kolloide beruht. Vf. arbeiten an den Nn. ischiadici des Frosches, welche mit den Gastrocnemii in Verbindung waren. Sie wurden in isotonische Lsgg. verschiedener Salze eingetaucht, und die Änderungen der Erregbarkeit durch Reizung mit Induktionsströmen verfolgt. Die Nerven wurden dann zerzupft und mit Toluidinblau gefärbt. Achsencylinder und Markscheiden sahen je nach Art des zur Einw. gelangten Salzes verschieden aus. NaBr-Nerven z. B. sehen wie NaCl-Nerven aus, RbCl-Nerven wie KCl-Nerven, Cs_2SO_4 -Nerven wie Li_2SO_4 -Nerven. Vgl. die Tabelle im Original. Eine gleiche Zusammenstellung erhält man, wenn man die Erregbarkeit der verschiedenen Präparate vergleicht, oder wenn man die Salze nach ihrem Einfluss auf gewisse Kolloide ordnet. Erregbarkeit, Färbbarkeit und Kolloidkonsistenz der nervösen Substanz hängen somit zusammen. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 390—92. 9/9. Zürich. Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

Di Cristina, *Die chemischen Veränderungen bei fettiger Degeneration in Beziehung zu den anatomischen.* Verss. an mit kleinen u. großen Dosen von Phosphor

vergifteten Kaninchen ergaben, daß aus Zellprotoplasma kein Fett sich bildet. Phosphor wirkt nach zwei Richtungen, einmal narkotisierend. Diese Wrkg. ist abhängig vom spezifischen Einfluß des Giftes auf das Gefäßnervensystem. In zweiter Linie besteht eine steatogene Wrkg., die mit der Tätigkeit in Beziehung steht, die der Phosphor auf die fettaufspeichernden Gewebe ausübt. Das Endergebnis dieser Tätigkeit ist, daß er die mehr oder minder reichlichen Fettmengen, welche die Gewebe infiltriert enthalten, in Freiheit setzt. (VIRCHOWS Arch. 181. 509—21. 1/9.)

ABDERHALDEN.

S. Baglioni, *Die Bedeutung des Harnstoffs bei den Selachiern*. Vf. weist nach, daß der Harnstoff bei den Selachiern eine notwendige Lebensbedingung für das Herz und sehr wahrscheinlich für alle Organe und Gewebe darstellt. Eine physiologische NaCl-Lsg. muß somit für diese Tiere nicht nur isotonisch sein, sondern in entsprechender Menge Harnstoff enthalten, wie er im Blutserum enthalten ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 385—88. 9/9. Neapel. Zool. Station.)

ABDERHALDEN.

W. Heubner, *Pharmakologisches und Chemisches über das Physostigmin*. Vf. studiert die Wrkg. des Physostigmins auf Frösche, Säugetiere u. auf den Menschen. — Eine Gewöhnung an Physostigmin konnte nicht beobachtet werden. — Bei einem Hunde, der in 19 Tagen 60 mg Physostigmin erhalten hatte, konnten im Harn ca. 2 mg wieder isoliert werden. — Von den Spaltungsprodd. des Physostigmins hat Vf. die Wrkg. des *Rubreserins* u. des *Physostigminblaus* verfolgt. Letzteres ist für Säugetiere ungiftig in kleinen Dosen, wirkt dagegen lähmend auf das Froschherz u. auch auf das Zentralnervensystem des Frosches. Rubreserin war unwirksam. — Dem Physostigmin, $C_{16}H_{21}N_3O_8$, kommt folgendes Konstitutionsbild zu: $CH_3NH-CO-NH-C_{13}H_{15}N-OH$. Physostigmin zerfällt in Eserolin und Rubreserin. Reines Rubreserin ist in neutraler Lsg. beständig, in alkalischer geht es leicht in Physostigminblau über. Über die chemische Natur des letzteren ist nichts bekannt. — Behandelt man eine Physostigminlsg. längere Zeit mit Kalilauge, so wird allmählich alles Physostigmin zerstört, es bildet sich Eserolin, das in Ä. ll. und unwirksam ist. — Leitet man durch eine Lsg. des reinen Alkaloids 3 Tage Luft u. O durch, so entsteht bei gleichzeitigem Erwärmen auf 80—90° nur Rubreserin. Beim Eintrocknen, Eindampfen u. längere Zeit fortgesetztem Kochen entstehen Physostigminblau und braune, amorphe Prodd. — Schließlich versuchte Vf., Physostigmin mit Alkali zu spalten, auch hier wurden keine charakterisierbaren Abbauprodd. erhalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 313—30. 13/9. Straßburg. Lab. f. exp. Pharmak.)

ABDERHALDEN.

W. Erb jun., *Experimentelle und histologische Studien über Arterienerkrankung nach Adrenalininjektionen*. In einer eingehenden Studie, bezüglich deren Details aufs Original verwiesen werden muß, zeigt Vf., daß wiederholte intravenöse Adrenalininjektionen beim Kaninchen zu einer meist herdförmigen Zerstörung der glatten Muskelzellen der Media führt und rasch eine Verkalkung und charakteristische Veränderung an den elastischen Gewebsteilen zur Folge hat. Das histologische Bild ist von dem der menschlichen Arteriosklerose deutlich verschieden, ähnelt dagegen dem der Mediaverkalkung großer Extremitätenarterien. Wahrscheinlich kommen die Veränderungen durch eine direkte Giftwrk. auf die glatten Muskelzellen der Gefäßwand zu stande. — Übrigens fand Vf. Kaninchen verschiedentlich empfindlich gegen Adrenalin, so daß — bei intravenöser Verabfolgung wenigstens — von einer konstanten letalen Dosis nicht die Rede sein kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 173—212. 23/8. Heidelberg. Lab. d. psychiatrischen Klinik.)

NEUBERG.

Otto Loewi u. Hans Meyer, *Über die Wirkung synthetischer, dem Adrenalin verwandter Stoffe*. Das von STOLZ dargestellte *Methylaminoacetobrenzkatechin* (I), ver-

mutlich das dem *Adrenalin* (II.) entsprechende Keton, zeigt in seiner pharmakolo-
 I. $(OH)_2 \cdot C_6H_3 - CO - CH_2 - NH(CH_3)$ II. $(OH)_2 \cdot C_6H_3 - CH \cdot OH - CH_2 - NH(CH_3)$

gischen Wrkg. überraschende Ähnlichkeit mit dem Adrenalin, ist jedoch bedeutend schwächer wirksam. Von den auch von STOLZ dargestellten homologen Verbb. wirkt das einfache Aminoketon am stärksten, die Äthylverb. etwas stärker als die Methylverb.; die *Dialkylaminoketone* sind wie das *Monoäthanolaminoketon* unwirksam. Demnach bestimmen die am N-Atom der Aminogruppe eintretenden Substituenten die Eigenschaften der Verbb. Damit in Einklang steht, daß dem früher dargestellten *Phenylaminoacetobrenzkatechin*, $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH(C_6H_5)$, keine, dem *Piperinoacetobrenzkatechin*, $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$, nur eine sehr schwache Wrkg. zukommt. — Die durch Reduktion der Aminoketone entstehenden, aber noch nicht rein erhaltenen Aminoalkohole sind sämtlich dem Adrenalin ähnlich.

Die Wrkg. von Aminobrenzkatechin, Methyl- und Äthylaminobrenzkatechin äußert sich sowohl auf den Blutdruck wie auf die Atmung und Irismuskulatur, sie erzeugen ferner ganz wie Adrenalin bei subkutaner Applikation Diabetes. Die Veränderungen am Gefäßsystem, die Adrenalin übrigens auch bei subkutaner Verabfolgung hervorruft, bewirken auch die genannten Aminoketone.

Die Chlorhydrate derselben bilden gut kristallisierende, in W. II. Salze, aus denen die freie Base durch Alkali als dem Suprarenin täuschend ähnliches Kristallmehl gefällt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 213—26. 23/8. Wien. Pharmakolog. Inst.)
 NEUBERG.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rich. Kržían, *Über gesundheitsschädliche Kochgeschirre*. Frisch verzinnte Kochgeschirre, die durch ihre bleigraue Farbe aufgefallen waren, zeigten in der abgeschabten Verzinnung 18,6—21,8% Blei. Durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 200 cem 4%iger Essigsäure gingen bis 2,7 mg Blei in Lag. Die Kochgeschirre wurden beanstandet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 247—48. 15/8. Prag. K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel, Deutsche Univ.)
 WOY.

P. Rasenack, *Über Leukonin*. Dasselbe wird als ein „Weißfärbemittel für Emaillezwecke“, insbesondere als Ersatzmittel des Zinnoxys in den Handel gebracht. Es stellt ein weißes Pulver vor, dem man nach der Analyse folgende Zus. geben kann:

							In Weinsäure
			$Fe_2O_3 +$	W. bei	Spuren As,	unl. Anteil	
Natriummetantimoniat	Na_2SO_4	$CaSO_4$	Al_2O_3	100°	Pb-Verbb. etc.	(SiO_2 etc.)	
97,74%	0,53%	0,44%	0,22%	0,6%	0,03%	0,44%	

Die Vers. über die Löslichkeit des Leukonins ergaben, daß sämtliche Lösungsmittel daraus Sb aufnahmen, daß dest. W. von der Sb-Verb. mehr l., als Leitungswasser, bzw. Brunnenwasser, ferner als 1%ige Lsgg. von $NaCl$, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$, daß 6%ige Essigsäure in der Kälte mehr Sb aufnahm, als in der Wärme, im ganzen aber nicht erheblich mehr als W., daß 0,5%ige Lsgg. von Citronen- u. Weinsäure sehr viel Sb l., die Weinsäurelsg. am allermeisten und beide in der Wärme mehr, als in der Kälte. Gesundheitsschädigungen durch den Gebrauch von Geschirren, die mit Leukonin emailliert sind, müssen demnach befürchtet werden. Es liegt daher kein Grund vor, das bewährte, beständige u. harmlose Zinnoxid für Emailierzwecke aufzugeben. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 653—54.)
 PROSKAUER.

A. Kickton, *Versuche über Aufnahme von schwefliger Säure durch Hackfleisch aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases.* Gelegentlich einer Gerichtsverhandlung, welche infolge einer Beanstandung von Hackfleisch mit einem Gehalt von 0,008% SO₂ stattfand, bestritt der Angeklagte, dem Hackfleisch ein SO₂ enthaltendes Konservierungsmittel zugesetzt zu haben, und es wurde die Möglichkeit angedeutet, daß das Hackfleisch aus der Luft SO₂ in geringen Mengen aufnehmen könnte, wenn in dem Aufbewahrungsraum des Fleisches Gasflammen brennen. Durch Verss. stellte Vf. fest, daß auch unter Verhältnissen, bei denen aus Leuchtgas größere Mengen SO₂ gebildet worden sein könnten, als es je in der Praxis vorkommen wird, von Hackfleisch nachweisbare Mengen SO₂ aus der Luft nicht aufgenommen werden. In der Luft selbst war nach mehrstündigem Brennen mehrerer Bunsenbrenner SO₂ durch Kaliumjodatstärkepapierstreifen nur in geringen Spuren nachweisbar. Da bei diesen Verss., wenn der gesamte Schwefel des Leuchtgases in SO₂ übergeführt worden wäre, rund 22 g SO₂ hätten entstehen können, so wird der Schwefel offenbar sofort in H₂SO₄ übergeführt werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 159—61. 1/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) Woy.

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung der Jelamasse.* Dieselbe wird von der Deutschen Konservierungs-Gesellsch. f. Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin NO, zum Überziehen von Dauerware (Würstchen, geräucherten Schinken etc.) statt des bisherigen Einlegens derselben in Fett empfohlen. Die in rechteckige, 3,5 cm dicken Tafeln in den Handel gebrachte Jelamasse besitzt eine bräunliche Farbe, schm. bei 48° zu einer braunen, öligen Fl. vom Geruch des Fichtenharzes und besitzt folgende Zus.: Paraffin (F. 52—53°) 35%, Kolophonium (Harzsäuren 60%, Harzöle 2,8%) 62,8%, Schlämme 2,2%. Formaldehyd liefs sich in der Jelamasse nicht nachweisen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 655—57.) PROSKAUER.

Eduard Polenske, *Fortsetzung der chemischen Untersuchung neuer, im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren* (vgl. Arbb. Kais. Ges.-A. 20. 567; C. 1904. I. 903). 16. „Konservesalz für Fleisch“ bestand lediglich aus NaHCO₃. — 17. „Patentiertes, borfreies Dauerkonservesalz“. Davon sollen zu 1 kg Fleisch beim Zerkleinern 10 g zugesetzt werden (1 kg des Salzes kostet 1 Mark); es enthält KNO₃ 41%, NaCl 50%, KCl 7,5%, W. 0,9%. — 18. Dr. GÖHLERS „Carnosol“, feuchte, kristallinische M., in W. mit alkal. Rk. fast völlig l.; 5 g sollen mit 0,5 g Fleischmasse verrieben werden (250 g kosten 1,30 Mark). Die Zus. des Mittels war:

NaCl	KNO ₃	NaC ₂ H ₃ O ₂	Na-Benzoesat	Basisches Al-Acetat	CaSO ₄
49	15,5	10	3	3	3,8%
Rohrzucker	W.	Hexamethylentetramin	Sand	Alkalicarbonat	
4,5	8	0,75	2%	Spur.	

19. „Seethol“. Davon sollen auf 1 kg Hackfleisch mindestens 10 g verwendet werden (1 kg kostet 2 Mark). Es besteht aus Na₂HPO₄ 46, Na₂SO₄ 3, Kristallwasser 50%, daneben geringe Mengen von CaSO₄, Chloralkalien, Aluminiumacetat. — 20. „Purose Nr. I. Konservesalz für Hackfleisch.“ 20 Papierbeutel desselben mit je 20—25 g Inhalt kosten 3,60 Mark. Auf 5 kg Fleisch soll der Inhalt eines Papierbeutels kommen. Zus.: Kaliumnatriumtartrat 66, freie Benzoesäure 11,2, dextrinartige Substanz 5, Kristallwasser 17%. — 21. „Purose Nr. II. Konservesalz für alle Fleischwaren außer Hackfleisch.“ Auf 50 kg Fleisch sollen davon 500 g verwendet werden (1 kg kostet 1,25 Mark). Zus.: NaCl 79, KNO₃ 0,6, CaSO₄ 1, freie Benzoesäure 8,3, Rohrzucker 10%. — 22. Müllers Hackfleischkonservesalz „Brillant“.

Auf 500 g Hackfleisch 4 g Brillant; 400 g kosten 1 Mark. Das Mittel besteht aus verwittertem Na_2HPO_4 . — 23. „*Herkules-Kristall*.“ Für Schabe- und Hackfleisch bestimmt; auf 1 kg 10 g des Salzes. 1 kg desselben kostet 2,50 Mark. Die Zus. ist:

NaCl	Na_2HPO_4	$\text{K}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Seignettesalz	Natriumbenzoat	H_2O
7,6	20	4	29,7	14,7	23,3%

24. *Hansa-Konservesalz. Vollkommenster Ersatz für Meat-Preserve.*“ Auf 5 kg Fleisch 40—50 g des Salzes; 750 g kosten 0,9 Mark. Es besteht aus NaNO_3 6, Na_2HPO_4 49,2, W. 43,7%. — 25. „*Dreifaches, nicht rötendes Konservesalz. Erhaltungspulver.*“ 1040 g für 2 Mark; 5 g für 0,5 kg Fleisch. Es besteht aus NaCl 76,6, MgO 5, MgCO_3 2,3, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 10,2, CaSO_4 1,9, W. 3%. — 26. „*Einfach rötendes Konservesalz.*“ Ist als Zusatz zur Lake zu verwenden (auf 1 kg Salz sollen 250 g Konservesalz an Stelle von KNO_3 genommen werden). 1 kg kostet 1 Mark. Es besteht aus NaCl 37,2, NaNO_3 57,5, MgO 1,6, MgCO_3 1,1, CaSO_4 1,0, W. 1,4%. — 27. „*Odin. Bestes flüssiges Konservierungsmittel.*“ Mit 1—2 Eßlöffeln in 1 l W. gel. Odin sollen animalische und pflanzliche Nahrungsmittel gewaschen werden. 1,1 l davon 4 Mark. Hellgelbe, klebrige, trübe Fl., D¹⁵ 1,112. Zus.: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 21, Mg-Formiat 0,1, MgO und MgCO_3 0,2%, geringe Mengen von Alkalichloriden und CaSO_4 . — 28. „*Erhaltungssalz „Erreicht“.*“ 1 kg für 1,90 Mark, besteht aus NaCl 28,6, Na_2HPO_4 42,9, W. 28,6%, Spuren CaSO_4 . — 29. „*Moguntia für feinere Wurstsorten*“, 1 kg für 1,50 Mark, enthält NaCl 54,5, KNO_3 26,3, Na_2CO_3 3, Rohrzucker 13,5, W. 0,7%, geringe Mengen CaSO_4 . — 30. „*Cassalin*“, soll dem Hackfleisch die rote Farbe erhalten; zu 1 kg 12 g Salz, bestehend aus NaCl 16,8, Na_2HPO_4 16,8, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 7,2, Natriumbenzoat 10,2, basischem Aluminiumacetat 5,5, Zucker 13, W. 29,2%.

Vf. konnte feststellen, daß in einer 1% Milchsäure enthaltenden, 0,15%ig. wss. Lsg. von Hexamethylentetramin schneller die Abspaltung von CH_2O stattfindet als in rein wss. Lsgg., und daß sich auch im frischen Fleisch nach kurzer Zeit das zugesetzte Hexamethylentetramin zers. hatte.

Der *Nachweis von Formaldehyd in der Milch* nach LEACH (The Analyst 1901 289) läßt sich nach Vf. noch bei einer Verdünnung von 1 Teil absol. Aldehyds in 250000 Teilen Milch durch die deutliche Violettfärbung führen. Es werden 10 ccm Milch mit 10 ccm HCl (D. 1,2), die in 500 ccm 1 ccm einer 10%ig. Fe_2Cl_6 -Lsg. enthält, erwärmt. Die Rk. ist auch für andere Substanzen als Milch anwendbar; bei Ggw. störender Stoffe wird das CH_2O mit Chlf. extrahiert und der Rückstand des Auszuges mit 5 ccm Milch in der Säuremischung erwärmt. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 657—62.)

PROSKAUER.

