

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. W. Bakhuis-Roozeboom u. A. H. W. Aten, *Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudobinär sind, mit Anwendung zur Erklärung anomaler Schmelz- und Lösungserscheinungen.* Die Übersicht der Phasengleichgewichte läßt sich ohne Kenntnis der inneren Beschaffenheit der Phasen darstellen. Die Anzahl der anwesenden Teile ist meist größer als die der Komponenten; so ist W. trotz der Ggw. von mindestens 2 Sorten von Molekeln ein „pseudo-unäres“ System, weil sich die Gleichgewichte zwischen den Partikeln der homogenen Phase schneller einstellen als die Gleichgewichte zwischen den Phasen. Ebenso können komplizierte Systeme pseudo-binär sein. Solche Systeme müssen ein von wirklich binären verschiedenes Verhalten zeigen. Die pseudo-unären Gleichgewichte sind Schnittlinien der binären Gleichgewichtsflächen mit den Gleichgewichtsflächen für die molekularen Umwandlungen in den Dampf und Flüssigkeitsphasen. Ebenso versuchen die Vff. die Erstarrungserscheinungen in ternären Gemischen darzustellen, die pseudo-binär sind.

Die beiden Hauptfälle sind, 1. dafs aus den Molekeln der beiden Komponenten eine Verb. entsteht, und 2. dafs die eine Komponente in der fl. Phase in zweierlei Form vorkommt. Sub 1 wird der unwahrscheinliche Fall diskutiert, dafs zwischen Komponenten und Verb. kein Gleichgewicht stattfindet, dann, dafs sich auferhalb des Erstarrungsgebietes und im ganzen Erstarrungsgebiet ein Gleichgewicht herstellt. Dabei kann es vorkommen, dafs die Dissociation ohne Wärmetönung verläuft, Wärme entwickelt oder verbraucht. Für alle drei Fälle, namentlich für die letzten beiden, liegen Beispiele vor. Speziell wird auf Systeme von W. mit hydratisierten Salzen eingegangen, deren Eigenschaften sich unter den Gesichtspunkten der Vff. bequem und übersichtlich darstellen lassen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original mit seinen zahlreichen Diagrammen hingewiesen werden.

Sub 2 werden folgende Fälle diskutiert. Ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen in der fl. Phase stellt sich bei höherer Temperatur, nicht im Erstarrungsgebiete ein oder im ganzen Erstarrungsgebiet. Im letzteren Falle sind die Erscheinungen wieder in hohem Mafse von der Existenz u. dem Vorzeichen der Wärmetönung abhängig. Für alle drei Fälle liegen Beispiele vor. Zuletzt wird ein gel. Salz als ein Polymer seiner Ionen betrachtet. Bei der Kleinheit der Ionisationswärmen ist durch sie eine Richtungsänderung der Lösungskurve kaum zu erwarten; solche tritt nur infolge von Hydratation ein (s. unter 1). (Z. f. physik. Ch. 53. 449—501. 20/10. [20/7.] Amsterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Wilson, *Wechselstromelektrolyse.* Zur Unters. der elektrolytischen Auflösung durch Wechselstrom wurden stets 2 gleiche Platten von 150 qcm einseitiger Oberfläche einander in dem betreffenden Bade gegenübergestellt. Eine dritte Elektrode aus demselben Metall gestattete, elektrometrisch das Potential jeder einzelnen zu messen; der Abstand dieser Hilfelektrode und der zu untersuchenden