P. Comte, *Die Rolle des Kastanienmehls als Nahrungsmittel auf Korsika.* Nach einigen Mitteilungen über die Konservierung der Kastanien, über das Mahlen, über physikalische Eigenschaften insbesondere auch des Mehles, das beim Anfassen an den Fingern hängen bleibt und sich zusammenballt, und über die Art und Weise,

	Ort der Herkunft				
	Aullène	Zicavo	Campile	Orezza	Bastia
Feuchtigkeit	12,46	12,32	11,88	11,20	11,78
N_2 -haltige Substanzen	6,52	5,95	6,58	6,60	5,82
Fette Substanzen	2,75	2,75	2,74	2,65	2,85
Zucker- u. Stärkemehlsbstst. .	72,88	72,77	72,60	73,83	73,24
Zellulose	2,90	3,87	3,78	3,22	3,96
Asche	2,49	2,34	2,42	2,50	2,35

wie das Mehl als Nahrungsmittel verwendet wird, gibt Vf. in einer Tabelle die chemische Zus. von Kastanienmehl verschiedener Herkunft an.

Im mineralischen Rückstand des Mehles sind 32—36% Phosphorsäure, einige % Chloride und Sulfate (von den letzteren etwas mehr) und 8—12% Silicium, das vom Mühlstein herrührt, samt etwas Mangan.

Mehl, das von besonders ausgesuchten Kastanien stammte, bestand aus 17,90% W., 7,46% N₂-Substanzen, 2,72% fetten, 68,30% zucker- und stärkeartigen Substanzen, 1,52% Zellulose, 2,10% Asche.

Schliesslich wird die mittlere chem. Zus. der gewöhnlichen Kastanienmehle I. und die des Mehls von ausgesuchten Kastanien II. nach dem Trocknen mit der Zus. von Getreidemehl III. verglichen: W. in I., II. und III. nicht vorhanden; N₂-Substanzen I. 7,16, II. 9,08, III. 12—16%; fette Substanzen I. 3,13, II. 3,24, III. 1,20—1,60%; zucker- u. stärkeartige Substanzen I. 83, II. 83,24, III. 78—84%; Zellulose I. 3,98, II. 1,85, III. 0,6—1,10%; Asche I. 2,73, II. 2,59, III. 0,6—1,10%.

Der grösste Feind der Kastanien nach dem Mahlen ist die Feuchtigkeit. Im Innern wird das Mehl durch Hydratation grau, ausser wirken *Mucor mucedo*, *Penicillium glaucum*, *Oidium aurantiacum*, *Aspergillus glaucum* und andere Schimmelpilze zerstörend. Fälschungen kommen vor, selten mit Pferdebohnen, häufiger mit süfsen Eicheln, die aber leicht u. Mk. erkannt werden. Fälschung mit mineralischen Stoffen wäre zu plumb.

Vf. hält das Kastanienmehl für ein Nahrungsmittel erster Ordnung, angenehm schmeckend, leicht verdaulich, dessen Nährwert beinahe dem des Getreidemehls gleichkommt. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 200—10. 1/9. Bastia.) LEIMBACH.

Gustav Riess, *Chemische Untersuchung eines unter dem Namen Fruktin (Honigersatz) im Handel befindlichen Präparats*. Das Fruktin ist eine Mischung von Rohrzucker, der wahrscheinlich geringen Karamelzusatz erhalten hat, mit geringen Mengen Weinsäure. 500 g desselben sollen mit 150 g W. aufgekocht und diese Mischung als Honig verwendet werden. Durch das Kochen geht ein Teil des Zuckers unter der Einw. der Weinsäure in Invertzucker über. Ein nach Vorschrift aus dem Fruktin bereiteter Honig enthielt 0,024% Asche, 33,39% Invertzucker, 41,63% Rohrzucker; D¹⁵. der wss. Lsg. von 1 Tl. Fruktinhonig u. 2 Tln. W. 1,11. — Die Inversion des Rohrzuckers schreitet beim Stehen des Fruktinhonigs in kaum nennenswerter Weise fort. Der Fruktinhonig hat durchaus nicht den Bienenhoniggeschmack; eine Mischung von 50% Naturhonig mit 50% Fruktinhonig ist durch den Geschmack als Fälschung noch erkennbar, dagegen nicht mehr eine Mischung von 75% des ersteren mit 25% Fruktinhonig. Auch die chemische Unters. würde den Betrug durch Feststellung der Saccharose bei ersterem Gemische feststellen können, nicht mehr sicher aber bei letzterer Mischung. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 666—68.) PROSKAUER.

Rich. Kržizan, *Über gefälschtes Saccharin*. Tabletten von der Form, wie sie die Saccharinfabrik A.-G. vorm. FAHLBERG, LIST & Co. herstellt, bestanden lediglich aus Gips, denen das Saccharin oberflächlich aufgestreut war. Andere, als „Zuckerin“ bezeichnete Tabletten enthielten 1,63% Saccharin und bestanden sonst auch aus Gips, dem möglicherweise auch etwas Knochenasche zugegeben war. — *Verfälschung von Maggis Suppenwürze*. Eine Originalprobe hatte D¹⁵. 1,2546 und enthielt 41,79% Trockensubstanz, 58,21% W., 22,08% Mineralstoffe, 19,71% organische Stoffe, 11,54% Cl. Zwei einem Geschäft entnommene Proben erwiesen sich hingegen als durch Wasserzusatz verfälscht. — *Über beschwerten Safran*. Von dem im Verlaufe von 5½ Jahren vom Vf. untersuchten 126 Safranproben waren 56,3% rein. Die Mehrzahl der anderen war mit Bariumsulfat beschwert, einige mit BaSO₄

+ Borax + Salpeter, andere mit Borax + Salpeter. Diese Proben enthielten 9,1—10,6% Borax, 4,3—5,0% KNO₃. Salpeter wird offenbar zugegeben, um das normale Verglimmen der Safrannarben nachzuahmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 245—51. 15/8. Prag. K. K. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel, Deutsche Univ.) Woy.

Pharmazeutische Chemie.

Giacomo Tellera, *Über einige neue Unvereinbarkeiten*. Wie FORMENTI (Boll. Chim. Farm. 44. 196; C. 1905. I. 1424) hat auch Vf. die Beobachtung gemacht, daß die in der folgenden Tabelle angegebenen Körper nach dem Zusammenschmelzen deutlich die chemischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten zeigten, daß es sich also hierbei wahrscheinlich um einfache Lösungsphänomene handelt:

Substanz	Zugefügte Substanz	F. der Mischung	Substanz	Zugefügte Substanz	F. der Mischung
<i>Sulfonal</i> . .	Thymol	24°	<i>Antipyrin</i> . .	Salol	34°
„ . .	Salol	40°	<i>Phenacetin</i> . .	Thymol	31°
„ . .	Resorcin	50°	„ . .	Salol	41°
„ . .	Pyrogallol	54°	„ . .	Resorcin	41°
„ . .	Naphtol	63°	„ . .	Pyrogallol	55°
<i>Trional</i> . . .	Thymol	14°	„ . .	Naphtol	80°
„ . . .	Salol	27°	<i>Salol</i>	Resorcin	40°
„ . . .	Resorcin	14°	„	Pyrogallol	40°
„ . . .	Pyrogallol	34°	„	Naphtol	31°
„ . . .	Naphtol	34°			

(Boll. Chim. Farm. 44. 517—19. August. [April.] Mailand.) ROTH-Breslau.

A. Blanchi, *Über jodhaltige Salben*. Als die geeignetste Grundlage zu Jodsalben empfiehlt Vf. das *Jodoleat*, eine dichte, dunkelgrüne Fl., l. in A., Ä., Chlf., Ölen und Vaseline. Zu seiner Bereitung fügt man zu der alkoh. Lsg. von Jod (1 Teil) reine Ölsäure (3 Teile), schüttelt und läßt langsam bei gelinder Wärme den A. verdampfen. Darauf erhitzt man verschlossen mehrere Stunden auf 100° und verarbeitet es dann nach dem Abkühlen mit Vaseline, deren Konsistenz man je nach Bedarf durch Paraffinzusatz verändert. (Boll. Chim. Farm. 44. 553—58. August. [24/6.] Savigliano.) ROTH-Breslau.

Ed. Crouzel, *Verunreinigungen des basischen Wismutnitrats*. Vf. fand mehrfach, daß basisches Wismutnitrat, welches Ammoniumnitrat enthält, beim Anrühren mit Magnesia NH₃ entwickelte, und warnt wegen der Einw. dieses letzteren auf Magen und Darm vor der gleichzeitigen Verordnung beider Salze zu therapeutischen Zwecken. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 349—50. Sept.) Woy.

P. Guigues, *Scammoniaharze*. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 11. 529; C. 1900. II. 279.) Nach den Beobachtungen des Vfs. gibt es gegenwärtig im Handel Scammoniaharze, welche 2 Harze enthalten, eines in Ä. l. und eines in Ä. unl. Sicher sei, daß es ein völlig ätherl. Scammoniaharz gegeben habe, andererseits stehe zu erwarten, daß es gelingen werde, das Gebiet aufzufinden, in dem eine geeignete Handelsware gesammelt werden könne. — Vf. weist darauf hin, daß seit einiger Zeit ein amerikanisches Scammoniaharz (von *Ipomoea orizabensis* Led. und *Ipomoea simulans* Haub.) auf den Markt komme, welches in Ä. nur teilweise l. sei. Die

Ätherprobe habe zurzeit nur den Wert, eine Verfälschung des echten Scammoniaharzes mit dem Harz von *Ipomoea orizabensis* nachzuweisen; eine absichtliche Verfälschung mit Jalapenharz sei wegen des höheren Preises des letzteren ausgeschlossen. — Für die in der Natur des echten Scammoniaharzes eingetretene Veränderung vermag Vf. zurzeit noch keine ausreichende Erklärung zu geben. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 241—46. 16/9. Beirut.) DÜSTERBEHN.

G. Pinchbeck, *Hydragryri Oxydum flavum*. Zur Herst. des gelben Hg-Oxydpräparats fällt Vf. das Oxyd im Dunkeln, dekantiert und wäscht auch auf dem Filter noch mit W., bis Phenolphthaleïn kein Alkali mehr nachweist, trocknet dann mit Filtrierpapier u. schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis auf 20% Wassergehalt. 0,1—1,0 Tle. des so behandelten Oxyds mischt man mit 1,0 Tln. wasserfreiem Wollfett und 10 Tln. Paraffin oder Walrat. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 359—60. 9/9.) LEIMBACH.

C. Leuken, *Vorsicht bei der Beurteilung branntweinhaltiger Arzneimittel*. Aus Verss. glaubt Vf. annehmen zu dürfen, daß die in der Ministerialverfügung vom 20/6. 1905 angegebene Acetonrk. mit Nitroprussidnatrium, bei welcher übrigens das Eintreten der violetten Färbung durch Essigsäure das Charakteristischste zu sein scheint, auch noch anderen Körpern, z. B. dem Senfö, zukommt. (Apoth.-Ztg. 20. 609. 5/8.) LEIMBACH.

Ed. Lücker, *Acetonnachweis im Senfspiritus*. Vf. bestätigt die Angaben LEUKENS (s. voranst. Ref.) über die Nitroprussidrk. des Senfspiritus und erklärt das Eintreten einer Farbrk. damit, daß kleine Mengen Senfö, die bei der Dest. des A. mit übergegangen waren, durch den Zusatz von 15%iger NaOH zers. und in anorganische Schwefelverb. übergeführt worden sind, von denen, wie ja schon lange bekannt, die l. Sulfide schon in Spuren durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden. Der amtliche Acetonnachweis könnte aber doch benutzt werden, wenn man den Senfspiritus entschweifelt, was am sichersten durch 1-stdg. Erwärmen von 5 ccm Spiritus mit 3 g HgCl₂ auf dem Wasserbad geschieht. (Apoth.-Ztg. 20. 725—26. 9/9.; 739. 13/9.) LEIMBACH.

Franz Barth, *Acetonnachweis im Senfspiritus*. Vf. hat, angeregt durch die Mitteilung LEUKENS u. LÜCKERS (s. voranst. Ref.) die Destillate von Senfspirituspräparaten nach der amtlichen Anweisung mit Nitroprussidnatrium behandelt. Es entstand bei einer Reihe derselben eine rötliche Färbung, welche jedoch nach Übersättigung mit Essigsäure in eine bräunlichgrüne übergang; nur bei einzelnen wurde ein violetter Übergangston beobachtet. Bei Ggw. minimaler Mengen Aceton aber entstand nach dem Verschwinden der rötlichen Farbe die charakteristische violette, welche selbst nach reichlichem Übersättigen mit Essigsäure nicht verschwand. Ähnlich wie die Senfspirituspräparate verhielten sich Spirituspräparate, denen eine sehr geringe Menge Schwefelammonium zugesetzt worden war.

Senfspiritus, besonders hergestellt mit Ol. Sinap. aeth. artefical., ergab die nämlichen Farbrk. mit Nitroprussidnatrium wie acetonhaltige Spirituspräparate, jedoch mit dem Unterschied, daß die violette Färbung nach reichlicher Übersättigung mit Essigsäure auch wieder verschwand. Demnach ist die amtliche Anweisung für den Nachweis von Aceton genügend. (Apoth.-Ztg. 20. 758. 20/9.)

LEIMBACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. P. Headden, *Mineralogische Notizen*. Kristallisiertes Tellur mit vollkommener Spaltbarkeit kommt in der Goodhope-Mine, Gunnison County, Colorado, vor, begleitet von Pyrit, Arsenopyrit und Tellurit. Die Analyse ergab 99,45 Te, 0,11 Fe, 0,40 Se. — Tellurit bildet einen weißen Beschlag auf dem Tellur, findet sich aber auch in Kristallen oder als bräunlichgelbes Pulver. Es wurde gefunden: 78,68 Te, 19,58 O (Diff.), 0,70 Fe₂O₃, Spur Bi₂O₃, 1,04 Unl. — *Cuprodescloizit*, fasrig, kastanienbraun, mit orangegelbem Strich u. D. 6,176 findet sich im Calcit von Nogales, Arizona. Zus.: 19,01 V₂O₅, 3,84 As₂O₅, 52,95 PbO, 8,51 CuO, 12,45 ZnO, 0,20 Fe₂O₃, Spur MnO, 2,65 H₂O, 0,35 Unl. (Proc. Color. Sci. Soc. 7. 141—50; Z. f. Kristall. 41. 203—04. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

G. S. Jamieson, *Über Awaruit, eine natürliche Eisennickellegierung*. (Z. f. Kristall. 41. 157—60. — C. 1905. II. 268.) ETZOLD.

A. Vesterberg, *Chemische Studien über Dolomit und Magnesit. III. Einwirkung von kohlenensäuregesättigtem Wasser auf magnesiareiche Kalkalgen*. Im Anschluss an seine früheren Unterss. (Bull. of the Geol. Institut. of Upsala 5. 97—131; C. 1901. II. 371) stellte Vf. Verss. darüber an, in welcher Form Lithothamnien das Magnesiumcarbonat absondern. Es zeigte sich, daß sich in kohlenensäuregesättigtem W. das Mg-Carbonat schneller löste als das Ca-Carbonat. Durch Zusatz von Mg-Chlorid wurde die Lösungsgeschwindigkeit nur so weit herabgesetzt, daß das Gemenge beider Carbonate unverändert, ohne Anreicherung von diesem oder jenem, in Lösung ging. Die untersuchten Lithothamnien enthalten also weder Dolomit, noch Magnesit, sondern nur schnell lösliches Magnesiumcarbonat. Weitere Verss. mit Mg-reichen Meeresorganismen werden vom Vf. als wünschenswert bezeichnet. (Bull. of the Geol. Institut. of Upsala 6. 254—56. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. L. Hann, *Apatitkristalle von Antwerp, N. Y.* Die ca. 2 cm langen u. 8 mm breiten Prismen bestanden aus 48,20 CaO, 41,00 P₂O₅, 0,60 SiO₂, 9,00 Al₂O₃, 1,20 CaF₂. (American Geologist 31. 62; Z. f. Kristall. 41. 197. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Darstellung von kristallisiertem Krokoit und Wulfenit infolge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf die alkalischen Lösungen der entsprechenden Bleisalze*. Viele in W. unl. Bleisalze lösen sich in Kaliumhydroxyd, daher schloß Vf., es müsse möglich sein, aus solchen Lsgg. die Bleisalze wieder kristallisiert zu erhalten, wenn man durch die Kohlensäure der Luft das Hydroxyd ganz langsam in das Carbonat übergehen liefse. Aus Bleichromatlg. wurde tatsächlich Krokoit u. aus Molybdatlsg. ein dem Wulfenit wenigstens ähnliches Pulver erhalten. Vf. glaubt, daß auf diese Weise Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit darstellbar sein würden. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 327.) HAZARD.

R. Brauns, *Zirkon aus Tasmanien*. Der genauere Fundort der abgerollten Kristalle ist nicht bekannt. Dieselben werden in Idar und Oberstein verarbeitet, sind gelbbraun bis schwach violett, vollkommen durchsichtig und werden farblos, wenn man sie mit Zunder umwickelt und diesen anbrennt. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 483—85. 15/8.) HAZARD.

G. Tschernik, *Über eine besondere Form des Yttrgranats*. Der Granat, welcher gleichzeitig Nb- und Ta-Säure enthält, sitzt in einem nahe bei der Festung Iwanogrod gefundenen Albitgeschiebe u. hat folgende Zus.:

SiO ₂	Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	SbO ₃	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃ + Di ₂ O ₃	FeO	MnO
30,82,	2,97	0,09	5,26	0,52	0,53	0,14	15,26	14,18
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Glühverl.	Summe	D.		
	28,61	0,12	Sp.	0,43	98,93	4,525.		

(Verh. kais. russ. min. Ges. 41. 1—11; Z. f. Kristall. 41. 182—83. Ref. WOROBIEW.)
ETZOLD.

N. N. Evans, *Hornblende*. Tiefbrauner Amphibol aus Essexit vom Mount Johnson bestand aus 38,63 SiO₂, 5,04 TiO₂, 11,97 Al₂O₃, 3,90 Fe₂O₃, 11,52 FeO, 0,73 MnO, 10,20 MgO, 12,81 CaO, 3,14 Na₂O, 1,49 K₂O, 0,33 H₂O. (Journal Geology 11. 239—32; Z. f. Kristall. 41. 198. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

W. T. Schaller, *Spodumen von San Diego County, Californien*. Rosaer oder lilaer Spodumen findet sich bei Pala in einem Pegmatit neben wahrscheinlich früher entstandenen edlen Turmalin. Die Prismen mit gerundeten Endflächen haben D. 3,189 u. bestehen aus 64,42 SiO₂, 27,32 Al₂O₃, 0,15 Mn₂O₃, 7,20 Li₂O, 0,39 Na₂O, 0,03 K₂O. (Bull. Dep. Geol. Univ. Calif. 3. 265—75; Z. f. Kristall. 41. 201—02. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

H. V. Winchell, *Synthese des Chalkosins und seine Genesis in Butte, Montana*. Chalkosin ist das vorherrschende Erz der jetzt 2200 Fufs tiefen und jährlich 200 000 000 Pfd. Kupfer liefernden Grube. Der offenbar das jüngste Mineral darstellende Chalkosin mag durch Wechselwirkung von Kupfersulfat und den in der Tiefe auftretenden Sulfiden, wie Pyrit, entstanden sein, durch Einw. von Pyrit oder Chalkopyrit auf CuSO₄ bildete sich nämlich SO₂, welches etwas CuSO₄ reduzierte und Cu₂S niederschlug. (Bull. Geol. Soc. Amer. 14. 269—76; Z. f. Kristall. 41. 202. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

A. Lodin, *Über die Bildung von Blendelagerstätten in geschichteten Gesteinskomplexen*. SANDBERGER wies die Ggw. von Metallsulfüren in den bei Raibl die Erzlagerstätten überlagernden Schichten mit Trachyceras aonoides nach. Eine entsprechende Beobachtung machte Vf. an den Liasmergeln der Gegend von St-Laurent-le-Minier (Gard). Von den Blendelagern der Malines befand sich das eine jetzt abgebaute in den 15 m mächtigen Mergeln, und zwar in einer Synklinale, das andere zurzeit in Abbau befindliche schiebt sich zwischen die Mergel u. die unterlagernden Kalke ein und sendet in letztere unregelmäßige Apophysen. Ein in mehreren hundert Metern Abstand von den Lagerstätten geschlagenes, augenscheinlich erzfreies Mergelstück gab nach Behandlung mit HCl einen intensiven H₂S-Geruch und enthielt 2,28% Zn sowie Spuren von Pb. Hiernach führt ein Hektar des Mergels 8000 Tonnen Zink, so daß eine durch absteigende Lagg. bewirkte Konzentration sehr wohl zur Entstehung einer sehr reichen Lagerstätte führen kann. (C. r. de l'Acad. des sciences 141. 339—40. [31/7*].)
HAZARD.

L. V. Pirsson, *Die petrographische Provinz von Central-Montana*. Vf. bespricht die Eigentümlichkeiten, welche alle vulkanischen Gesteine von Central-Montana als zusammengehörig, als eine petrographische Provinz bildend erscheinen lassen. Was die chemische Zus. anlangt, so ergibt der Vergleich der Analysen folgendes Gesetz: Bei den kieselsäurereichsten Magmen ist der prozentarische Gehalt an Kalium dem an Natrium ungefähr gleich, nimmt die Kieselsäure ab und entsprechend Calcium, Eisen und Magnesium zu, so fängt das Kalium an, das Natrium relativ zu übertreffen, bis es in den kieselsäureärmsten Magmen entschieden vorherrscht. Was die einzelnen Komponenten anlangt, so kehrt in allen Gesteinen namentlich der Augit

immer in der gleichen Beschaffenheit wieder. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 35—49.) ETZOLD.

G. Quincke, *Bildung von Eis und die geäderte Struktur von Gletschern*. Vf. hat Eisblöcke von 1 m Höhe langsam schmelzen lassen. Dieser Vorgang geht nicht gleichmäßig vor sich, sondern es treten im Innern des Eises Inhomogenitäten und Streifen auf, die von geringen Verunreinigungen herrühren. Vf. erörtert diese Erscheinungen mit Beziehung auf die Struktur der Gletscher. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 431—39. 13/9. [19/6.] Heidelberg.) SACKUR.

Analytische Chemie.

W. C. Ferguson, *Beschreibung der Methoden, die bei der Herstellung der Tafeln für spezifisches Gewicht von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak benutzt und von der „Manufacturings Chemists' association of the United States“ angenommen worden sind*. Besonders Interesse dürften die Tabellen für spezifisches Gewicht selbst beanspruchen, können ihres Umfanges wegen aber hier nicht wiedergegeben werden. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 781—90. 31/7. [19/5.*] New-York.) LEIMB.

Rud. L. Steinlen, *Fällungsgefäß für quantitative Analysen*. Für quantitative Fällungen eignet sich besonders der in Fig. 47 abgebildete Kolben, dessen Einrichtung ohne weiteres ersichtlich ist. Die Schnauze wird ziemlich hoch angebracht u. wenig eingreifend konstruiert; das Gasleitungsrohr wird durch ein Schliffstück herausnehmbar, das unterhalb des Ausgusses rauh geschliffene Glas wird durch Nachpolieren wieder glatt gemacht, um das Herausnehmen des Nd. zu erleichtern. Der Kolben kann an andere Fällungsgefäße angelehnt, mit einem Deckel in Kühlerform versehen und von F. HUGERSHOFF, Leipzig, bezogen werden. (Chem.-Ztg.



Fig. 47.

29. 991—92. 20/9.)

BLOCH.

Aug. Wulff, *Transportable Einrichtung für chemische Untersuchungen bei Kläranlagen an Ort und Stelle*. Die Einrichtung, welche im Original in 2 Figuren abgebildet ist, enthält App. und Chemikalien zur Vornahme von Oxydicrbarkeitbest., des HNO_3 -Nachweises u. der Best. der Reaktion bei Besichtigungen etc. von Kläranlagen an Ort und Stelle; sie ist gesetzlich geschützt und zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 29. 991. 20/9.) BLOCH.

J. A. Muller, *Über den Ursprung des bei gewissen Verbrennungen zuviel gefundenen Wassers*. Bei der Verbrennung gewisser Cyanide, z. B. des bei 120—130° getrockneten Carbonylferrocyanatriums u. Ferrocyankaliums, findet man, obgleich diese Körper keinen H enthalten, stets eine geringe Menge W. Dieses W. ist, wie Vf. durch direkte Vers. nachzuweisen vermochte, Hydratationswasser. — Im Anschluß hieran warnt Vf. davor, die zum Trocknen der Luft, bzw. des O dienenden Röhren mit dem Brennrohr durch einen langen, dünnen Gummischlauch zu verbinden, weil derartige Schläuche für den atmosphärischen Wasserdampf durchlässig sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 953—54. 5/9.) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in den Cyaniden*. Vf. führt die Verbrennung mit Hilfe eines Gemisches aus

83 Tln. vorher geschmolzenen und pulverisierten Kaliumdichromats und 13 Tln. Bleichromats in folgender Weise aus. Eine beiderseitig offene Verbrennungsröhre von 87 cm Länge u. 15 mm lichter Weite beschickt man mit einer 26 cm langen Schicht von gekörntem CuO , welche auf der einen Seite durch einen Stopfen aus Platinabfällen, auf der anderen Seite durch eine 16 cm lange Rolle aus metallischem Kupferdrahtnetz abgeschlossen ist. Die Best. des C u. H wird in einem langsamen Luftstrom vorgenommen, nachdem das CuO und das Kupferdrahtnetz zuvor auf Rotglut erhitzt worden sind. Die Substanz wird in ein 117 mm langes, 12 mm breites und 6,5 mm tiefes Platinschiffchen eingewogen, letzteres darauf mit dem Chromsalzgemisch gefüllt und in die Verbrennungsröhre eingeführt. In analoger Weise wird unter Ersatz des Luftstromes durch einen CO_2 -Strom die N-Best. ausgeführt. Die Verbrennungen sind in 1 Stunde 50 Min. beendigt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 951—53. 5/9.)
DÜSTERBEHN.

W. Misteli, *Über Bestimmungen des Benzoldampfes im Leuchtgas*. Vergleich der Methoden. Den Gehalt an dampfförmigen KW-stoffen gibt am genauesten die Methode von SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (J. f. Gasbel. 32. 652; C. 89. II. 526) an; bei kleinen Gasmengen ist allein die Methode von HABER u. OECHELHÄUSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2700; C. 97. I. 86) anwendbar. (J. f. Gasbel. 48. 804. 9/9.)
BLOCH.

R. Lauterborn, *Die Ergebnisse einer biologischen Probeuntersuchung des Rheins*. Die von seiten des Kais. Gesundheitsamtes veranstaltete biologische Probeunters. des Rheins, die vom 17. bis 19. Novbr. v. Js. auf der Strecke Speyer—Worms stattfand, sollte den Beweis erbringen, daß die Methode der biologischen Beurteilung des W. nach seiner Fauna und Flora auch an einem großen Strome durchführbar und somit sehr wohl im stande ist, neben der bisher üblichen Beurteilung auf Grund chemischer und bakter. Unterss. ihren Platz zu behaupten. Vf. hatte zunächst die n. Tier- und Pflanzenwelt des Rheins dabei mit in Betracht gezogen; es wurde die Gesamtheit der im freien W. des Stromes schwebenden und schwimmenden Organismen (Plankton) und die Lebewelt des Ufers, die besonders an der Uferbefestigung reich und charakteristisch entwickelt ist, bestimmt. Dann wurden die Veränderungen festgestellt, welche die n. Organismenwelt durch eingeführte Abwässer erleidet, z. B. an der Mündung des die Abwässer der Stadt Speyer führenden Speyerbaches in den Rhein. Das Abwasser einer Imprägnierungsanstalt für Eisenbahnschwellen hatte im Bereiche seines Einlaufes das organische Leben anscheinend vernichtet, in kurzer Entfernung davon kümmerliches Wachstum veranlaßt. — Vf. beschreibt alsdann die Typen der mit dem Hauptstrom noch in direkter Verb. stehenden, nicht verschmutzten Altwässer (Angelhofer und Otterstädter Altrhein) und bespricht die Bedeutung der Altwässer für die Biologie des strömenden Rheins. Bestimmt wurden dann die Organismen in den Rheinauhäfen, der Einfluß der Abwässer der Zuckerfabrik Friedensau-Rehbachmündung und der chemischen Fabrik Raschig auf die biologische Beschaffenheit des Rheins, ferner das Plankton des Altrheins bei Neuhofen (Typus des reinen seeartigen Altwassers) und bei Roxheim (Typus des verunreinigten seeartigen Altwassers). Weiter erstreckten sich die Unterss. auf die Veränderungen der Organismen im Rhein nach Aufnahme der Abwässer der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Stadt Ludwigsbafen a. Rhein, dann auf das Plankton des Neckars bei Mannheim, auf den Schlamm im Frankenthaler Kanal und auf die Organismen an der Mündung der Zellstofffabrik Waldhof.

Es war durch die biologische Unters. auch am Rhein Art, Ausdehnung und Grad der Verunreinigung festzustellen; ferner wurde konstatiert, daß bis jetzt kaum eins der Abwässer für sich imstande ist, den Rhein in seiner ganzen Breite

auf eine gröfsere Strecke hin in bedeutenderem Mafse zu verunreinigen. In allen Fällen waren die Verunreinigungen auf die Ufer beschränkt. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 630—52. Sept. 1905. [20/12. 1904.] Ludwigshafen a. Rh.) PROSKAUER.

Nicholas Knight, *Bemerkungen über die Analyse von Dolomit*. Bei der Analyse von Dolomiten ist es nicht notwendig, die SiO_2 nach dem Behandeln mit HCl durch Eindampfen und Erhitzen auf 150° unl. zu machen; man erhält praktisch dieselben Resultate, wenn man die Substanz einige Zeit mit verd. HCl kocht und den unl. Rückstand wägt. Auch die zweimalige Fällung von Fe und Al mit NH_3 ist überflüssig, da die minimale Menge CaCO_3 , die bei Anwendung eines möglichst geringen Überschusses an NH_3 durch das darin enthaltene $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ausfällt, beim Auswaschen mit h. W. entfernt wird. Beim nochmaligen Lösen des Nd. in HCl und Wiederfällen mit NH_3 konnte im Filtrat kein Ca u. Mg nachgewiesen werden. Das Ca bestimmt man durch Füllen mit einem geringen Überschufs von Ammoniumoxalat bei Siedehitze, Lösen des magnesiumhaltigen Nd. in w. verd. HCl u. Wiederfällen mit NH_3 ; im Filtrat löst sich das Mg anstandslos mit Na_2HPO_4 und NH_3 bestimmen. Nach CLOWES u. COLEMAN fällt man das Ca mit einem bedeutenden Überschufs von Ammoniumoxalat und verjagt aus dem Filtrat durch Eindampfen und Erhitzen die Ammoniumsalze, da sie die vollständige Fällung des Mg verhindern sollen. Letzteres war bei den Verss. des Vfs. nicht der Fall. (Chem. News 92. 108—9. 8/9. [8/8.] CORNELL College.) BLOCH.

Carl Friedheim und Peter Hasenclever, *Über die Anwendung des Hydroxylamins in der quantitativen Analyse*. Vff. prüfen die von JANNASCH in seinem „Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse“ angeführten Metalltrennungen unter Anwendung von Hydroxylamin (vgl. S. 355 u. 706) in einer grossen Reihe von Unterss. nach und beurteilen auf Grund deren Ergebnisse die JANNASCHSchen Methoden sehr ungünstig, da diese zum Teil direkt unbrauchbar, in den brauchbaren Fällen aber älteren, bewährten Methoden nicht vorzuziehen sind. (Z. f. anal. Ch. 44. 593—622. Aug. [Febr.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) WOY.

C. Mai, *Quantitative Arsenbestimmung für forensisch-chemische Zwecke*. Um bei der Best. des As in gerichtlichen Fällen Operationen mit vielen Reagenzien und grossen Mengen zu vermeiden und insbesondere nur möglichst solche zu verwenden, die sich mit Sicherheit verhältnismäfsig leicht As-frei erhalten lassen, empfiehlt Vf. an Stelle der bisherigen Aufschliessung bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz eine solche bis zur Entstehung einer harten Kohle und nachmalige Dest. mit HCl . Die zerkleinerte M. wird auf dem Wasserbade von der Fl. befreit, nötigenfalls nochmals zerkleinert und unter Zusatz von etwa dem gleichen Gewicht rauch. HNO_3 , die mit 5% H_2SO_4 versetzt ist, in derselben Schale bis zur völligen Verflüssigung im Wasserbade erwärmt. Diese Fl. bringt man eventuell in mehreren Portionen nacheinander in eine kleinere Porzellanschale und erhitzt erst im Sandbade und schliesslich über freier Flamme, bis alle S. verschwunden, und eine harte, glasige Kohle entstanden ist, die sich leicht pulvern läfst. Diese bringt man mit dem 5—6-fachen Gewicht HCl (1,19) in einen Jenaer Kolben und destilliert über freier Flamme $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Menge ab. Hierbei geht alles As als Trichlorid über, ohne dafs ein Zusatz eines Reduktionsmittels nötig ist. Das Destillat wird mit $\frac{1}{4}$ Raumteil HNO_3 versetzt, in einem kleinen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und vorsichtig mit etwas H_2SO_4 versetzt bis zum Auftreten weifser Nebel. Der Schaleninhalt wird schliesslich nach Verdünnen in den Hahntrichter des von C. MAI und H. HURT (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 9. 193; C. 1905. I. 958) beschriebenen App. gebracht

und hierin die Best. vollendet. An einer Reihe von Beispielen wurde das Verf. praktisch erprobt und seine Brauchbarkeit bestätigt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 290—92. München. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) Woy.

A. Goske, *Die Kurkumareaktion auf Borsäure*. Das amtliche Verf. des Borsäurenachweises ist nicht einwandfrei, indem einmal geringe Mengen Borsäure sich durch Verflüchtigung bei 100° dem Nachweise entziehen können, dann auch weil die Rotfärbung des Kurkumafarbstoffs sehr empfindlich ist und bei einigem Liegen schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders schnell bei höherer Temperatur verschwindet. Der Nachweis kleiner und kleinster Borsäuremengen, mit denen man häufig zu rechnen hat, wird infolgedessen unmöglich. Vf. benutzt die Kapillaranalyse und verwendet dabei Streifen von etwa 20 cm Länge u. 2 cm Breite, die er in die vorbereitete Borsäurelsg. eintauchen läßt. Am obersten Ende bildet sich bei Ggw. geringster Borsäuremengen eine große bräunlichrote Zone, die nach leichtem Trocknen an der Luft mit Sodalsg. sich blau färbt. Man läßt den Streifen mehrere Stunden in die Fl. tauchen und beobachtet dann je nach dem Gehalt an Borsäure eine gröfsere oder kleinere, tiefer oder höher beginnende Zone. Mit diesem Verf. gelang es, in fast allen zur Verfügung stehenden Kochsalzsorten als Verunreinigung geringe Borsäuremengen nachzuweisen, die sich schätzungsweise jedoch meistens unter 0,01% hielten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 242—43. 15/3. Mülheim a. d. Ruhr.) Woy.

Otto Mezger, *Zum qualitativen Nachweis der Borsäure*. Vf. bestätigt die Beobachtung von v. SPINDLER (S. 166). Zum Nachweis sehr kleiner Mengen Borsäure verfährt man folgendermaßen: 15—20 g der Substanz werden mit Natriumcarbonatlsg. durchfenchtet, getrocknet und verascht. Ein kleiner Teil der Asche kann nun in bekannter Weise zum Nachweis der Borsäure mit Kurkumapapier verwendet werden; der gröfsere Teil der Asche wird mit 15—20 cm Methylalkohol in ein Erlenmeyerkölbchen gebracht und das Ganze mit einem Rückflusfkühler (nicht Steigrohr!) verbunden. Nachdem durch den Kühler von oben etwa 2 ccm konz. H_2SO_4 hinzugegeben und mit Methylalkohol nachgespült wurde, wird das Ganze $\frac{1}{4}$ Stunde auf einem Wasserbad von 70° erwärmt, nach dem Erkalten Wasserstoffgas durchgeleitet und das letztere alsdann entzündet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 243—45. 15/8. Stuttgart. Chem. Lab. der Stadt.) Woy.