betrug nur 1 mm. Die Stromstärke wurde bestimmt durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden eines Widerstandes ohne Selbstinduktion. *Pb* wird in verd. H_2SO_4 aufgelöst, und zwar bei einer Wechselzahl von 21,5 mehr als bei 92,5. Bei gleicher Stromdichte ist die Auflsg. durch Gleichstrom beträchtlich stärker. Die stärkste Auflsg. von *Zn* erfolgt, wenn es selbst amalgamiert ist und in 5%ige H_2SO_4 taucht. Die aufgelöste Menge hängt von der Vorbehandlung der Platten ab. In konz. *Zinkchloridlösung* tritt eine Gewichtsvermehrung der Platten ein, gleichzeitig setzt sich an ihrer Oberfläche eine Oxydschicht fest. In gesättigter ZnSO_4 -Lsg. tritt dagegen keine Oxydation ein. *Fe* wird in neutraler FeSO_4 -Lsg. nur wenig angegriffen, viel stärker aber bei Ggw. auch geringer Mengen freier S. Bei *Cu* ist die elektrolytische Einw. in CuSO_4 -Lsg. gering, in konz. NaCl -Lsg. trat dagegen Gewichtsabnahme ein, und die Oberflächen waren mit einem leicht zu entfernenden Schwamm bedeckt. Bei geringer Wechselzahl hatte sich mehr *Cu* gel. als bei hoher. In konz. Na_2HPO_4 -Lsg. wurde kein *Cu* gel. *Sn* wird in SnCl_2 -Lsg. stark angegriffen, *Al* bildet in Kaliumalaunlsg. bekanntlich eine dicke, schlechtleitende Schicht. An Stellen, an denen sich diese nicht bildete, wurden die Platten rasch weggefressen. Die Spannungskurven wurden stets graphisch aufgezeichnet, ebenso die Stromkurven, mit der Zeit als Abszisse. Das Integral der letzteren gibt die Gesamtmenge Coulombs, die hindurchgegangen sind. Die entstehenden Wellenlinien für Spannung und Stromstärke zeigen bei vielen Verss. Phasenverschiebungen, die durch die im Original wiedergegebenen Tafeln erläutert werden. (Chem. News 92. 198—200. 27/10. 206—8. 3/11. [3/7.*] Kings College. London.)

SACKUR.

E. Bose, Zur Kinetik extremer Aggregatzustände. In der kinetischen Gastheorie vernachlässigt man zur Berechnung der inneren Reibung und der Wärmeleitfähigkeit die mittlere Weglänge der Moleküle gegenüber den Dimensionen des Gefäßes. In sehr verd. Gasen ist diese Annahme nicht mehr zulässig, doch führt dann die Rechnung zu unüberwindlichen Schwierigkeiten. Dagegen gestaltet sich diese relativ einfach, wenn man die Dimensionen des Gefäßes gegen die mittlere Weglänge vernachlässigt, wozu man in sehr hohen Vakuis berechtigt ist. Steht ein solches sehr verd. Gas im Temperaturgleichgewicht mit einer festen Wand, so werden die Gasmoleküle derart auf die schwingenden Moleküle dieser Wand stoßen, daß ihre Geschwindigkeit beim Zurückprall nicht geändert wird. Unter plausiblen Annahmen lassen sich alsdann ein oberer und ein unterer Grenzwert für die mittlere Geschwindigkeit eines Wandmoleküls berechnen. Nun bestehen nach DRUDE (Ann. der Physik [4] 14. 677; C. 1904. II. 933) die ultraroten Eigenschwingungen eines Stoffes aus Schwingungen des ganzen Moleküls. Aus der entsprechenden Lichtwellenlänge und der mittleren Geschwindigkeit kann die Schwingungsamplitude berechnet werden. Diese Lichtwellenlänge kann für einige Stoffe, nämlich *Quarz*, *Flussspat*, *Sylvin* und *Steinsalz*, aus dem Brechungsindex nach der KETTELER-HELMHOLTZschen Formel berechnet werden, für andere, nämlich auch für *Marmor*, *Gips*, *KBr* und *NaBr*, ist sie von ASCHKINASS bestimmt worden (Ann. der Physik [4] 1. 42). Es ergibt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial, daß die Amplituden der Moleküle im festen Zustande erheblich kleiner sind als der mittlere Molekülabstand, der aus dem Molekularvolumen und der LOSCHMIDTschen Zahl berechnet wird. Ferner ergibt sich ein Parallelismus zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den relativen Schwingungsamplituden. Aus der Differenz der Molekülabstände und der Durchschnittsamplitude läßt sich der absolute Moleküldurchmesser für alle oben aufgezählten Stoffe zwischen den Grenzen 10^{-7} und 10^{-8} cm einschließen. Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben. (Z. f.

Elektrochemie 11. 742—44. 27/10. [2/6.*] Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellschaft f. angewandte physik. Chemie. Karlsruhe. Göttingen.) SACKUR.

Percival Lewis, *Die Geschwindigkeit von Ionen in den Gasen farbiger Flammen*. In einer farblosen Bunsenflamme fand MC CLELLAND folgende spezifische Ionen-geschwindigkeiten (cm pro sec) bei 230° 0,53, bei 160° 0,48, bei 105° 0,09; Vf. findet bei 150° 0,32. Die von farbigen Flammen ausgesandten Ionen bewegen sich weit langsamer. Ihre Geschwindigkeit ist von der Konzentration der eingespritzten Lsgg. abhängig. Für Ionen desselben Vorzeichens aus äquimolekularen Lsgg. aller Alkalimetalle ist sie angenähert die gleiche, für die Ionen der Ca-Gruppe ist sie etwa halb so groß. Die der negativen Ionen ist etwas kleiner als die der positiven. Die spezifische Ionengeschwindigkeit variiert im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzel der Konzentration. Die Ionisierung ist in der gefärbten Flamme ca. 20 mal größer als in der farblosen, aber die Geschwindigkeit der Ionen einer gesättigten NaCl-Lsg. nur etwa $\frac{1}{50}$ derjenigen der Ionen einer farblosen Flamme, so daß die verringerte Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskops durch die Gase einer gefärbten Flamme erklärt ist. Mit sinkender Temperatur nehmen die Geschwindigkeiten u. der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten positiver und negativer Ionen sehr rasch ab. (Physikalische Ztschr. 6. 726—28. 26/10. [8/9.] Berkeley.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Wien, *Über Elektronen*. Übersichtliche Zusammenstellung der diesbezüglichen Erfahrungen und Hypothesen. (Naturw. Rundsch. 20. 545—49. 26/10. 557 bis 561. 2/11. [25/9.*] Vortrag auf der Naturforschervers. zu Meran; Physikalische Ztschr. 6. 806—7.) SACKUR.

Ed. Sarasin, *Über die Radioaktivität der Luft, welche atmenden Brunnen entströmt*. Radioaktive Emanation findet sich schwächer oder stärker in allen Kapillaren des Erdbodens. Die „atmenden“ Brunnen stehen mit unterirdischen, lufthaltigen und luftdurchlässigen Kiesbetten in Verb. u. lassen aus der Erdtiefe Luft austreten, wenn der Barometerstand sinkt, wobei infolge der großen kapillaren Widerstände das „Atmen“ erheblich nachhinkt. Die ausströmende Luft müßte nun nach unseren Anschauungen stark radio-aktiv sein, was Vf. an einem Brunnen in Meyrin bei Genf auch nachweisen kann. Die Brunnenluft ist, wenn der Brunnen stark bläst, 10 mal so aktiv als die Luft der Umgebung. Das Verhältnis ist von der Intensität des Atmens stark abhängig. (Physikalische Ztschr. 6. 708—9. 26/10. [13/9.] Genf.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Wiedemann und A. Wehnelt, *Bequeme Methode zur Untersuchung der Metaldampfspektren von Entladungsröhren*. Benutzt man in Entladungsröhren glühende mit CaO, SrO u. BaO überzogene Pt-Bleche von einigen qcm Oberfläche, so kann man mit 110—220 Volt Ströme von mehreren Amp. hindurchschicken, bei denen selbst Pt- oder Fe-Anoden schmelzen u. verdampfen. Die Dämpfe leuchten unter dem Einfluß des Stromes hell und geben weit ins Ultraviolett reichende Spektren. Vielleicht gehören die Linien der in den verschiedenen Teilen der Entladung auftretenden Spektren verschiedenen Serien an. (Physikalische Ztschr. 6. 690. 26/10. [Juli.] Erlangen.) W. A. ROTH-Berlin.

Julius Thomsen, *Thermochemische Studien: Herrn Daniel Lagerlöfs „Antwort“*. LAGERLÖFS Duplik (cf. S. 596) gegen THOMSENS Replik (J. f. pr. Chem. [2] 71. 164; C. 1905. I. 986) enthält Fehler. Vf. schließt die Polemik mit LAGERLÖF mit einer scharfen Abfertigung. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 341—42. 6/10. [Sept.] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Berlin.

Philip Wilfred Robertson, *Studien über vergleichende Kryoskopie*. III. Teil. *Die Ester in Phenollösung*. (Vgl. J. Chem. Soc. London 83. 1425; 85. 1617; C. 1904. I 81. 506; 1905. I. 422.) Im allgemeinen nehmen die molekularen Depressionen mit der Konzentration der Lsg. ab, doch ist in einigen Fällen auch das Gegenteil beobachtet worden; so wächst die Depression bei wss. Zuckerlsgg. schnell bei steigender Konzentration. Vf. findet, daß dies auch bei Estern in Phenollsg. der Fall ist, und daß die Ester einbasischer SS. außerdem zuerst eine anfängliche Association zeigen, d. h. daß die molekulare Depression bis zu einem Minimum abnimmt u. dann mit weiter steigender Konzentration wieder ansteigt. Bei vielen Estern erreicht die Association einen stark negativen Wert. Die Unters. verschiedener Phenole als Lösungsmittel zeigt, daß ein inniger Zusammenhang besteht zwischen der Association des Lösungsmittels und dem Werte der anfänglichen Depression.