A. Beythien, *Über das Jürgensensche Verfahren der Borsäurebestimmung*. Vf. versucht zu erklären, worauf die verschiedenen bei der maßanalytischen Best. der Borsäure bei Ggw. von Phosphorsäure herrschenden Unklarheiten zurückzuführen sind. Bei der Verwendung von Methylorange und Phenolphthalein ist zu berücksichtigen, daß die Phosphorsäure gegen Methylorange nur halb soviel Alkali verbraucht wie gegen Phenolphthalein. Hat man das Gemisch von Phosphorsäure und Borsäure bis zum Farbenumschlage von Methylorange titriert u. titriert nach dem Zusatz von Glycerin gegen Phenolphthalein weiter, so bedingt jedes Decigramm H_3PO_4 einen Zuvielverbrauch von 2,04 ccm $\frac{1}{2}$ -Normallauge, entsprechend einem Fehler von 0,063 g Borsäure. Die Phosphorsäure muß also in diesem Falle vorher entfernt werden, und die Borsäure berechnet sich mit dem theoretischen Faktor 1 ccm Normallauge = 62 mg Borsäure. Gegen Phenolphthalein verbraucht Borsäure auch in wss. Lsg. bis zur Rotfärbung eine geringe Menge Alkali. Dieser Titer ist für verschiedene Borsäuremengen und wechselnde Konzentrationen nicht völlig konstant, weshalb es sich empfiehlt, den jeweiligen Titer zu stellen. Die Phosphorsäure braucht hierbei nicht entfernt zu werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 283 bis 286. 1/9. [Juni.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) Woy.

H. Nissenon u. Wilh. Kettembeil, *Über Zinkbestimmung*. Vf. haben im Auftrage der Internationalen Analysenkommission die Methoden der Zn-Best. einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Sie geben eine Zusammenstellung der bisher angewendeten oder überhaupt vorgeschlagenen Methoden. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die elektrolytische Methode, die SCHAFFNERSche Na₂S-Methode und die Ferrocyanmethode gleich gute Resultate liefern. Bei den letzten beiden Methoden ist darauf zu achten, daß man stets unter denselben Bedingungen arbeitet, was auch für den Titer gilt. Ein Einfluß der Oxydationsmittel bei dem Titrieren mit Ferrocyankalium wurde im Gegensatz zu DE KONINCK u. PROST nicht gefunden. Als Indikator ist gleich gut Urannitrat wie Ammoniummolybdat anwendbar. Die Rk. selbst tritt mit Molybdän etwa 0,2 ccm früher ein und hat den Vorteil, daß sie sofort in voller Stärke auftritt, während beim Uran ein Nachdunkeln stattfindet. Die SCHAFFNERSche Methode ist so am besten, wie sie meist ausgeführt wird, während die Belgische 2½ g-Methode, besonders wenn viel Eisen vorhanden ist, den Nachteil hat, daß man leicht zu niedrige Resultate erhält. (Chem.-Ztg. 29. 951—55. 13/9. Centrallab. der Stolberger A.-G.) Woy.

Gustav Riess, *Über den Nachweis von Kupfer in Gemüsekonserven und Gurken mittels Eisen*. Es konnte nachgewiesen werden, daß durch Elektrolyse (Pt-Schale als +, Pt-Spirale als - Pol) sich das Cu in Konserven bestimmen läßt. 8 Proben Pfeffergurken ergaben dabei 0,0085—0,0765 g Cu, für 1 kg berechnet. Verss. mit Eisennägeln, die in die zerquetschten, zum Brei angerührten Konserven eingelegt wurden, zeigten, daß sich das Cu im HCl-haltigen Gemisch schneller abschied, als bei Abwesenheit von HCl, u. daß das Cu in den unters. Cu-haltigen Gurken und Erbsen wenigstens teilweise in Ionenform vorhanden war. Dadurch wird nicht ausgeschlossen, daß es auch z. T. in komplexer Form vorlag. Durch HCl werden stets noch weitere Cu-Mengen in Ionenform übergeführt und so der Reduktion durch Fe zugänglich gemacht. Die Kupferkomplexe sind demnach in saurer Lsg. z. T. zerfallen; werden die abgespaltenen Cu-Ionen durch Fe ausgeschieden, so ist das Gleichgewicht zerstört, und der Zerfall geht weiter bis zur völligen Abscheidung des Cu. Ganz dasselbe scheint mit den komplexen Cu-Eiweißverbb. in den Konserven der Fall zu sein. Der langsame Eintritt der Cu-Rk. am Fe bei gekupferten Gurken u. Bohnen ist wahrscheinlich auf die Schwerlöslichkeit der Cu-Eiweißverbb. zurückzuführen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 663—66.) PROSKAUER.

Nordenskjöld, *Die Platinprobe*. Vf. empfiehlt für die Platinbest. die Fällung mit *Magnesium*; die Resultate stimmen mit den durch Reduktion mit ameisensaurem Natrium erhaltenen gut überein. Bei Ir, Ru u. Rh, die in ausgefälltem Zustand in SS. etwas l. sind (Ir liefert einen Nd. von der Zus. 3Ir:4O:4H), glüht man zuerst an der Luft, wodurch diese Metalle in SS. unl. werden, dann im H'-Strom u. läßt in CO₂ erkalten. Pt u. Pd entfernt man aus dem nicht allzu stark geglühten Nd. mit verd. Königsw. auf dem Wasserbad. — Das Verf. wird durch Beispiele (Analysen von Platinchloridlsgg. aus Platinresten, Blech, einem uralischen Erz mit Os, Ir, Pt, Au, Fe und Sand) erläutert. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 473—75. 9/9. Stockholm.) BLOCH.

G. Bornemann, *Die Berechnung der Zusammensetzung einer technischen Fettsäure auf analytischer Grundlage*. Vf. legt die grundlegenden Begriffe wie Säure-, Ester-, Verseifungszahl dar und entwickelt dann Formeln zur Berechnung der Zus. technischer Fettsäuren: a) ohne und b) mit Berücksichtigung des Unverseifbaren. Bezüglich dieser Gleichungen und Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden. (Seifensiederzeitung 32. 697—700. 13/9. [5/7.] Chemnitz. Lab. der k. Gewerbe-Akad.) ROTH-Breslau.

Fr. Schulze, *Vergleichende Bestimmungen des Glycerins*. Vf. hat seine vergleichenden Glycerinbest. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 155; C. 1905. I. 1278) auf die Ermittlung des Glyceringehaltes in Fetten und Ölen, Seifen und Glycerinpräparaten ausgedehnt und faßt seine Ergebnisse dahin zusammen: Die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure findet weder unter den von BENEDIKT-ZSIGMONDY, noch von HERBIG, bezw. MANGOLD angegebenen Bedingungen mit jener Sicherheit statt, die durchaus notwendig ist, wenn dieses Verf. als analytische Methode Verwendung finden soll. Man kann ganz brauchbare Resultate erhalten, ist jedoch nie sicher, ob die Oxydation vollständig, unvollständig oder zu weit gegangen ist. Das Acetilverf. hat sich von Anfang an nicht bewährt. Abgesehen davon, daß es für verd. Glycerinlsgg. direkt unbrauchbar ist, gibt es leider keine konstanten Werte. Will man es anwenden, so sind immer mehrere Kontrollbest. notwendig, deren Mittel als richtig anzusehen ist. Beide Verf. sind am besten ganz zu verlassen. Die Verbrennung des Glycerins zu CO_2 mittels Dichromat und H_2SO_4 ist eine vollständige, jedoch werden, wenn man den Verbrauch an Dichromat bestimmt, in der Regel zu hohe Resultate erhalten. Im allgemeinen kann man annehmen, daß statt der geforderten 100% deren 110 erhalten werden. Es ist deshalb das erhaltene Resultat um 10% zu erniedrigen oder aber der Titer der HEHNERSche Lösung zu erhöhen, so daß man annimmt, 74,86 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entsprechen nicht 10 g, sondern 11 g Glycerin. Die Messung der CO_2 nach dem vom Vf. modifizierten GANTTERSchen Verfahren gibt in der Regel etwas zu niedrige Werte, weil sich wahrscheinlich die CO_2 nicht vollständig austreiben läßt. Immerhin übertrifft diese Bestimmungsart an Genauigkeit die HEHNERSche bedeutend, denn es werden statt 100% mindestens 95% gefunden. Will man eine Korrektur anbringen, so müßte man die erhaltenen Werte um etwa 2—3% erhöhen. Das Dichromatverf. ist vorläufig bei der Glycerinbest. nur dann mit Sicherheit zu verwenden, wenn P_2O_5 abwesend ist. Die ZEISEL-FANTOSche Jodidbest. ist ein gut ausgearbeitetes, sicheres Verf. Wo es jedoch auf häufige Unters. von Glycerinen ankommt, wie es in Fabriken der Fall ist, wird man es des Kostenpunktes wegen nur als Kontrolle benutzen und der volumetrischen Best. den Vorzug geben dürfen. (Chem.-Ztg. 29. 976—80. 16/9. Klagenfurt. Lab. d. Landes-Versuchs- u. Lebensmittel-Untersuchungsanstalt von Kärnten.) Woy.

A. Lasserre, *Einwirkung von Aldehyd und Aceton auf Mercuriacetat*. Durch die Mitteilungen von A. LEYS (S. 855) veranlaßt, berichtet Vf. über die Resultate seiner eigenen Verss. wie folgt. — Versetzt man eine k. wss. Lsg. von Mercuriacetat mit Acetaldehyd, so scheidet sich nach Ablauf einiger Stunden Merkuroacetat ab. Das Gleiche ist der Fall, wenn man den Acetaldehyd durch Formaldehyd, Propylaldehyd, Butylaldehyd, Paraldehyd, Acetal und die Aldosen, wie Arabinose, Xylose, Glucose, Galaktose, Mannose, Laktose und Maltose ersetzt, während Alkohole, Aceton und Ketosen und die übrigen Kohlehydrate unter den gleichen Bedingungen einen Nd. nicht erzeugen. — Wird eine wss., Acetaldehyd enthaltende Mercuriacetatlg. bei etwa 0° langsam durch Natronlauge alkal. gemacht, so entsteht ein rötlich gelber, nachher grau werdender Nd. von der Zus. $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{HgO}$. Auf Ton getrocknet, stellt die Verb. ein bläsgelbliches, amorphes Pulver dar, welches bei 180° verpufft, in Mercuriacetat-, KJ-, Natriumhyposulfit- und Natriumdisulfitlsgg. l., in W., Holzgeist, A., Ä., Essigester, CS_2 , Glycerin, H_2SO_4 , Essig-, Wein- und Oxalsäurelsgg. unl. ist, fuchsinschweifige S. lebhaft färbt u. beim Eindunsten seiner salzsauren Lsg. im Vakuum HgCl_2 -Kristalle abscheidet. — Wird in dem letzten Vers. der Acetaldehyd durch Aceton ersetzt, so scheidet sich zunächst HgO ab, welches bei Ggw. eines Alkaliüberschusses wieder in Lsg. geht; aus dieser Lsg. fällt nach einiger Zeit ein gelblicher, amorpher, in W. unl. Nd. von der Zus.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot 2\text{HgO}$ aus, der beim Erhitzen an der Luft verpufft und in salzsaurer Lsg. die Eigenschaften der Merkurisalze zeigt. Methyläthylketon liefert unter den gleichen Bedingungen ein gelblichweises Pulver von der Zus. $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot 3\text{HgO}$. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 246—49. 16/9.) DÜSTERBEHN.

Carl Schwalbe, *Kolorimetrische Bestimmung des Thiophens*. Mit den von DENIGÈS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1064; C. 96. II. 852) angegebenen Hg-Sulfatmethoden hat Vf. regelmässig auch in thiophenfreien Benzolarten eine Fällung erhalten. Die Zahlen für Thiophen stimmten auch unter Berücksichtigung dieses für Bzl. als konstant angenommenen Betrages keineswegs. Bei der Fällung des Thiophens nach DIMROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 758; C. 99. I. 936) mit Hg-Acetat findet die Thiophenabscheidung zwar vollständig statt, aber gleichzeitig wird auch hier Quecksilbersalz mit niedergedrungen, obwohl thiophenfreie Bzl. im Gegensatz zu dem DENIGÈSschen Reagens keine Fällung ergeben. Vf. hat die Farbenrk. des Thiophens mit Isatinschwefelsäure zu einer für technische Zwecke gut brauchbaren kolorimetrischen Methode ausgearbeitet. Man kann Intervalle von 0,02% Thiophen gut erkennen, wobei 0,05% die untere, 0,5% die obere Grenze der Methode bezeichnet. Testlsgg. in den Konzentrationen 0,5—0,25—0,1—0,075—0,05—0,025 und 0,01% werden aus thiophenfreiem Bzl. u. absolut reinem Thiophen, wie es KAHLBAUM liefert, hergestellt, sowie eine Lsg. von 0,5 g Isatin in 1 kg reiner H_2SO_4 . Diese Lsg. ist monatelang haltbar. Man pipettiert zweimal je 25 ccm Isatinschwefelsäure in je einen 100 ccm-Meßkolben, gibt 25 ccm konz. H_2SO_4 , und zur einen 1 ccm der Bzl.-Thiophentestlsg., zur anderen 1 ccm des zu untersuchenden Bzl. hinzu. Man verschleift mit dem Glasstöpfel, schüttelt 5 Min. lang kräftig um, läßt absitzen u. beobachtet auf weißer Unterlage die eintretende Färbung. Diese ist, falls der Thiophengehalt nicht unter 0,05% sinkt, unter allen Umständen zunächst oliv- bis bläulichgrün. Eine Beobachtungszeit von 15 Min. genügt zur Erkennung des Resultats. Handelt es sich um Unters. eines Handelsbzl., so fängt man mit dem 0,5% Test an und geht allmählich herunter. Bei Reimbzl. genügt es vom 0,25%, je 0,1% Test absteigend zu prüfen. Merkwürdigerweise gibt bei der geschilderten Behandlung im geschlossenen Kolben ein Thiophengehalt von 0,0259 überhaupt keine erkennbare Grünfärbung mehr, sondern lediglich graue, schwache Verfärbung der gelben Lsg. des Isatinreagenses. Führt man dagegen die Rk. im Porzellanschälchen aus, so erhält man anstandslos Grün- und bald auch Blaufärbung. Bedient man sich der Testlsgg. von 0,025 u. 0,01% Thiophengehalt, so kann man auch im Schälchen diese niederen Konzentrationen kolorimetrisch unterscheiden, wenn man zu je 5 ccm der 0,05%ig. Isatinlsg. je 1 ccm Testbzl. und zu untersuchendes Bzl. gibt. Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens im Kolben u. in der Porzellanschale ist noch nicht vorhanden. Der Luftsauerstoff scheint jedoch als Katalysator hierbei nicht in Betracht zu kommen. Möglicherweise ruft nicht Indophenin, sondern ein ihm hartnäckig anhaftendes Oxydationsprod. die bekannte Blaufärbung hervor. (Chem.-Ztg. 29. 895—96. 26/8. Darmstadt.)

Woy.

R. Otto u. S. Kohn, *Untersuchungen „alkoholfreier Getränke“*. (Vergl. OTTO und TOLMACZ, Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 267; C. 1905. I. 1052.) Auf dem Gebiete der alkoholfreien Getränke macht sich eine entschiedene Besserung geltend. Vf. teilen Analysen mit von „Frutil“ der Dresdner-, „Apfelblümchen“ der Breslauer Manzanil-Gesellschaft, von POETHKOS alkoholfreiem Apfelsaft u. von 4 Naturmosten von DONATH-Laubegast b. Dresden. A. fehlte ganz oder war nur in Mengen bis 0,05 g in 100 ccm vorhanden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 240—42. 15/8. Proskau O/S. Chem. Abteilung der Versuchsstation des Kgl. pomologischen Inst.)

Woy.

H. Lührig, *Zur Beurteilung der Eierteigwaren*. Vf. hat 7 Restmuster der bei Ausübung der regelmäßigen Nahrungsmittelkontrolle aus Geschäften entnommenen Eiernudeln, die teils im gepulverten Zustande in lose verschlossenen Glasgefäßen teils in der Originalform und Verpackung — Papierdüten oder Papierkartons — in einem Schranke aufbewahrt wurden, nach mehrmonatlichem Lagern wiederum auf den Gehalt an Lecithin- P_2O_5 untersucht. Der Ätherextrakt war im großen und ganzen unverändert geblieben. Bei Aufbewahrung in Originalform war bei einem Teile eine Veränderung der Lecithin- P_2O_5 nicht bemerkbar, bei einigen eine geringe Abnahme bis 9 mg. Die gepulverten Proben wiesen teilweise einen sehr starken Rückgang an Lecithin- P_2O_5 auf, bis 104 mg, bei gleichgebliebenem Ätherextrakt, während einige Proben auch bei dieser Aufbewahrungsform keinen Verlust an Lecithin- P_2O_5 erkennen ließen. Die Aufbewahrungsweise war Zers. im Sinne von JAECKLE besonders günstig. Die von JAECKLE ausgesprochene Vermutung einer konservierenden Wrkg. des vorhandenen Kochsalzes erweist sich durch den festgestellten Rückgang als nicht begründet. Einige der untersuchten Proben waren sicher erst frisch hergestellt. Die wahren Ursachen des Lecithin- P_2O_5 -Rückganges sind noch völlig unbekannt, ebenso läßt sich die Art des Verlaufes der Veränderungen nicht vorhersagen. Nach dem augenblicklichen Stande der Dinge muß daran festgehalten werden, daß es möglich ist, den Eigehalt in Eierteigwaren des Handels mit annähernder Sicherheit festzustellen, einerlei, ob frische oder ältere Ware vorliegt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 153—59. 1/8. [Mai.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

Franz Schmidt, *Zur Aufklärung über den „Fettgehalt der Kakaopulver“*. Vf. tritt der Forderung JUCKENACKS (S. 712) sehr entschieden entgegen, ein Kakao-pulver mit weniger als 15% Fett solle als nicht „normal“, ja direkt als verfälscht gelten. Die von JUCKENACK zum Beweis hierfür ausgeführten 30 Analysen bilden wegen ihrer Unvollständigkeit keinen genügenden Maßstab für die Beurteilung der Frage. Ferner fehlen Angaben über die Reinheit der untersuchten Kakaopulver, namentlich ob nur unverdorbene Bohnen Verwendung gefunden hatten. Diese ist bei fettarmen Kakaopulvern ausgeschlossen, was gegenüber den fettreicheren als entschiedener Vorzug gelten muß. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 291—301. 30/8. [21/8.] Hamburg. Lab. von A. SCHENK.) Woy.