Die Resultate zeigen, daß Phenol nicht dem VAN'T HOFF'schen Gesetz der Lsg. folgt. Die Association der Methylester und der Alkylformiate ist größer als diejenige ihrer Isomeren und nächstfolgenden Homologen. Ester von hohem Mol.-Gew. zeigen eine starke anfängliche Association, die für Verbb. mit der gleichen Anzahl von Atomen in der KW-stoffkette fast identisch ist. Die irregulären molekularen Depressionen und der negative Betrag der Association erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß Phenol eine starke Tendenz zur B. molekularer Komplexe besitzt. Diese Unregelmäßigkeiten verschwinden bei Thymol, Guajakol u. o-Nitrophenol, die nicht so stark associiert sind wie Phenol. (Proceedings Chem. Soc. 21. 231; J. Chem. Soc. London 87. 1574—84. Oktober. Wellington. New-Zealand. Victoria-Univ. College.)
POSNER.

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 481—84. 1/11. München.)
WOY.

George Senter, *Die Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds vom Standpunkte der Diffusion. Berichtigung*. Vf. berichtigt seine frühere Angabe (cf. S. 1010), daß die NERNST'sche Diffusionstheorie nach NERNST'S Ansicht auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 durch kolloidales Pt etc. anwendbar ist, dahin, daß NERNST selbst es für unsicher hält, ob der Katalysator während des Reaktionsverlaufes konstante Beschaffenheit behält und die Substanzen an der Grenzfläche mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit zur Rk. bringt, was bei der Anwendung der NERNST'schen Theorie Bedingung ist. (Z. f. physik. Ch. 53. 604. 7/9.)
W. A. ROTH-Berlin.

Philippe-A. Guye, *Neue Untersuchungen über das Atomgewicht des Stickstoffs*. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 351—86. 15/10. — C. 1905. II. 742.)
SACKUR.

Johannes Brode, *Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme*. Der Ausgleich hochgespannter Elektrizität in Luft mit einer Stromstärke von etwa 0,1 Amp. erfolgt in Gestalt einer Flamme, die deutlich in 3 Zonen zerfällt. Das Aussehen der Flamme ist von der Natur der Elektroden unabhängig. Im abgeschlossenen Raum stellt sich ein Gleichgewicht zwischen N, O und NO ein, andererseits zerfällt reines NO bis zu diesem Gleichgewicht. Dieser Zustand ist ein stationärer, indem in dem einen Teil der Flamme das zers. wird, was sich in dem anderen gebildet hat. Es gelang, nachzuweisen, daß der Stromausgleich nur in der Zone I stattfindet, was schon MUTHMANN und HOFER vermutet hatten. Daher herrscht in ihr auch die höchste Temperatur. Ihre Messung ist nicht

möglich, weil die Strahlungsgesetze der Gase nicht bekannt sind. Doch läßt sie sich berechnen durch die Analyse der Gase, die aus ihr herausgesaugt werden, da ja die Gleichgewichtskonzentrationen des N und O nach den NERNSTschen Best. für beliebige Temperaturen bekannt sind. Aus der Konzentration von 8 Vol.-% NO ergibt sich auf diesem Wege die Temperatur 3700°. Die Rk. in Zone III liefs sich durch Einbringung einer Wasserkühlung bestimmen. Hierdurch stieg nämlich die Ausbeute an NO, folglich muß in Zone III ein Zerfall des in Zone I gebildeten NO stattfinden. In Zone II geht wahrscheinlich ein Zerfall des in I gebildeten Ozons vor sich. Denn diese Flamme fehlt in einer Atmosphäre von reinem N und H, tritt dagegen in O auf. Gleichzeitig kann in reinem O die B. von Ozon nachgewiesen werden. Verss. mit einem eingeführten und von innen gekühlten Quarzröhren zeigten, daß die B. des Ozons auf der Wrkg. der hohen Temperatur und nicht auf der von ultraviolettem Licht beruht. Die praktischen Resultate dieser Unters. bestehen also darin, daß bei der Erzeugung von NO durch elektrische Entladungen die Erscheinung einer Flamme vermieden werden muß, weil in den kälteren Teilen derselben Zers. des in dem heißeren gebildeten NO stattfindet. Die Technik bedient sich dieses Kunstgriffes sowohl in der Fabrik am Niagara-fall, wie in Norwegen (RIKELAND u. EYDE). (Z. f. Elektrochemie 11. 752—54. 27/10. [2/6.*] Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Karlsruhe. Berlin.) SACKUR.