G. Patein und L. Daval, *Untersuchungen über die Bestimmung und die Veränderungen des Kaseins in der Frauenmilch*. Zur gewichtsanalytischen Best. des Kaseins in Frauenmilch haben Vf. folgende Methode ausgearbeitet: Nach Abtrennung der Ä.-Buttersäureschicht in der Butterbest. nach der ADAMSchen Methode werden das Laktoserum und die Waschwässer in ein graduiertes 100 ccm-Probier-röhrchen gebracht, dort bis 50 ccm mit W. u. dann unter fortwährendem Schütteln tropfenweise mit 15%ig. Essigsäure versetzt, bis kein neuer Nd. mehr entsteht, und die Fl. sauer reagiert. Nun gibt man in das Reagensrohr 30 ccm 90%ig. A. und füllt bis 100 ccm auf, schüttelt stark und läßt das Kasein sich absetzen, die Vollständigkeit der Fällung nach 12 Stdn. durch einige Tropfen Essigsäure kontrollierend. Man filtriert das Kasein auf gewogenem Filter, wäscht mit einigen Tropfen einer Mischung gleicher Teile W. und 90%ig. A. nach, läßt austropfen, preßt zwischen Filtrierpapier aus und trocknet bei 100°. Multipliziert man das gefundene Gewicht mit 100, so hat man den Kaseingehalt eines Liters Milch.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate einiger Unterss. nach dieser Methode zusammengestellt:

Alter der Frau	Alter der Milch seit der Entbindung	Anzahl der Analysen	Kaseingehalt in g pro l		
			Max.	Min.	Mittel
22 Jahre	262—276 Tage	10	9,50	6,75	8,00
22 „	68— 73 „	4	9,50	8,40	8,96
28 „	67—289 „	35	12,80	6,50	9,21
27 „	170—390 „	26	11,80	7,00	8,55
32 „	24— 65 „	9	13,50	5,00	8,83
18 „	10— 25 „	3	17,50	9,00	14,16
17 $\frac{1}{2}$ „	43— 55 „	3	17,50	9,00	13,16
22 „	158—173 „	4	10,20	3,90	8,21.

Für 34 andere Proben Milch, aufser in 3 Fällen, in denen dieselbe Frau 2 Proben lieferte, von lauter verschiedenen Frauen gegeben, wurden als Mittel aus 12 Analysen 4—10 Tage nach der Entbindung 17,72 g Kasein im l, aus 6 Analysen nach 10—30 Tagen 16,15 g und aus 16 Analysen nach 30—193 Tagen 10,43 g Kasein im l gefunden.

Aus den Bestst. der Vff. geht also hervor, dafs die Frauenmilch 1 Monat nach der Entbindung ca. 10 g Kasein im l enthält. Starke Abweichungen kommen aber vor, und Vff. berichten von einem Fall, in dem eine Amme im Verlauf mehrerer Monate eine Milch mit 19,70 g, 18 g, 34,50 g, 41,30 g und 21,80 g Kasein im l lieferte, u. einem andern Fall, in dem bei einer Frau, die 1901 von ihrem zweiten Kinde entbunden worden war und seit dieser Zeit bis zum Jahr 1903, während dessen sie 2 Fehlgeburten erlebte, immer Milch gehabt hatte, 75,34 g Kasein, 50,96 g Butter und 67,28 g Laktose im l gefunden wurden. (J. Pharm. Chin. [6] 22. 193—200. 1/9.)

LEIMBACH.

v. Wissell, *Über die Untersuchung geronnener Milch*. Vf. untersuchte eine Reihe von Voll- und Magermilchproben vor und nach dem Sauerwerden und mit und ohne NH₃-Zusatz auf Fett nach der Gewichtsmethode durch Extraktion der mit Gips getrockneten Milch, nach der RÖSE-GOTTLEBSCHEN und nach der GERBERSCHEM Methode, ferner auf Trockensubstanz und D. Er fand, dafs die Best. des Fettes in geronnener Milch nach jeder der drei Methoden brauchbare Resultate liefert, die Trockensubstanz hingegen zu niedrig und die D. zu hoch gefunden werden. (Milchwirtschaftliches Centralblatt l. 401—17. Sept. Danzig. Landwirtschaftl. Versuchsstation.)

WOY.

Franz Lauterwald, *Untersuchungen über das Verhalten der fettfreien Trockensubstanz bei gebrochenem Melken*. Vf. kommt auf Grund eigener Verss. und durch Umrechnung der in den Tabellen von SVOBODA (Chem.-Ztg. 29. 468—71; C. 1905. I. 1665) angegebenen Zahlen auf Milchplasma (d. i. fettfreie Milch) durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{100}{100-f}$, worin f den Fettgehalt bedeutet, zu dem Ergebnis, dafs sich in der überwiegenden Anzahl der Fälle in den aufeinander folgenden Melkfraktionen, die infolge des steigenden Fettgehaltes sinkenden Werte für die fettfreie Trockensubstanz durch Umrechnung auf Trockensubstanz im Milchplasma nahezu ausgleichen. Da auch der prozentische Trockensubstanzgehalt des Milchplasmas überwiegend konstant ist, so läfst sich über die beobachteten Einzelschwankungen von Kasein und Albumin, Milchzucker und Asche im Milchplasma nichts Bestimmtes sagen u. nicht annehmen, dafs durch fraktioniertes Melken eine der Muttermilch ähnlichere (albuminreichere) Milch erhalten werden könne. (Milchwirtschaftliches Centralblatt l. 385—400. Sept. Kiel. Versuchsstation für Molkerwesen.)

WOY.

W. Arnold, *Beiträge zur Analyse der Speisefette*. Es wird allgemein anerkannt, daß eine einwandfreie Begutachtung von Speisefetten, besonders der Butterfette, in den meisten Fällen nur auf Grund eingehender Unterss. erfolgen kann. Vf. hat deshalb ein Verf. ausgearbeitet, welches die Best. derjenigen Werte, die häufig zu ermitteln sind, rasch und einfach, unbeschadet der genügenden Genauigkeit, ermöglicht. Bestimmt werden VZ, RMZ., die POLENSKESche Zahl und das mittlere Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäure. Zur Ausführung des Verf. sind nötig der nach POLENSKE Angaben konstruierte App., die nach BREMERS Angaben mit 70%igem A. hergestellte Lauge (10 ccm = 25—27 ccm alkoh. n. Schwefelsäure), $\frac{1}{10}$ -n. Natron- oder Kalilauge, eine Schwefelsäure, die im l 25 ccm konz. H_2SO_4 enthält. Man verseift 5 g Fett in einem 300 ccm fassenden SCHOTTschen Kolben mit 10 ccm der alkoh. Lauge in der von BREMER angegebenen Weise u. stellt die VZ. fest unter Verwendung von möglichst wenig Phenolphthaleïn. Dann versetzt man die neutrale Seifenlg. mit 0,5 ccm alkoh. Lauge und 20 g Glycerin. A. und W. des Kolbeninhalts werden nun durch Erhitzen über freier Flamme verjagt — meist genügen hierzu 8 bis höchstens 10 Minuten —, der sirupöse Rückstand mit 90 ccm ausgekochtem W. verd., die so erhaltene Seifenlg. mit 50 ccm H_2SO_4 (25 : 1000) zers., worauf nach Zusatz von Bimssteinpulver gemäß den Angaben von POLENSKE 110 ccm abdestilliert werden. Die weiteren Ausführungen zur Best. der REICHERT-MEISSLschen und POLENSKESchen Zahl bleiben dieselben, wie sie von POLENSKE angegeben sind, nur daß man statt $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge eine $\frac{1}{10}$ -n. Natron- oder Kalilauge zur Titration verwendet. Der die nichtflüchtigen Fettsäuren enthaltende Kolben wird fast bis zum Kolbenhals mit h. destilliertem W. gefüllt; durch drehende Bewegung des Kolbens bewirkt man leicht eine sehr feine Zerteilung der verflüssigten Fettsäuren; man läßt diese sich an der Oberfläche der Fl. sammeln und beschleunigt die Erstarrung der SS. durch Einstellen des Kolbens in k. W. Die saure Fl. wird von dem Fettsäurekuchen abgessogen, der Kolben bis zur neutralen Rk. des Waschw. mit destilliertem W. ausgewaschen, worauf man den zurückbleibenden Fettsäurekuchen durch Auffüllen des Kolbens mit h. W. bis zum Hals nochmals verflüssigt; die Fettsäuren werden wiederum feinst zerteilt und hierauf wie das erste Mal zum Erstarren gebracht. Man gießt die Fl. vom Säurekuchen ab, wäscht den Kolben mit destilliertem W. nach und nimmt die festen Fettsäuren mit Ä. auf. Die äth. Lsg. wird etwa drei Stunden lang mit Chlorcalcium getrocknet und vom Filtrat der Ä. abdestilliert. Man trocknet die Fettsäuren etwa $\frac{3}{4}$ Stunden bei 105°, bringt sie möglichst quantitativ in einen gewogenen, etwa 60 ccm fassenden ERLÉNMEYERSchen Kolben, fügt nach Feststellung des Gewichts der Fettsäuren 10 ccm alkoh. Lauge hinzu u. bestimmt in derselben Weise wie bei Fetten die VZ. der Fettsäuren. Diese Verseifung ist nötig, da die freien SS. leicht dazu neigen, lakton- und anhydridartige Komplexe zu bilden und deshalb die direkte Titration 2—3 Einheiten weniger ergibt, als die Verseifung.

Vf. führt sehr eingehend und an Beispielen aus, in welcher Weise die gefundenen Zahlen zur Beurteilung eines Fettes zu verwenden sind, welche Ausführungen sich ihres Umfanges wegen einer kurzen Wiedergabe entziehen.

Gelegentlich der Unters. von Speisefetten, die mit sehr geringen Mengen Azofarbstoff schwach gefärbt waren, konnte beobachtet werden, daß der Farbstoff ebensowenig durch die Alkoholprobe wie durch das von SPRINKMEYER u. WAGNER (S. 78) beschriebene PAe.-Eg.-Verf. nachweisbar war. Der Nachweis solch geringer Färbungen gelingt noch äußerst scharf, wenn man 5 ccm des geschmolzenen Fettes in einem Reagensglase mit etwa 2 ccm alkoh. Salzsäure — erhalten durch Mischung von 1 ccm konz. Salzsäure mit 99 ccm 95%igem A. — über freier Flamme so weit erwärmt, daß eine langsame Durchmischung von Fett und salzsäurehaltigem A. erfolgt. Letzterer löst den Farbstoff in mehr oder weniger stark rosaroter Farbe

aus dem Fett heraus und sammelt sich an der Oberfläche der Fettschicht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 201—39. 15/8. München. Kgl. Unters.-Anst.) Woy.

Anton Burr, *Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter nach Gottlieb*. Nach Besprechung einer Reihe von Verff. zur Best. des Fettes in der Butter empfiehlt Vf. die GOTTLEBSche Methode in folgender Ausführung: Eine größere Menge Butter wird in einem geräumigen Glase mit eingeschlifftem Glasstopfen gelinde bis zum Schmelzen erwärmt u. bis zum Erstarren unter öfterem Abkühlen umgeschüttelt. Von der nunmehr gut durchmischten M. wägt man ca. 3 g in einem bedeckten Wägegläschen genau, entnimmt davon mit einem Spatel ca. 1,0—1,3 g u. tariert zurück. Die entnommene Menge spült man durch einen kleinen Trichter mit kurzem Halse mit ca. 10 ccm h. W. in einem RÖSESchen Zylinder, kühlt ab, füllt mit 1 ccm NH_3 auf, schüttelt mit aufgesetztem Trichter vorsichtig durch, spült Trichter und Spatel mit 10 ccm A. ab, schüttelt wieder und spült schließlicb Spatel und Trichter mit 25 ccm Ä. ab. Weiter verfährt man wie gewöhnlich beim GOTTLEBSchen Verf. 10 nach diesem Verf. angeführte Doppelbest. zeigten eine Durchschnittsdifferenz von 0,047% Fett, im Maximum 0,12%. Vf. empfiehlt in Übereinstimmung mit HESSE (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 8. 673; C. 1905. I. 124) die Anwendung der GOTTLEBSchen Methode auf sämtliche Erzeugnisse des Molkereibetriebes. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 286—90. 1/9. Kiel. Versuchsstat. f. Molkereiwesen.) Woy.

Jean Vamvakas, *Eigenschaften der Kamelbutter*. Kamelbutter aus Tripolis war fest, schwach grauweiß, von eigenartigem Geruch und hatte F. 38°, F. der Fettsäuren 47°. Sie enthielt: flüchtige Fettsäuren 8,6%, feste Fettsäuren 88,29% und hatte die VZ. 208, die Jodzahl 55,10 und die Oleorefraktometerzahl 20. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 350. Sept.) Woy.

Eduard Polenske, *Beiträge zur Untersuchung von Schweineschmalz und Butter*. Die Arbeit liefert einen Beitrag zur Beurteilung der in neuerer Zeit bekannt gewordenen wichtigeren Verff. zum Nachweis von *Fälschungen im Schweineschmalz und in der Butter*; sie enthält ferner Beobachtungen über den *Einfluss des Baumwollsamensöls auf das Fett von Schweinen, die mit diesem Öle gefüttert wurden*. Unter den Pflanzenölen, die zur Fälschung des Schweineschmalzes dienen, nimmt das genannte Öl zurzeit den ersten Rang ein. Vf. hat die HALPHENSche Rk., die Phytosterin- u. Phytosterinacetatprobe näher studiert. Die *Halphensche Rk.* führte Verf. in der Weise aus, daß gleiche Volumina (etwa je 5 ccm) von verflüssigtem Fett, Amylalkohol u. 1% Schwefel enthaltendem CS_2 15—20 Min. lang im sd. Wasserbade erhitzt wurden. Die Ggw. des Amylalkohols bewirkt ein schöneres Hervortreten der Farbentöne. Dieser Nachweis des Baumwollsamensöls ist stärker und sicherer als andere Methoden, so daß man noch Zusätze von $\frac{1}{4}$ % im Schweineschmalz erkennen kann. Durch die Rk. wird aber nur das Baumwollsamensöl nachgewiesen, und zwar nur dann, wenn es noch seinen unveränderten natürlichen Zustand besitzt. Baumwollsamensöl, 1 Std. lang auf 250° erhitzt, gab nur noch eine schwache, nach 2-stünd. Erhitzen überhaupt keine HALPHENSche Rk. mehr; auch soll die Behandlung des Öles mit überhitztem Wasserdampf zu einem gleichen negativen Ergebnis führen. — Das Phytosterin des Baumwollsamensöls wurde durch 2-stünd. Erhitzen auf 250° nicht zerstört. Die positive HALPHENSche Rk. eines Schweineschmalzes läßt nicht unbedingt auf eine Fälschung mit Baumwollsamensöl schließen, wie andererseits ein negativer Ausfall der Rk. nicht sicher die Ggw. dieses Öles erweist, denn die die Rk. bedingende Subst. des Öles geht unzers. in das Fett der damit gefütterten Tiere über. Von den zurzeit zur Verfügung stehenden

Untersuchungsverf. kann nur durch den *Nachweis von Phytosterin im Schweineschmalz* der sichere Beweis für eine Verfälschung des letzteren mit Pflanzenfetten erbracht werden.

BÖMERS Verf. eignet sich für die Unters. von Schweineschmalz. Es weichen aber die für *Cholesterin* des Schweineschmalzes angegebenen FF. voneinander ab. Die aus 254 Proben Schweineschmalz hergestellten Cholesterine besaßen FF. von 146,5—147°, selten von 145—146,5°; ein MERCKSCHE Cholesterin aus Pferdehirn schm. bei 148°, nach dem Umkristallisieren bei 149°. Da der F. des Phytosterins nur 10° niedriger liegt als derjenige des Cholesterins, so können, angesichts der Schwankungen, denen der F. der Cholesterine unterworfen ist, kleinere Zusätze von Pflanzenfetten im Tierfett durch denselben nicht mehr erkannt werden. Sicherere Anhaltspunkte, als die FF., bieten für die Ggw. des Phytosterins die Kristallformen, die aus verschiedenen Gemischen von Cholesterin und Phytosterin bei der Kristallisation aus absol. A. erhalten werden. Betreffs der Empfindlichkeit dieser Probe stehen die vom Vf. gemachten Beobachtungen nicht ganz mit BÖMERS Angaben (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 98. 21. 81.; C. 98. I. 466. 638) im Einklang; eine deutlich sichtbare Veränderung der Kristallformen findet erst bei einem bestimmten % Gehalt des Cholesterins an Phytosterin statt, nach den Beobachtungen des Vfs. sind Zusätze von 10% Phytosterin im Cholesterin nicht mehr deutlich, 15% der ersteren allgemein deutlich zu erkennen. Die vom Vf. angestellten Bestst. des Cholesteringehaltes im Schweineschmalz ergaben zwischen 0,078—0,26% schwankende Mengen; der Phytosteringehalt der Pflanzenfette schwankt ebenfalls sehr, ist aber 3 mal größer, als der Cholesteringehalt der Tierfette. Bei Schmalzproben mit geringerem Cholesteringehalte gelang es, noch 5% Baumwollsaamenöl, bei Proben mit höherem Cholesteringehalte Zusätze von mindestens 8% des Öles nachzuweisen.

Die Phytosterinprobe von BÖMER sollte stets für den Nachweis von Pflanzenfetten im Schweineschmalz angewendet werden, namentlich wenn durch zu hohe Jodzahlen eine Fälschung des Schmalzes nachgewiesen ist. Da aber weniger als etwa 5% Pflanzenöle im Schmalze dadurch nicht mehr festzustellen sind, so muß die *Phytosterinacetatprobe* von A. BÖMER und K. WINTER (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 1901. 865. 1070; C. 1901. II. 1043; 1902. I. 225) angewandt werden, mit der 1% Pflanzenöl im Schmalz zu erkennen ist. Vf. gibt einige Bedingungen an, die die Probe sicher gestalten. Alle gefälschten Schmalzproben lieferten ein Acetatsgemisch, das höher als bei 117° schm.

Das Fett der mit Baumwollsaamenöl gefütterten Schweine gab eine positive HALPHENSche Rk., deren Intensität von der verabreichten Ölmenge und der Fütterungsdauer abhängig war. Nach längerer Fütterung mit dem Öle waren auch andere physikal. und chem. Eigenschaften des Schmalzes, besonders die Refraktions- und Jodzahl beeinflusst worden, dagegen wurden dadurch weder der Gehalt des Schmalzes an Cholesterin, noch die Eigenschaften des letzteren geändert. Phytosterin trat selbst bei Fütterung mit sehr großen Ölgaben im Tierfett nicht auf. Ein Schweineschmalz, welches die HALPHENSche Rk. zeigt, darf danach erst dann als mit Baumwollsaamenöl verfälscht betrachtet werden, wenn die Prüfung auf Phytosterin oder die Phytosterinacetatprobe positiv ausfällt. Die WELMANSsche Rk. an dem Fette führte bei den Fütterungsveras. zu negativen Ergebnissen.

Im Anschluß hieran berichtet Vf. über den *Nachweis von Margarine in Butter*. Die SOLTSCIENSche SnCl₂-Rk. leistet dabei in Ergänzung der BAUDOUINSchen Rk. wertvolle Dienste, soll aber nicht als Ersatz für letztere eingestellt werden. Margarine und Pflanzenfette lassen sich auch durch die Phytosterinacetatprobe in der Butter erkennen, unter Umständen bis zu 3% Margarine herunter. Ihr Ergebnis wird aber zweifelhaft, wenn die Butter unter 7,5% Margarine enthält. Die WEL-

MANSSche Rk. trat bei reinen Butterproben ein, die BRÜLLESche Silberprobe gab nicht immer sichere Resultate. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 557—575.) PROSK.

Eduard Polenske, *Beiträge zur Untersuchung von Schweineschmalz*. Zunächst berichtet Vf. über ein Verf. zur Ausführung des *Nachweises von Phytosterin im Schweineschmalz bei Ggw. geringer Mengen Paraffin*. Zusätze von fl. Paraffin bis zu 0,1 g auf 0,1 g eines Cholesterin- (94%) und Phytosterinmischungs (6%) üben auf die FF. der Essigsäureester keinen störenden Einfluss aus, ebensowenig Zusätze von festem Paraffin bis zur Höhe von ca. 0,004 g. Größere Mengen als 0,004 g festes Paraffin setzen die FF. der Ester herab, und zwar in dem Maße, als sich die Paraffinmenge erhöht. Beträgt diese 0,1 g, so wird in den höheren Kristallisationen schliesslich der F. des Paraffins, der bei 53° lag, erreicht. Es wurde ferner ermittelt, dass sich die Ester sehr leicht, die Fettalkohole Cholesterin u. Phytosterin dagegen weniger leicht in k., unter 50° sd. PAe. l. Cholesterin ist darin erheblich löslicher, als Phytosterin. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse beider Fettalkohole können durch die möglichst kleinste Menge k., leicht sd. PAe. den Alkoholen vor ihrer Überführung in Essigsäureester die geringen, hier in Betracht kommenden Zusätze von festem Paraffin entzogen werden. Verwendet wird hierzu der aus 100 g Schweineschmalz erhaltene, in Ä. gel. unverseifbare Bestandteil. Der PAe. beseitigt aufser etwa vorhandenem Paraffin gleichzeitig auch die sonstigen harzigen Verunreinigungen, die im Rohcholesterin stets vorhanden sind. Der mit PAe. gereinigte Rückstand enthält etwa doppelt soviel Cholesterin als Phytosterin, was den Nachweis des letzteren durch die Best. des F. schon nach 4 Umkristallisationen des Rückstandes erleichtert. Mit der amtlichen Vorschrift zur Prüfung auf Phytosterin kann das vorstehend beschriebene Verf. in einfacher Weise verbunden werden; es dürfte nur in jene Vorschrift das Reinigungsverf. des Rohcholesterins mit PAe. aufzunehmen sein.

Der *Nachweis und die quantitative Best. geringer Mengen Paraffin im Schweineschmalz* beruht auf der Verkohlung der unverseifbaren Bestandteile des Fettes durch konz. H₂SO₄ bei 104—105°, wobei innerhalb einer Stunde fl. Paraffin kaum merklich u. festes Paraffin besonders bei Ggw. der hier in Betracht kommenden organ. Stoffe nur wenig von der S. angegriffen wird. Der unverseifbare, bei 100° getrocknete Rückstand aus 100 g Schmalz wird in einem Cylindergläschen mit 5 ccm der S. in einem Glycerinwasserbad erhitzt, der erkaltete Rückstand 3 mal mit je 10 ccm l. sd. PAe. geschüttelt, die PAe.-Auszüge mit W. mehrmals gewaschen (dem 2. Waschwasser wird etwas BaCl₂ zugesetzt), dann der PAe. durch ein getrocknetes, kleines Filter in ein Wäggläschen filtriert und schliesslich der beim Verdunsten des PAe. verbliebene Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Paraffin-freies, reines Schweineschmalz lieferte dabei harzige Rückstände, deren Gewicht bis 0,003 g betrug. Auch die PAe.-Auszüge, die beim Nachweis von Phytosterin im Schmalz, wie oben angegeben, erhalten werden, eignen sich zur Auffindung des Paraffins im Schweineschmalz.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse „kann die Gefahr, durch welche der amtlich vorgeschriebene Nachweis von Phytosterin im Schweineschmalz, infolge eines geringen Paraffingehalts bedroht war, als beseitigt und der Nachweis, sowie die annähernd quantitative Best. geringer Mengen von Paraffin im Schweineschmalz als ausführbar angesehen werden“. (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 576—83.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Beiträge zur Kenntnis und Analyse der flüchtigen Fettsäuren in Palmfetten und Butter*. Vf. untersuchte in einer grösseren Reihe von Vers. das Verhalten der verschiedenen flüchtigen Fettsäuren in Kokos-, Palmkern- u. Butterfett und in Gemischen dieser Fette. Die REICHERT-MEISSLSche Zahl in Kokosfett

findet Vf. je nach der verwendeten Menge verschieden, für 1 bis 12 g zu 19,2 bis 4,8; für die gewöhnlich angewendete Menge von 5 g ergab sich 6,8. Hiernach erscheint es nicht angängig, für die Berechnung von Kokosfett in Gemischen die REICHERT-MEISSLSche Zahl 7 zu Grunde zu legen. Um die Unregelmäßigkeiten in der Menge der im REICHERT-MEISSLSchen Destillat vorkommenden gelösten Fettsäuren, die Vf. durch zahlreiche Verss. und Tabellen nachweist, zu vermeiden, muß man entweder so wenig Fett (etwa 1 g) verwenden, daß die gesamte Menge Caprylsäure sich in dem 110 ccm-Destillat lösen kann, oder man muß die Wassermenge des Destillats bedeutend steigern (bis zu 1 l), wie es bei der Dest. mit Wasserdämpfen geschieht. Bei einer Mischung von Butter mit 5% Kokosfett steigt die „Caprylsäurezahl“ (Titer der unl. flüchtigen Fettsäuren), die für Butterfett ca. 6, u. für Kokosfett ca. 32 beträgt, schon um 1,3, eine Erhöhung, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt, während sich nach den bisher üblichen Methoden ein Zusatz von 10% Kokosfett nicht mit Sicherheit nachweisen ließe. Bei der Best. ist zu beachten, daß die in Arbeit genommene Menge Fett nicht um mehr als 0,05 g von 1 g abweicht, daß der Wasserstrom stets die gleiche Stärke hat, das Vol. der Fl. möglichst konstant bleibt, und das Destillat genau 1 l beträgt. Schliesslich empfiehlt Vf. an Stelle der bisher üblichen Zahlen die Einführung von Fettkonstanten derart, daß alle Zahlen auf cem Normallauge für 100 g Fett bezogen werden unter Umrechnung der Jodzahl auf die entsprechende Menge Ölsäure (Ölsäure = 282 Mol.-Gew. u. 90 Jodzahl) oder bei Fetten mit anderen ungesättigten SS. auf das Mittel derselben. Da die Jod addierenden SS. meistens fl. und nicht flüchtig sind, kann man die Jodzahl als die Sättigungszahl der fl. nichtflüchtigen SS. berechnen. Wenn die flüchtigen SS. mit Wasserdampf abdestilliert sind, wobei fast ihre ganze Menge gewonnen wird, so ist die Gesamtsättigungszahl — (die Sättigungszahlen der flüchtigen Säuren + die Sättigungszahl der fl. nichtflüchtigen SS.) = der Sättigungszahl der festen nichtflüchtigen SS. In einer Tabelle der hiernach umgerechneten Zahlen für Kokos- u. Butterfett und mehrere Gemische beider zeigt Vf., daß Kokosfett eine viel höhere Sättigungszahl der festen nichtflüchtigen SS. als Butter hat. (Z. f. Unters. Nahrungsm. 10. 265—83. 1/9. Liebefeld b. Bern. Schweizer. milchwirtschaftl. Versuchsanstalt.)

WOY.

P. Soltzien, *Zum Nachweise des Baumwollsamensöls.* (Vergl. Vf., Pharm. Ztg. 48. 19; C. 1903. I. 421.) Die HALPHENSche Rk. ist nicht dem *Baumwollsamensöl* eigen, sondern tritt nach MILLIAU auch mit *Kapok-* und *Baobaböl*, wie überhaupt mit allen Malvaceenölen ein. — Die Annahme, daß Schwefel allein die HALPHENSche Rk. veranlasst, hat sich nicht bestätigt. CS₂ darf bei der Ausführung der Rk. nicht fehlen. An Stelle von Amylalkohol kann auch A. verwandt werden. — *Schweineschmalz* mit 3% weißem Kottonöl gab keine HALPHENSche Rk., mit 7,5% trat erst nach etwa 1/2 Stunde eine ganz schwache Orangefärbung ein, die auch bis zu 1 1/4 Stunde nur sehr wenig zunahm. *Schweineschmalz* mit 10% gelbem Kottonöl gab schon innerhalb 1/4 Stunde eine ziemlich starke HALPHENSche Rk., die sich bis zu 3/4 Stunden noch etwas verstärkte. *Schweineschmalz* mit 15% Kottonöl gab gleichfalls innerhalb 1/4 Stunde eine Rk., jedoch auch nach 1 1/4-stdg. Kochen noch nicht vollständig so stark wie die Mischung mit 10% gelbem Öle. Letzteres gibt mithin die Rk. noch nach längerer Zeit als weißes Öl. (Seifensiederzeitung 32. 702. 13/9. Görlitz.)

ROTH-Breslau.

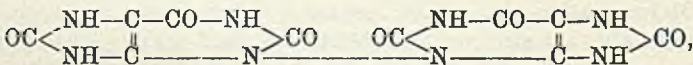
F. Schwarz, *Über die Verseifung von Bienenzwachs.* Vf. wendet sich gegen die Arbeit von COHN (Z. f. öffentl. Ch. 11. 58—62; C. 1905. I. 1054) und bestätigt im Gegensatz zu diesem die frühere Annahme, daß Wachs oder Wachsgerichte schon nach einstündigem Kochen mit alkoh. KOH vollkommen verseift werden.

Bei Titration von reiner Palmitinsäure fand Vf. mit alkob. KOH 99,7—99,8%, mit w. KOH dagegen nur 55,6—57,0%, was ebenfalls gegen die Ansicht COHNs spricht, dafs bei völligem Fehlen des A. keine Dissociation der Seifen eintreten solle. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 301—2. 30/8. [5/7.] Steglitz.) Woy.

J. Laborde, *Bestimmung des Glycerins in Süfs- und gewöhnlichen Weinen.* 50 ccm, bei sehr glycerinarmen Weinen 100 ccm, werden in einem Kolben auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz abgedampft. Dazu gibt man 100 g Schrot und eine etwa dem Gewicht des in der M. enthaltenen Zuckers entsprechende Menge Kalkhydrat, das in 10—20 ccm 50%igem A. suspendiert ist, und schüttelt kräftig. Ehe die M. völlig erstarrt, fügt man portionsweise unter weiterem lebhaftem Schütteln je nach der Menge des Nd. 100—300 ccm 80%igen A. zu. Dann filtriert man, gibt einen aliquoten Teil des Filtrats, etwa $\frac{1}{5}$, in einen Schrot enthaltenden Kolben, fügt hierzu 0,5 g Weinsäure und destilliert bis auf wenige ccm ab. Der Rückstand wird nochmals mit wenig Kalkhydrat behandelt, um die Weinsäure und die letzten Spuren Zucker zu entfernen, und die erhaltene M. mit Ä.-A. (2:1) ausgezogen, bis der Gesamtauszug ca. 150 ccm beträgt. Nun wird entweder das Glycerin nach dem Abdunsten des Ä.-A. direkt gewogen oder nach dem von Vf. früher (Ann. Chim. anal. appl. 4. 76—80; C. 99. I. 905—6) angeführten Verf. bestimmt. Bei zuckerarmen Weinen genügt es, die abgemessene Menge bei Ggw. von Schrot auf 2—3 ccm einzuengen, einige Gramm Kalkhydrat zuzugeben und das Gemenge mit Ä.-A. auszulaugen. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 340—44. Sept.) Woy.

O. Neumann, *Der Eiweisgehalt der Gerstenernte 1905.* Vf. stellt fest, dafs die Gersten der diesjährigen Ernte durchweg einen höheren Eiweisgehalt aufweisen als die der Vorjahre, und führt in einer Tabelle Eiweis und Wassergehalt von Gersten verschiedener Herkunft an. (Wchschr. f. Brauerei 22. 489—91. 16/9. Berlin. Stickstofflab. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei.) Bloch.

Bernh. Merk, *Die qualitative und quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Jodsäure eignet sich zum Nachweis und zur Best. der Harnsäure im Harn, wobei die bei den bisher angewandten Methoden notwendige Isolierung der Harnsäure nicht erforderlich ist. Die Rk. beruht wahrscheinlich auf der Oxydation von 2 Mol. Harnsäure zu *Diuretd*, $C_{10}H_8O_6N_8 =$



entsprechend der Gleichung: $10C_5H_4O_3N_4 + J_2O_5 = 5C_{10}H_8O_6N_8 + 5H_2O + 2J$, analog der B. von Indigoweifs aus Indoxyl.

Zur quantitativen Best. der Harnsäure verd. man 50—100 ccm Harn bei hoher D. mit der gleichen Menge W., säuert mit 5—9 ccm 50%ig. Wein- oder Citroneusäure an (HNO₃ ist wegen der leichten Oxydierbarkeit des Jods u. der Harnsäure nicht brauchbar, HCl ebenfalls, wegen B. von HJ und farblosen Chlorjodverb., vielleicht auch Chlorjodoxyd- und Chlorjodsuperoxydverb.; auch Phosphorsäure ist ausgeschlossen), gibt pro 10 ccm Harn 0,4—0,7 ccm 0,37%ig. Jodsäurelsg. zu, schüttelt und läßt 1—2 Min. stehen; dann extrahiert man das Jod 3—5 mal mit je 2,5—3 ccm Chlf., wäscht die Lsg. in Chlf. zur Entfernung der Jodsäure mit W., versetzt mit der 3—4fachen Menge 50%ig. etwa KJ enthaltenden A. und titriert mit Na₂S₂O₃. — Eiweis fällt man vor der Best. durch Kochen aus; den Jodgehalt eventuell anwesender Jodide ermittelt man mit NaNO₂ und Essigsäure oder H₂O₂ und Schwefelsäure und subtrahiert ihn vom Gesamtjod; Acetessigsäure zers. man

durch Kochen in Aceton + CO₂. Die HCl aus dem NaCl des Harns entfernt man bei sehr exakten Bestst. durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade mit Weinsäure oder nach dem Eindampfen ohne Weinsäure bis zur Sirupkonsistenz mit verd. H₂SO₄ (1:3) durch Absorption mit CaO im Vakuum. Kreatin u. Kreatinin wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das ausgeschiedene Jod ein. (Pharm. Zeitung 50. 791—92. 20/9.)

BLOCH.

Otto Mayer, *Nachweis von Indikan im Harn*. Zum Nachweis von Indikan im Harn führt man die OBERMAYERSche Probe in der Weise aus, daß man 2 ccm Chlf., 10 ccm Harn und 10 ccm einer Mischung von 30 Tropfen Eisenchloridlsg. mit 100 ccm HCl (1,19) durchmischt und ca. 5 Min. stehen läßt. Nach Abgießen der Säuremischung und Schütteln mit W. erhält man eine rein blaue, je nach der vorhandenen Indikanmenge verschieden intensiv gefärbte Chloroformschicht mit mehr oder minder scharfem Absorptionsstreifen zwischen C u. D. (Pharm. Zeitung 50. 792. 20/9.)

BLOCH.

H. Fühner, *Zu der Thalleiochinreaktion des Chinins und der Kynurensäurereaktion von Jaffé*. (Vorläufige Mitteilung.) Leitet man Chlor in eine eiskalte Lsg. von *p*-Oxychinolinchlorhydrat, so fällt ein weißer kristallinischer Nd., welcher aus PAe. in fast farblosen Prismen oder Tafeln vom F. 58° kristallisiert; er ist in organischen Mitteln ll.; beim Lösen in h. W. tritt Gelbfärbung, bei längerem Stehen Rotfärbung unter Abspaltung von unterchloriger S. auf. Löst man in Eg. und fügt tropfenweise HCl hinzu, so fällt ein bläsgelbes Chlorhydrat aus, würfelförmige Kristalle, die sich bei 180° röten und oberhalb 240° unter Zers. schm. Die Lsgg. von Base und Chlorhydrat werden durch Soda u. Alkalien braun, durch NH₃ rein grün oder blau gefärbt. In dem Chlorierungsprod. des *p*-Oxychinolins liegt das 5,5-Dichlor-6-ketochinolin vor. Beim Zusammenbringen mit NH₂ entsteht wahrscheinlich intermediär das 5,6-Chinolinechinon, welches mit NH₃ dieselbe Grünfärbung gibt.

Die Thalleiochin-Rk. des Chinins etc. ist also an den *p*-Oxychinolinkomplex gebunden.

Verdampft man γ -Oxychinolin mit KClO₃ + HCl zur Trockne u. überzieht den Rückstand mit NH₃, so färbt sich die Masse erst braun, dann grün u. blau. Diese Rk. wurde von JAFFÉ (Ztschr. f. physiol. Chem. 7. 399; C. 83. 632) für die Kynurensäure (γ -Oxychinolin- β -carbonsäure) angegeben. Sie gelingt aber ebenso mit γ -Oxychinolin. *p*-Oxychinolin verhält sich ähnlich, nur ist die Braunfärbung nicht so deutlich, *o*-Oxychinolin zeigt vorübergehende Grünfärbung, dann beständige Braunfärbung. Die JAFFÉsche Rk. kommt nur beim Übergießen des Trockenrückstandes mit NH₃ zu stande, nicht aber in Lsg.