K. Olszewski, *Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 407—11. — C. 1905. II. 1221.) BLOCH.

K. Olszewski, *Beitrag zur Frage der Bestimmung des kritischen Punktes von Wasserstoff.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 399—406. — C. 1905. II. 1222.) BLOCH.

William D. Brown, *Kaliumpercarbonat.* Nach der Methode von CONSTAM u. v. HANSEN (Z. f. Elektrochemie 3. 445; C. 97. I. 1141) hat Vf. *Kaliumpercarbonat* aus reinem Kaliumcarbonat dargestellt. Das bei mehreren Verss. erhaltene Prod. enthielt nur 30—40%, u. nicht, wie die genannten Autoren angeben, 80—95% Percarbonat. Der Percarbonatgehalt wurde durch Titration mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. ermittelt. Der Reaktionsverlauf bei Einw. von KMnO_4 entspricht der Gleichung: $5\text{K}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 + 5\text{O}_2$. In seinen oxydierenden Eigenschaften gleicht das Kaliumpercarbonat im allgemeinen dem Natriumsuperoxyd, doch ist gewöhnlich Na_2O_2 dem Percarbonat vorzuziehen. Es konnte keine Oxydationsrk. gefunden werden, die nicht auch durch Na_2O_2 bewirkt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1222—24. Okt. Pittsburg, Pa.)

ALEXANDER.

Paul Lebeau, *Untersuchungen über die Dissociation der Alkalicarbonate.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 93; 1904. I. 350.) Nachzutragen ist folgendes. Nach v. WITTORF (Z. f. anorg. Chem. 39. 187; C. 1904. I. 1242), dissociieren nur das Li-, Na- und K-Carbonat zwischen 800 u. 900°, während das Rb- und Cs-Carbonat sich bei dieser Temperatur lediglich verflüchtigen; die in den beiden letzteren Fällen vom Vf. gefundene CO_2 ist durch Einw. des Carbonatdampfes auf die kieselsäurehaltige Glasur der Röhre entstanden. Vf. hat diese Angaben nachgeprüft und festgestellt, daß von den 5 Alkalicarbonaten nur das Cäsiumcarbonat merklich flüchtig ist, und daß die Dissociation des Cäsiumcarbonats unabhängig von irgend welcher Einw. des Carbonats auf eine kieselsäurehaltige Materie vor sich geht. — Beim Umkristallisieren des *Cäsiumcarbonats* aus sd. konz. A. beobachtete Vf. die B. eines kristallinischen Hydrats $3\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 422—32. Nov.) DÜSTERBEHN.

P. V. Bevan, *Bemerkung über einige physikalische Eigenschaften von Natriumdampf*. Nach einer Beobachtung von R. W. WOOD (Philos. Mag. 3. (1902); 8. (1904) 296; C. 1904. II. 939) bildet Na beim Verdampfen auffallenderweise eine scharf begrenzte Wolke, woraus WOOD auf eine hohe Kohäsion des Na auch in Dampfform schließt. Vf. findet, daß im Vakuum die Wolkenbildung nicht erfolgt, sondern daß das Na beim Erhitzen unmittelbar wie jeder andere Dampf übergeht, u. daß auch in einer H_2 -Atmosphäre die scharf begrenzte Wolke nicht beobachtet werden kann, wenn der H_2 trocken und kein NaOH anwesend ist. Außerdem hat Vf. noch festgestellt, daß Na schon 2° über seinem F. bemerkbar verdampft. (Proc. Cambridge Philos. 13. 129—31. 25/10. [1/5.*] Trinity College.) LEIMBACH.