Der Vf. hat noch beobachtet, daß nach Verfütterung von Chinolin der Harn nach dem Kochen mit Salzsäure mit NH₃ Grünfärbung zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2713—15. 30/9. [21/7.] Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PRAGER.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse*. In Fortsetzung seiner Vers. (S. 173) hat Vf. in gleicher Weise, wie für reinen Äthylalkohol beschrieben, die kritische Lsg. von Äthylalkohol mit Beisatz einer Reihe äth. Öle und Körper der aromatischen Reihe festgestellt. Mit der Formel $\frac{E \times 100}{D}$ werden die kritischen Koeffizienten berechnet,

welche die Gewichtsmenge der äth. Öle, die mit 100 Gewichtsteilen absol. Äthylalkohol isotoxisch sind, bezeichnen. In der Formel bedeutet *D* die Menge des beim Vers. reagierenden absol. Äthylalkohols, *E* ebenso die Menge des zugesetzten Kör-

pers. Den kritischen Koeffizienten 4,78 haben Erdbeer-, Himbeer-, Johannisbeer-, Birnen-, Apfel-, Aprikosen-, Quitten- und Ananasöl, 2,33: Pfrsichöl, Benzaldehyd und Bittermandelöl, 1,10: Nitrobenzol und Carvol, 0,86: Carviöl und Chinazimöl, 0,69: Zimtsäurealdehyd, Citronenöl und Nelkenöl, 0,58: Muskatöl u. Menthol, 0,48: Angelikasamen-, Citronenöl ohne Terpene u. Pfefferminzöl, 0,42: Angelikawurzelöl, Carven, Wermut- und Ceylonzimöl, 0,36: Neroliöl, weißes Thymianöl, 0,32: rotes Thymianöl, 0,28: Thymol und Kognaköl, 0,22: künstliches Kognaköl und Anethol, 0,20: Anisöl und Steranisöl. Diese Toxizitätsbest. werden nun die Grundlage sein für eine neue biologische Dosierungsmethode der äth. Öle in alkoh. Getränken. (Chem.-Ztg. 29. 975—76. 16/9. Gent.) Woy.

Technische Chemie.

H. Keil, *Über die Einwirkung von Kochsalzlösung auf Kupferrohr*. Verss. ergaben, daß ammoniakhaltige Kochsalzlgg. das Kupfer weit stärker angreifen als ammoniakfreie, weshalb man bei Eismaschinen vor allem Undichtigkeiten in den Verdampferschlangen vermeiden muß. Gegen die auf B. von Eisenalaun zurückzuführende Korrosion von Kupferröhren durch ammoniakfreie Kochsalzlg. wird Zusatz von etwas Soda (3% vom Kochsalz) empfohlen. (Webschr. f. Brauerei 22. 495. 16/9. Berlin. Analyt. Lab. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei.) BLOCH.

Ad. Lecrenier, *Härte des Glases*. Die Härte wird gewöhnlich empirisch nach der MOHRschen Skala bestimmt, und zwar durch die Fähigkeit, von Normalstoffen geritzt zu werden. HERZ hat zuerst versucht, die Härte wissenschaftlich zu definieren durch Best. der Berührungsfläche einer ebenen und einer sphärisch gekrümmten Fläche unter Druck, u. AUERBACH (Ann. der Physik [3] 43. 71) hat diese Methode experimentell ausgearbeitet. Er hat die Härte verschiedener Glassorten bestimmt und für deren chemische Bestandteile Koeffizienten ermittelt, mit deren Hilfe man aus dem Prozentgehalt eines Glases seine Härte berechnen kann. Die so berechneten Werte stimmen jedoch nicht mit dem Begriff der Härte überein, den die Glastechnik anwendet. Zur empirischen Best. dieser Größe bedient sich Vf. eines Sandsteinrades, welches von konstanter Kraft getrieben stets bis zu derselben Tiefe in das Glas einschneidet. Von der Härte des Glases hängt nur die hierzu notwendige Zeit ab, u. diese wird der Härte des Glases proportional gesetzt. Außer der Härte bestimmt Vf. für 12 Glassorten die D.D. u. die Widerstandskoeffizienten gegen Druck und Zug. Der Vergleich ergab eine Übereinstimmung der Härte mit der Größe dieser Koeffizienten, jedoch nicht mit den theoretischen Werten der Härte nach HERZ-AUERBACH. Der Einfluß der chemischen Zus. läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Natrongläser sind bei gleichem SiO_2 -Gehalt härter als Kaligläser. 2. Bei Kalknatrongläsern wächst bei konstantem SiO_2 -Gehalt die Härte mit dem Prozentgehalt an CaO. 3. Borsäure macht das Glas sehr hart. 4. In Bleigläsern vermehrt die Einführung von Natron und Kalk die Härte beträchtlich. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 16—28. Januar.) SACKUR.

Bertram Hopkinson und F. Rogers, *Elastische Eigenschaften von Stahl bei hohen Temperaturen*. Die elastischen Eigenschaften von Stahl wurden bis 800° hinauf untersucht. Die zu untersuchenden Stücke waren 4 Zoll lang u. hatten einen Durchmesser von 0,2 Zoll; sie wurden in einem elektrischen Ofen erhitzt, und ihre Ausdehnung konnte bis auf $\frac{1}{50000}$ Zoll genau gemessen werden. Bei Rotglut wurde eine sehr starke, elastische Nachwirkung gefunden; heißer Stahl verhält sich wie Kautschuk oder Glas. Denn nach Abnahme der Belastung nimmt er nicht sofort

sein Anfangsvolumen an, sondern verharrt mehrere Minuten lang in gestrecktem Zustande. Durch 6 malige 1 Minute andauernde Belastung mit $1\frac{1}{4}$ Tonne pro Quadratzoll in Abständen von je 2 Minuten wurde die Ausdehnung des Stabes verdreifacht. Kohlenstoffreicheres Eisen verhält sich ähnlich, doch beginnt das Fließen des Metalles schon bei geringerer Belastung. Stets ist die endgültige Ausdehnung erst längere Zeit nach dem Angreifen des Zuges erreicht. Dies macht die Best. von YOUNGS Modul unsicher. Derselbe ist nur dann von der Art der Belastung unabhängig, wenn die ausdehnende Kraft nur 1—2 Sek. angreift. Dann beträgt die Unsicherheit selbst bei 750° nicht mehr als 10%. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 419—25. 13/9. [8/6.*] Cambridge. Univ.) SACKUR.

Hans Lehmann, *Mischfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen*. Die LIPPMANNSche Methode der Photographie in natürlichen Farben ist bisher nicht im Stande, Mischfarben im Bilde in der Farbe des Objektes wiederzugeben. Die Ursache hiervon ist, daß die Empfindlichkeitskurve des Auges in Bezug auf Farben verschieden ist von der Kurve der Intensität, mit welcher die verschiedenen Farben am Bilde reflektiert werden. Vf. gelingt es, durch Einführung sogenannter „Kompensationsfilter“ diesem Übelstande abzuhelfen. Weitere ausführliche Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. (Zeitsch. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 165—72. Mai. [April]. München. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Precht u. E. Stenger, *Bromsilbergelatine mit Entwicklergehalt*. Reduktionsmittel, welche schon während der Belichtung in der Bromsilbergelatine enthalten sind, wirken dem Auftreten der Solarisation stark entgegen. Es empfiehlt sich daher, die gewöhnlichen Platten mit einer 1% ig. Lsg. des Entwicklers zu baden. Es wurde in einer Reihe von Parallelverss. die D. der Schwärzung bei wechselnder Belichtung mit und ohne Entwickler untersucht. Der Vers. ergab, daß bei den Platten, welche das Reduktionsmittel enthielten, der Beginn der Solarisation bis zur 44fachen der Leuchtstärke hinausgeschoben wurde, bei welcher sie bei den gewöhnlichen Platten eintrat. (Zeitsch. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 76—80. März. [18/2.] Hannover. Techn. Hochschule.) SACKUR.

R. W. Sindall, *Die Herstellung und der Gebrauch von Kunstpapier*. Vf. bespricht die zur Herst. von Kunstpapier verwendeten Materialien, die verschiedenen Qualitäten des Papiers, insbesondere auch das „Body“-Papier, zu dessen Herst. Espartogras aus Spanien (I.) und Algerien (II.) folgender Zus. verwendet wird: Zellulose I. 48,25, II. 45,80; Fett u. Wachs I. 2,07, II. 2,62; wss. Auszug I. 10,19, II. 9,81; Pektosesubstanz I. 26,39, II. 29,30; W. I. 9,38, II. 8,80; Asche I. 3,72, II. 3,67. Wichtig ist auch die Behandlung der Papiermasse mit einer Mischung von Alkalisulfiten u. schwefiger S. statt mit SO_2 allein. Nach Besprechung der Fehler des Kunstpapiers kommt Vf. auf den Einfluss, den die Mineralsubstanz, aber auch andere Bestandteile des Papiers auf die Druckresultate haben, und erörtert die Art und Weise, wie man die Oberfläche des Papiers zum Drucken geeignet hat machen wollen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 770—75. 31/7. [5/6.*] London.) LEIMBACH.

Clayton Beadle u. H. P. Stevens, *Der Einfluss von Gelatineleimung auf die Stärke von Papier*. Vf. erläutern an der Hand einer größeren Anzahl Tabellen und Kurvenbilder ihre Verss., die sie zur Feststellung des Einflusses der Gelatineleimung auf die Widerstandsfähigkeit von Papier, einem ausgesuchten, weisen, mit der Maschine hergestellten Wasserblatt aus $\frac{2}{3}$ Cotton und $\frac{1}{3}$ Leinwand, angestellt haben. Für die meisten Zwecke ist ungeleimtes Wasserblatt unbrauchbar und bedarf besonders zum Drucken und Schreiben einer Leimung. Der Einfluss der

Leimung mit Gelatine ist von dem Charakter der Faser des Papiers abhängig, der sich, soweit die Verss. reichen, deutlich erst bei der Leimung selbst offenbart. Von den einzelnen Resultaten seien hier nur Werte der Tabelle 5 wiedergegeben, in der annäherungsweise der Gewinn an mittlerer Spannkraft bei verschiedenem Gelatingehalt dargestellt ist, der von Kübelleimung mit verschiedenen Mengen Gelatine herrührt: bei 0—1% Gelatine bricht das Papier mit $1\frac{1}{8}$ Pfund Belastung per Zoll in der Breite, bei 1—2% Gelatine mit 5 Pfund, bei 2—3% mit 4 Pfund, bei 3—4% mit $2\frac{1}{8}$ Pfund, bei 4—5% Gelatine mit $1\frac{1}{8}$ Pfund Belastung. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 775—81. 31/7. [5/6.*] London.)

LEIMBACH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12d. Nr. 162821 vom 28/8. 1904. [18/9. 1905].

Paul Dinglinger, Mewe, Westpreußen, *Apparat zum Filtrieren unter Luftabschluss*. Der Apparat (Fig. 48) besteht im wesentlichen aus einem doppelseitigen Stopfen (c), auf dessen beide Seiten Flaschen (a, b) luftdicht aufgesetzt werden können, und der mit einem Filter (d) und einem Rohr (e) versehen ist, zu dem Zwecke, die in die eine der Flaschen, z. B. a, eingebrachte Fl. nach dem Umkehren des App. durch das Filter (d) in die andere Flasche (b) fließen zu lassen. Es ist zu beachten, daß die Flasche a nicht zu hoch mit der zu filtrierenden Fl. gefüllt wird, damit die Fl. beim Umkehren der Flaschen nicht unfiltriert durch Rohr e fließen kann. Der Apparat kann besonders in der Photographie zum *Filtrieren von Entwicklerflüssigkeiten* benutzt werden. Zweckmäßig wird der App. vollständig aus Glas hergestellt und der Glasstopfen c auf die Flaschenhälse eingeschliffen.

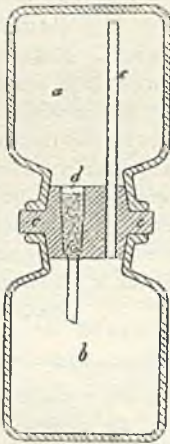


Fig. 48.

Kl. 12i. Nr. 162629 vom 6/8. 1902. [29/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 150826 vom 10/12. 1901;

vgl. C. 1904. I. 1378.)

Edward Randolph Taylor, Pean Yan (Staat New-York, V.-St. A.), *Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff*. Der Schmelzofen des Hauptpatents wird dahin verbessert, daß die dort verwendeten festen Elektroden durch Ströme von leitendem Material, das in eigens zu diesem Zweck ausgebildeten Kanälen aus leitendem Material in den Arbeitsraum des Ofens eingeführt wird, ersetzt sind. Diese Kanäle stehen in elektrischer Verbindung mit den Polen einer Elektrizitätsquelle. Das Material gleitet in den Kanälen beständig nach, so daß sich die Elektroden von selbst erneuern. Damit die Elektrizität von den Kanälen frei in die Elektroden übertragen kann, ohne daß ein großer Teil des Stromes an dieser Stelle in Hitze umgewandelt wird, besitzen diese Kanäle eine große Fläche für die Berührung mit den Elektroden. In den Kanälen werden die die Elektroden bildenden Stücke leitenden Materials nach dem Boden des Arbeitsraumes des Ofens geleitet, so daß die heiße Zone des Ofens an dessen Boden liegt. Es wird infolgedessen ermöglicht, daß die Rückstände der Kohle und des Schwefels, welche sich

bisher stets als Asche an dem Boden des Ofens ansammelten, geschmolzen werden, so daß die Rückstände in geschmolzenem Zustand zeitweilig aus dem Ofen ausgelassen werden können, ohne den Betrieb des Ofens unterbrechen zu müssen. Um das unmittelbare Übertreten der Elektrizität von einem Führungskanal nach dem anderen durch den Arbeitsraum zu verhindern, sind die Kanäle an der dem Arbeitsraum zugekehrten Seite bis auf die untere Austrittsöffnung durch Schutzwände aus nicht leitendem Material überdeckt, die ihrerseits wieder dadurch geschützt werden, daß über sie hinweg leitendes oder auch nichtleitendes Material in den Arbeitsraum geführt wird.

Kl. 121. Nr. 162655 vom 26/5. 1904. [27/9. 1905].

E. A. Behrens u. Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus solche enthaltenden Gasgemischen*. Das Wesen des neuen Verf. besteht darin, daß die Temperatur der Alkalicarbonatlg. konstant auf gleicher Höhe, nämlich der Dissociationstemperatur des Alkalicarbonats gehalten, also nicht wie bisher bei der Absorption der Kohlensäure erniedrigt und bei der Austreibung erhöht wird. Die Absorption der Kohlensäure wird bei dieser hohen Temperatur dadurch ermöglicht, daß man die Verbrennungsgase in die unter Druck befindliche Salzlg. hineingeprefst, während die Wiederabspaltung der Kohlensäure durch eine Druckverminderung bewirkt wird. Technisch arbeitet man dabei wie folgt: Der Absorptionsbehälter, welcher mit der h. Salzlg. zum Teil gefüllt ist u. fortwährend unter gleichem Druck bleibt, besitzt oben und unten zwei Öffnungen. Durch die eine untere Öffnung werden die Verbrennungsgase hineingeprefst und geben ihren Gehalt an Kohlensäure an die Alkalicarbonatlg. ab, während der übrig bleibende Stickstoff aus der einen oberen Öffnung unter Druck entweicht. Der Druck in dem Absorptionsapparate wird dadurch auf einer bestimmten Höhe gehalten, daß man die Ausströmungsmenge des entweichenden Stickstoffs durch ein Ventil reguliert. Aus der anderen unteren Öffnung wird die gesättigte Lsg. abgelassen, u. muß deren Menge natürlich mit Rücksicht auf den im Absorptionsapparate herrschenden Druck ebenfalls durch ein Ventil reguliert werden. Sobald die Lauge das Ventil passiert hat, fließt sie in ein anderes Gefäß, welches unter atmosphärischem Druck steht. Infolge dieser Entlastung gibt die Lauge bei ihrer hohen Temperatur die absorbierte Kohlensäure sofort ab, welche alsdann dem Kompressor zugeführt wird. Die andere obere Öffnung dient für die Wiederauführung der bereits entgasten Salzlg., welche mittels einer Druckpumpe hineingeprefst wird, so daß also die Salzlg. kontinuierlich denselben Weg wiederholt. Diese Methode der Absorption und Wiederabspaltung der Kohlensäure durch Druck und Entlastung ohne Temperaturwechsel ergibt nicht nur eine wesentliche Ersparnis im Betriebe, sondern es kommt noch hinzu, daß mit einem erheblich geringeren Laugenquantum als bisher gearbeitet werden kann, so daß auch der Umfang der Anlage im Vergleich zu den bisherigen Anlagen wesentlich reduziert wird. Diese letztere Tatsache findet ihre Begründung darin, daß unter den vorliegendem Verf. zu Grunde liegenden physikalischen Bedingungen die Absorptionsgeschwindigkeit wesentlich größer ist als bei den seitherigen Verfahren.

Kl. 121. Nr. 162911 vom 30/5. 1903. [25/9. 1905].

Henri Jaques Wessels de Frise, Paris, *Luftozonisierungsapparat*. Die bekannten Apparate zur Ozonerzeugung, bei denen der eine Entladungspol aus einer halbcylinderförmigen Metallrinne besteht, die auf der Fläche, an welcher die Entladung stattfinden soll, mit einer schwachen Emailsicht überzogen ist, während der andere Entladungspol aus einer Anzahl halbkreisförmiger Metallscheiben, die konzentrisch zu der Rinne angeordnet sind, besteht, haben den praktischen Nach-

teil, dafs, da eine vollkommen parallele Lage der Scheibenumfänge zur Rinne nicht hergestellt werden kann, störende, den Ozonisierungsprozeß schädigende Entladungen leicht eintreten können. Bei dem neuen App. besteht nun der eine Entladepol aus einer halbkreisförmigen Scheibe, deren Rand mit Spitzen aus schwer oxydierbarem Metall versehen ist. Durch diese Spitzenelektrode wird ein wesentlich höherer Nutzeffekt erzielt, als dies bei App. der oben erwähnten Konstruktion und auch bei solchen App. mit sich gegenüberstehenden Spitzenelektroden der Fall ist. Es ist ersichtlich, dafs bei sich gegenüberliegenden Spitzenelektroden der erforderliche gleichmäfsige Abstand schwer eingehalten werden kann. Im Fall hier jedoch Ungleichmäfsigkeiten eintreten, wird ungewolltes Überspringen von Funken eintreten und in der Folge Zerstörung von Spitzen.