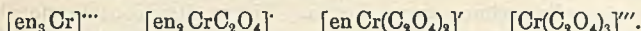
R. W. Wood, *Fluoreszenz von Natriumdampf und die Resonanzstrahlung von Elektronen*. In den modernen Absorptionstheorien wird häufig Gebrauch gemacht von der Annahme der Wiederaussendung strahlender Energie durch ein Elektron, das mit den auffallenden Wellenlängen konform schwingt. Wie aber die Erscheinungen der Fluoreszenz und Photolumineszenz zeigen, sind die ausgesendeten Strahlen gewöhnlich zusammengesetzter Natur. Vf. hat nun ein lange gesuchtes Phänomen gefunden, nämlich die Emission eines hellen, gelben Lichtes durch nichtleuchtenden Na-Dampf, wenn dieser selbst durch ein sehr starkes Na-Licht beleuchtet wird, und ferner die Emission verschiedener Lichtsorten, wenn der Na-Dampf inhomogenes weißes Licht teilweise absorbiert. Diese Erscheinung könnte zweckmäßig als „Resonanzstrahlung“ bezeichnet werden; sie ist von der Fluoreszenz völlig verschieden. Bei der Bestrahlung durch angenähert einfaches Licht wird ein Spektrum, bestehend aus einer Reihe verschieden starker Linien, emittiert. Bei einer geringen Veränderung der Wellenlänge des erregenden Lichtes verschwindet diese Linienreihe, und es tritt eine andere auf. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung können im Referat nicht wiedergegeben werden, ebensowenig die Wellenlängen der emittierten Linienspektren, welche durch Photogramme erläutert werden. Es ergibt sich, daß die Na-Molekel sehr komplexer Natur sein muß; sie besteht vermutlich aus Gruppen von Elektronen. Wird ein solches erregt, so kommt die ganze Gruppe in Schwingungen, ohne daß jedoch die anderen Gruppen gestört werden. (Philos. Mag. [6] 10. 513—25. Oktober. [Juni.] Baltimore.) SACKUR.

A. Mailhe, *Die Persäuren und ihre Salze*. Vf. schildert die Entw. und den heutigen Stand der Chemie der mit H_2O_2 erhältlichen Persäuren des S, B, C, Ti, Ce, Th und Zr, V, Nb, Cr, Mo, W und U und der organ. Persäuren. Er zieht wegen der SS. H_2MoO_6 , H_2WO_6 und H_2UO_6 für die *Überchromsäure* die Formel MOISSANS ($HO-O-CrO_3H$) gegenüber der WIEDES ($HCrO_5$ oder $H_2Cr_2O_{10}$) vor und wirft die Frage auf, ob die neuerdings von HOFMANN u. HIENDELMAYER (auch von RIESENFELD, d. Ref.) erreichte Darst. noch höherer Cr-O-Verbb. sich, wenigstens bei den dem Cr verwandten Elementen, Mo, W u. U, verallgemeinern läßt. Jedenfalls läßt sich das Höchstmäß von Beständigkeit der verschiedenen Sauerstoffsäuren nicht voraussehen, da immer noch mehr O-Atome im Mol. angehäuft werden. Die Persäuren dürften von großem Vorteil da sein, wo man eine bestimmte Menge H_2O_2 anwenden will. (Chem.-Ztg. 29. 1105—7. 18/10. Toulouse.) BLOCH.

P. Pfeiffer u. A. Trieschmann, *Konfiguration stereoisomerer Chromsalze*. In früheren Arbeiten hat PFEIFFER gemeinsam mit seinen Schülern zwei Reihen stereoisomerer Chromate beschrieben und ihre Beziehungen zueinander und zu Oxalatverb. zum Teil festgestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4255—90; C. 1905. I. 17—18). Bei Einw. von K-Oxalat auf violettes Diäthylendiamindichlorochromchlorid waren rote Kristalle von der Formel $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3en$ ($en = \text{Äthylendiamin}$) ent-

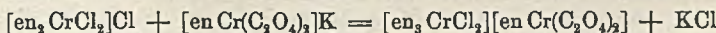
standen, bei Einw. auf grünes Salz dagegen eine violette Verb. der Formel $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3 \text{ en}$. Die Erforschung der Konstitution gab folgende Resultate.

Konstitution u. Synthese des Salzes $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{ en}$. Auf Grund der Koordinationslehre erhält man folgende Übergangsreihe:



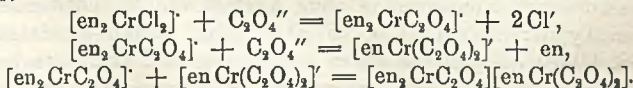
Vereinigt man nun entgegengesetzt geladene Ionen dieser Reihe zu einem komplexen Salz-molekül, so erhält man 4 Konstitutionsformeln für $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{ en}$, z. B. $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ oder $[\text{en}_2\text{CrC}_2\text{O}_4][\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Ferner wären noch wegen des möglicherweise doppelt so großen Mol.-Gew. möglich $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{en}_2\text{CrC}_2\text{O}_4][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Verreibt man nun das rote Salz mit konz. HBr, so entsteht $[\text{en}_2\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Br}$, Oxalatodiäthylendiaminchrombromid, identisch mit einem von WERNER u. SCHWARZ beschriebenen Salz. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache bleiben nur noch die Formeln $[\text{en}_2\text{CrC}_2\text{O}_4][\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ u. $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, welche durch den negativen Rest unterschieden sind. Behandelt man nun das Salz mit einer konz. Lsg. von KJ, so erhält man das swl. Oxalatodiäthylendiaminchromjodid und aus dem Filtrat violettstichig rote Kristalle von dioxalatoäthylendiaminchromsaurem K, $[\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$, so daß also die Konstitution zu Gunsten der ersteren Formel entschieden ist. Dem Abbau schloß Vf. die Synthese an und erhielt aus $[\text{en}_2\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Br}$ und $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}$ einen swl. kristallinischen roten Körper, der mit der aus dem violetten Dichlorosalz erhaltenen Verb. identisch ist u. als *dioxalatoäthylendiaminchromsaures Oxalatodiäthylendiaminchrom* bezeichnet werden muß. Nun wurde noch versucht, das voraussichtlich isomere Salz $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ aus Triäthylendiaminchromchlorid u. salzsaurem Chromkalium, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, darzustellen. Hierbei entstand ein Salz der empirischen Zus. $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{ en}$. Beim Abbau mit konz. KJ-Lsg. erhält man hieraus die Verbb. $[\text{en}_3\text{Cr}]\text{J}_3$ und $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, so daß die Konstitutionsformel $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ bewiesen ist.

Das Salz $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{ en}$ besitzt eine analoge Konstitution wie das rote Salz, nämlich $[\text{en}_2\text{CrCl}_2][\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Verreibt man es nämlich mit konz. HNO_3 , so bildet sich das grüne kristallische Dichloronitrat $[\text{en}_2\text{CrCl}_2]\text{NO}_3$, so daß also das positive Radikal $[\text{en}_2\text{CrCl}_2]$ der grünen Dichlorosalzreihe nachgewiesen ist. Zieht man von der Bruttoformel ab, so bleibt das einwertige negative Radikal $[\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Dementsprechend läßt es sich auch nach der Gleichung:

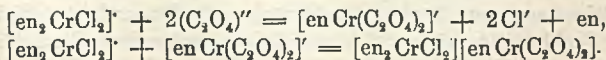


synthetisch darstellen. Vf. hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß sterisch analoge Verbb. des Cr und Co sich in der Farbe auffallend gleichen. Das konnte jetzt wieder durch Synthese des Salzes $[\text{en}_2\text{CoCl}_2][\text{enCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ bestätigt werden, welches, wie das komplexe Cr-Praseosalz, violett gefärbt ist.

Anwendung der erhaltenen Resultate auf das Konfigurationsbestimmungsproblem. Gestützt auf die erhaltenen Resultate nehmen die Vff. nun folgende Vorgänge, welche bei der Rk. von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit violetterm Dichlorosalz eintreten, an:



Dagegen muß man für die Rk. mit dem grünen Salz folgende Umsetzungen als zutreffend ansehen:



Es bildet sich also bei beiden Salzen aus dem Dichlororadikal durch Eintritt

zwei C_2O_4 das negative Dioxalatoradikal $[enCr(C_2O_4)_2]$, aber nur beim violetten Salz das positive Monoxalatoradikal $[en_2CrC_2O_4]$. Diese Tatsachen sind im vollen Einklange mit den aus der Einw. von HCl auf Oxalatosalz erschlossenen Konfigurationsformeln der violetten und grünen Salze. Es sind danach die violetten Dichlorosalze cis-, die grünen trans-Verbb. Die in der Koordinationslehre zutage tretenden Beziehungen zwischen komplexen positiven u. negativen Radikalen haben durch diese Unters. eine gute Stütze gefunden, indem in dem einwertigen positiven Radikal $[en_2CrX_2]$ direkt ein en durch C_2O_4 entsprechend der Theorie ersetzt wurde. Ferner wurde auch experimentell durch Einw. von K-Oxalat auf $[en_2Cr]Cl_3$ die B. von $[en_2Cr][Cr(C_2O_4)_3]$ und von isomerem $[en_2CrC_2O_4][enCr(C_2O_4)_2]$ festgestellt, wodurch der Abbau des $[en_2Cr]$ -Ions zu $[en_2CrC_2O_4]$, $[enCr(C_2O_4)_2]$, $[Cr(C_2O_4)_3]$ durchgeführt ist. Die ausführliche experimentelle Bearbeitung wird hier nicht wieder gegeben. Vgl. dazu das Original. (LIEBIGS Ann. 342. 283—305. 25/10. [2/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