Kl. 12i. Nr. 162912 vom 6/9. 1904. [25/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160529 vom 4/3. 1904; vgl. C. 1905. I. 1677.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von haltbaren trockenen Hydrosulfiten. Durch die im Hauptpat. genannten Entwässerungsmittel lassen sich nun auch aus wässerigen Hydrosulfitlsgg. direkt kristallwasserfreie Hydrosulfite abscheiden, wenn man dafür Sorge trägt, dafs dabei eine Temperatur eingehalten wird, welche oberhalb der „Entwässerungstemperatur“ des betreffenden Hydrosulfits liegt. Diese Entwässerungstemperatur ist bei den verschiedenen Hydrosulfiten verschieden; bei Verwendung von z. B. Natriumhydrosulfit und Äthylalkohol im Verf. des Hauptpat. liegt sie bei etwa 50—55°. Wendet man bei einer derartigen Darst. trockener Hydrosulfite schwer verdampfende Fl., wie Glycerin, Amylalkohol etc., an, so empfiehlt es sich, diese vor dem Trocknen durch leichter verdampfende zu verdrängen. Das neue Verf. bietet den Vorteil, dafs man in einer Operation direkt Fällern und Entwässern vereinigt, während man bei den bisher bekannten Verff. gezwungen war, die Hydrosulfite zuerst aus ihren Lsgg., z. B. mit Kochsalz, abzuscheiden, unter Luftabschlufs abzufiltrieren und dann die erhaltene Paste entweder direkt oder nach vorausgegangenem Nachwaschen mit A. etc. mit Hilfe von h. A. oder ähnlichen Mitteln nach dem Verf. des Hauptpat. zu entwässern. Man erhält ausserdem ein höherprozentiges Prod. als durch Fällern mit k. A. und nachträgliches Entwässern.

Kl. 12p. Nr. 163039 vom 27/8. 1901. [12/9. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen. Phenylglycin und andere Verbb., welche die Gruppe $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ ($R =$ Phenyl, Toly, Xyl, etc.) ein- oder mehrere Male im Molekül enthalten, geben befriedigende Ausbeuten an Indigoleukokörpern, bezw. an Indigofarbstoffen, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einw. von Alkali- oder Erdalkalimetallen aussetzt. Hierbei können die erwähnten Metalle auch in Form von Schwermetalllegierungen oder als Amalgame zur Anwendung kommen. Bei diesem Verf. kommen als Ausgangsmaterialien in Betracht: 1. Das Phenylglycin und seine Homologe, sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper; 2. das sogenannte Phenylglycinphenylglycin (BEILSTEIN III. Bd. 2. S. 430) und seine Homologe, sowie Salze, Ester und Amide dieser Verbb.; 3. das α -Phenylhydantoin (BEILSTEIN III. Bd. 2. S. 383) und das Diphenylhydantoin (BEILSTEIN III. Bd. 2. S. 402), sowie Homologe dieser Körper. Da die Einw. der Alkali- und Erdalkalimetalle auf die in Frage stehenden organischen Verbb. in der Mehrzahl der Fälle äufserst heftig ist, so ist es vorteilhaft, den Schmelzen passende Substanzen beizufügen, welche zugleich als Flufs- und Verdünnungsmittel wirken. Als derartige Substanzen wurden erkannt die Ätzalkalien und die Alkalicyanide,

ganz besonders das molekulare Gemenge von Ätzalkali und Ätznatron, welches sich durch seinen niederen F. auszeichnet.

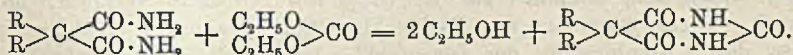
Kl. 12_p. Nr. 163040 vom 6/3. 1904. [16/9. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen. Es wurde gefunden, daß man die Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverb. dadurch erhalten kann, daß man entweder die durch die Einw. der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen, wie z. B. die Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins und des Dehydrothio-m-xylidins, Primulin, das dem Primulin entsprechende Prod. aus m-Xylidin und dergl., erhältlichen Kondensationsprodd. reduziert, oder daß man die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Prodd. in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert. Die Diazoverbb. der neuen Körper geben beim Kuppeln mit Azokomponenten wertvolle Farbstoffe. Die neuen Prodd. zeichnen sich außerdem besonders dadurch aus, daß sie beim Diazotieren und „Entwickeln“ auf der Faser sehr wertvolle, klare und waschechte Nuancen liefern.

Während die Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und das Primulin auf der Faser diazotiert u. mit β -Naphтол gekuppelt rote Nuancen liefern, geben die entsprechenden reduzierten Kondensationsprodd. aus diesen Körpern und p-Nitrobenzoylchlorid auf der Faser diazotiert und mit β -Naphтол gekuppelt, echte klare und waschechte orange Töne. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. der Aminobenzoylsulfosäuren aus *Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure*, *Primulinsulfosäure*, *Trimethylprimulinsulfosäure* (aus asymmetr. Xylidin) u. aus *Dehydrothio-p-toluidin*.

Kl. 12_p. Nr. 163136 vom 30/3. 1904. [16/9. 1905].

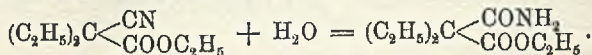
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. Das Verf. zur Darst. von Dialkylbarbitursäuren besteht darin, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Ggw. von Alkalialkoholaten einwirken läßt. Dabei findet folgende Rk. statt:



Gemäß den Beispielen der Patentschrift gewinnt man *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalondiamid* und *Diäthylcarbonat* oder *Diphenylcarbonat*, sowie *Dimethylbarbitursäure*, F. 275°, aus *Dimethylmalondiamid* u. *Dipropylbarbitursäure*, F. 145°, aus *Dipropylmalondiamid*.

Kl. 12_p. Nr. 163200 vom 18/3. 1904. [16/9. 1905].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren und deren Derivaten. Wenn man Dialkylcyanessigester mit konz. Schwefelsäure behandelt, so gehen sie unter Aufnahme von 1 Mol. W. in Dialkylmalonaminsäureester über nach folgender Gleichung:



Diese Dialkylmalonaminsäureester lassen sich, ebenso wie die Dialkylmalon-säureester durch alkalische Kondensationsmittel mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin, in Dialkylbarbitursäuren, bezw. deren Derivate überführen. Die Kondensationsprodd. mit Thioharnstoff oder Guanidin können auf bekannte Weise in die wertvollen Dialkylbarbitursäuren übergeführt werden. In der Patentschrift ist ausführlich beschrieben die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonamin-*

säureester, Harnstoff u. Natriumäthylatlg., ferner *Dipropylbarbitursäure*, F. 145°, aus *Dipropylmalonaminsäureester*, F. 91°, Harnstoff u. Natriumäthylatlg., *Diäthylmalonylthioharnstoff*, F. 175°, aus Diäthylmalonaminsäureester u. Thioharnstoff sowie *Diäthylmalonylguanidin* aus Diäthylmalonaminsäureester, Guanidinchlorhydrat u. Natriumäthylatlg.; das Diäthylmalonylguanidin kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei Temperaturen von über 300° sich, ohne vorher zu schm., zers.; die Verb. löst sich in verd. SS. und in überschüssigem Ammoniak in der Wärme.

Kl. 12a. Nr. 163041 vom 3/3. 1904. [18/9. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von 1,4,8-Trioxyanthrachinon. Die Darst. geschieht durch Oxydation des 1,8-Dioxyanthrachinons (*Chryszins*) mit salpetriger S. oder den Verb., zweckmäßig bei Ggw. von Borsäure.

Kl. 21b. Nr. 163170 vom 21/4. 1905. [16/9. 1905].

Ernst Waldemar Jungner, Stockholm, Verfahren zur elektrolytischen Vergrößerung der Oberfläche von Masseträgern aus Eisen, Nickel oder Kobalt für Elektroden in alkalischen Sammlern. Um auf elektrolytischem Wege die Oberfläche von Masseträgern aus Eisen, Nickel oder Kobalt für Elektroden in alkal. Sammlern zu vergrößern, wird ein alkal. Elektrolyt verwendet, welcher ein die anodische Auflösung bewirkendes Salz enthält, während der Masseträger, welcher als Anode in diesem Bade der Elektrolyse unterworfen wird, auf seiner Oberfläche mechanisch aufgeraut wird. Diese mechanische Aufrauhung kann auch unterbleiben, wenn entweder mit Spitzen versehenen Kathoden, die mit Ausnahme dieser Spitzen einen gegen den Elektrolyten indifferenten und nicht leitenden Überzug tragen, verwendet werden, oder wenn die als Anode dienenden Metallkörper selbst mit einem derartigen durchlochtem Überzug versehen sind.

Kl. 22a. Nr. 162635 vom 12/7. 1904. [20/9. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe. Diese besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffe werden durch Kombination der Diazoverbb. der 3,4-Dichloranilin-5-, bezw. -6-sulfosäure mit β -Naphthol erhalten. Die erstere wird erhalten, indem man 3,4-Dichlornitrobenzol (BEILSTEIN u. KURBATOW, LIEBIGS Ann. 176. 41) mit rauch. Schwefelsäure behandelt u. die resultierende Dichlornitrobenzolsulfosäure reduziert; die letztere, indem man das entsprechende Dichloranilin (BEILSTEIN u. KURBATOW, LIEBIGS Ann. 196. 216 [durch Backen des sauren Sulfats oder Erwärmen mit rauch. Schwefelsäure]) sulfiert, oder indem man die 3,4-Dichlorbenzolsulfosäure (BEILSTEIN und KURBATOW, LIEBIGS Ann. 182. 94) nitriert und die gebildete Nitrosulfosäure reduziert. Die 3,4-Dichloranilin-5-sulfosäure ist ll. in h. W., aus welchem sie sich in schwach bräunlich gefärbten, blättrigen Kristallen abscheidet. Ihre Diazoverb. ist ein zwl., farbloser, kristallinischer Nd. Die 3,4-Dichloranilin-6-sulfosäure ist zwl. in W. und kristallisiert daraus in farblosen Kriställchen; ihre Diazoverb. ist ebenfalls wl.

Kl. 22a. Nr. 162636 vom 25/10. 1904. [19/9. 1905].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs. Während die Monosubstitutionsprodd. des Anilins, gleichgültig, ob der zur Verwendung gelangte Substituent ein Methylrest, eine Methoxylgruppe oder eine Nitrogruppe ist, ob sich derselbe in o-, m- oder p-Stellung zur Aminogruppe befindet, beim Diazo-

tieren und Kombinieren mit β -Naphtholdisulfosäure R Farbstoffe liefert, welche für die Farblackindustrie ohne Bedeutung sind, indem die damit hergestellten Farblacke weder durch hervorragende Schönheit der Nuance ausgezeichnet sind, noch in bezug auf Lichtechtheit gegenüber anderen längst bekannten R-Salzkombinationen irgendwelche Vorteile bieten, und auch o- u. m-Chloranilin keine besseren Resultate geben, werden nun aus dem Farbstoff aus *p*-Chloranilin und R-Salz (β -Naphtholdisulfosäure R) Farblacke von ganz hervorragender Schönheit der Nuance, großer Deckkraft und vorzüglicher Lichtbeständigkeit erhalten.

Kl. 22a. Nr. 163 053 vom 21/7. 1903. [20/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 153 298 vom 6/6. 1903; vgl. C. 1904. II. 750.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure*. Sehr wertvolle Farbstoffe werden aus der 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure nach dem im Pat. 153 298 beschriebenen Verf. nun auch erhalten, wenn man anstatt β -Naphthol *heteronukleare Dioxynaphtaline* benutzt. Unter den letzteren haben sich als besonders wertvolle Komponenten das 2,7-Dioxynaphtalin und das 1,5-Dioxynaphtalin erwiesen.

Kl. 22a. Nr. 163 054 vom 26/4. 1904. [19/9. 1905].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle*. Charakteristisch für die Zus. aller bekannten Wollfarbstoffe, welche beim Nachbehandeln mit Kupfersalzen blaue Nuancen liefern, ist, daß sie durch Kombination von Orthooxydiazokörpern mit den verschiedenen Periaminonaphtolsulfosäuren oder mit der aus der Perinaphtylendiaminsulfosäure 1,8,4 entstehenden Azimidsulfosäure (DRP. 139 908, bezw. 143 387; vgl. C. 1903. I. 797 u. II. 405) gebildet sind. Aber auch eine Klasse von Farbstoffen ganz anderer Zus. geben nun bei Nachbehandlung mit Kupfersalzen ebenfalls wertvolle violette bis reinblaue Nuancen, und zwar sind dies die Azofarbstoffe aus *o*-Aminophenolsulfosäure, deren homologen und substituierten Derivaten mit *Äthyl- α -naphtylamin*, wobei rein blaue Nuancen hauptsächlich dann erhalten werden, wenn in der verwendeten Diazophenolsulfosäure die Sulfogruppe benachbart zum Hydroxyl steht.

Kl. 22a. Nr. 163 055 vom 24/8. 1904. [20/9. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Farblacke*. Durch Klarheit und hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnete Farblacke werden nach den üblichen Methoden der Farblackbereitung gewonnen aus dem Monoazofarbstoff, welcher erhalten wird, wenn man die Diazoverb. der durch Chlorieren, Nitrieren und Reduzieren aus der *p*-Chlorbenzylsulfosäure erhaltlichen *o*-Dichloranilinhomosulfosäure und β -Naphthol kombiniert. Die beim Chlorieren mittels Natriumchlorat u. Salzsäure entstehende neue *Dichlorbenzylsulfosäure* wird als Natriumsalz mit Kochsalz aus der Reaktionslösung ausgefällt; sie kristallisiert in weißen Blättchen; die hieraus durch Nitrieren erhaltliche *Nitrodichlorbenzylsulfosäure* läßt sich ebenfalls durch Kochsalz zur Abscheidung bringen. Die *o*-Dichloranilinsulfosäure hat, da sie nach SANDMEYERS Rk. in eine Trichlorbenzylsulfosäure übergeführt und dann mit Permanganat oxydiert eine Trichlorbenzoesäure vom F. 163° liefert, sehr wahrscheinlich die Konstitution $(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl} = 1,2,4,5)$. Denn jene Trichlorbenzoesäure hat denselben F. wie die Trichlorbenzoesäure der Konstitution $\text{COOH}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl} = 1,2,4,5$ (s. BEILSTEIN, Auf. III, Band II, S. 1220).

Kl. 22a. Nr. 163 321 vom 1/2. 1903. [16/9. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Dar-*

stellung von Polyazofarbstoffen. Wertvolle, Baumwolle direkt färbende Polyazofarbstoffe, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie, auf der Faser diazotiert u. entwickelt, hervorragend wasch- und lichtechtes Blau von großer Reinheit des Tons liefern, werden erhalten, wenn man die Diazoverb. der β -Naphthylaminsulfosäure-2,4,8 des Pat. 65997 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. Ref. 259) mit α -Naphthylamin kombiniert, diazotiert, mit α -Naphthylaminsulfosäure CLEVE kombiniert, wieder diazotiert und mit Aminokresoläther oder p-Xylidin vereinigt. Die Farbstoffe färben direkt stumpf violette Nuancen ohne besonderen Wert; werden die Färbungen jedoch mit salpetriger S. behandelt und dann in bekannter Weise z. B. mit β -Naphthol entwickelt, so verwandelt sich die Farbe in reines, bezw. rötliches Indigo blau.

Kl. 22e. Nr. 163280 vom 17/8. 1902. [25/9. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von chloresubstituierten Indigofarbstoffen. Chlorindigofarbstoffe werden erhalten, wenn man Indigoweiß oder dessen Homologe, bezw. Analoge in Ggw. einer Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mindestens 25% S. enthalten, bei Temperaturen nicht über 20° mit Chlor behandelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß 1 Mol. Chlor stets zur Oxydation des intermediär gebildeten Chlorindigoweiß zum entsprechenden Indigofarbstoff verbraucht wird, so daß zur B. von Monochlorindigo mindestens 2 Mol. Chlor erforderlich sind; zweckmäßig wendet man jedoch einen kleinen Überschufs an, da ein Teil des Chlors sich leicht der Rk. entzieht. Das so erhaltene Monochlorderivat scheint nach den bisherigen Unterss. identisch zu sein mit dem nach dem Verf. des franz. Pat. 323977 erhaltenen Monochlorindigo. Bei der Einw. größerer Mengen Chlor bilden sich Polychloride von im wesentlichen analogen Eigenschaften wie die des Monochlorindigos. Der anzuwendende Überschufs an Chlor muß um so größer sein, je höher substituierte Derivate man erhalten will, so daß sich aus der verwendeten Menge Chlor kein sicherer Schluß auf den Grad der Substitution ziehen läßt. Bei der Chlorierung des Indigoweiß kann man die intermediäre B. von Chlorindigoweiß nachweisen. Die Substitution des Indigoweiß durch Chlor und die Oxydation zum entsprechenden Indigofarbstoff verlaufen jedoch so rasch hintereinander, daß das Chlorindigoweiß in reinem Zustande kaum zu isolieren ist. Der *Chlorindigo* bildet ein blaues, in A., Chlf., Eg. etc. im Vergleich zu Indigo zl. Pulver. Durch Hydrosulfit und Natronlauge läßt er sich reduzieren und färbt dann die Faser in schönen lebhaften Tönen an. In der Hitze sublimiert er unter partieller Zersetzung.

Bibliographie.

- Gilg, E., Lehrbuch der Pharmakognosie. Berlin 1905. gr. 8. XXVIII u. 368 SS. mit 344 Abbildungen. Leinenband. Mark 7.
- Gouillon, A. F., Manuel méthodique de l'art du Teinturier-Dégraisseur. 3. édition. Paris 1904. 8. av. 120 figures. Mark 3,80.
- Hemmelmayer, F. v., Über das Zeitalter der Alchemie. Über die Natur der chemischen Elemente und ihre gegenseitige Umwandelbarkeit. Graz 1904. 8. 18 SS. Mark 1,50.
- Immenkötter, T., Über Heizwertbestimmungen, mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. München 1905. 8. Mark 3.