G. Malfitano, *Über die Zusammensetzung des kolloidalen Ferrihydrochlorids als Funktion des Chlorwasserstoffgehalts der Lösung.* Aus einer Lsg. von 0,5 g HCl mit 100 g sublimiertem Ferrichlorid erhält man ein Kolloid von der Zusammensetzung $H \cdot n(Fe_2[OH]_6) \cdot Cl$, das beim Filtrieren durch Kolloidum zurückbleibt. Beim Auswaschen mit reinem W. entfernt man einen Teil des nicht zersetzten Eisenchlorids und den größten Teil des HCl. Geht man von anderen Gewichtsverhältnissen aus, so erhält man Kolloide anderer Zusammensetzung. Nach dem Centrifugieren differieren die oberen Schichten der Kolloidlsg. von den unteren. Z. B. wurde oben ein Kolloid von der Zus. $4185 H \cdot 2,8 [Fe_2(OH)_6]Cl + 281 HCl$ und unten $4275 H \cdot 3,5 [Fe_2(OH)_6]Cl + 281 HCl$ erhalten. Möglicherweise liegen Gemenge der Verbb. $H \cdot 2(Fe_2O_6H_6)Cl$, $H \cdot 3(Fe_2O_6H_6)Cl$ und $H \cdot 4(Fe_2O_6H_6)Cl$ vor. Durch Auswaschen des Kolloids mit Leitfähigkeitswasser erhält man stets eine Lsg. von HCl, die bei Wiederholung immer verdünnter wird. Nach 12 maligem Waschen enthielt das Waschwasser weniger als 0,1 mg HCl in 100 g W. Die an das Waschwasser abgegebene Menge HCl wächst mit der Temperatur und der Menge des angewandten W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 660—62. [23/10.*]) SACKUR.

P. Nicolardot, *Untersuchungen über das Eisensesquioxyd.* Über den Inhalt der vorliegenden, umfangreichen Abhandlung ist bereits kurz aus C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. 1905. I. 721 und 1218 referiert worden. Hinzugefügt sei noch folgende Übersicht. — Vf. wies nach, daß das Ferrihydrat in wenigstens 6 Formen auftreten kann, die sich durch ihren Wassergehalt u. eine gewisse Anzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Diese verschiedenen Formen leiten sich entweder vom n. Sesquioxyd oder von seinen beiden Anhydriden in zweierlei Weise ab. Die einen sind durch Kondensation unter Austritt von W. entstandene Polymere und entsprechen einer der folgenden Typen: $[Fe(OH)_6]_m - nH_2O$, $[Fe_2(OH)_4]_m - nH_2O$, $[Fe_2O_2(OH)_2]_m - nH_2O$. Die anderen sind durch Kondensation ohne Austritt von W. entstandene Polymere von folgendem Typus: $[Fe_2O(OH)_4]_p$, $[Fe_2O_2(OH)_2]_p$. Durch Vereinigung mit verschiedenen SS. bilden die ersteren unter Austritt von W. komplexe braune, gelbe und rote Verbb.; in den anderen ersetzt ein einwertiger Säurerest einfach eine Hydroxylgruppe. Das Verhältnis von Fe_2O_3 zur einwertigen S. ist in den Anfangsgliedern aller dieser Verbb. gleich 1; dieses erste Glied und ein anderes sehr säurearmes sind allein bestimmte Verbb. Die Zwischenglieder, welche lediglich Gemische dieser beiden Verbb. sind, bilden sich sehr leicht unter dem Einfluss verschiedener Faktoren selbst innerhalb der Ferrilsgg. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 334—93. Nov.) DÜSTERBEHN.

Thaddäus Godlewski, *Einige radioaktiven Eigenschaften des Uraniums.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 289—304. — C. 1905. II. 387.) BLOCH.

John Landin, *Das Radium in Schweden.* In der Kolmasche (vgl. NORDENSKJÖLD, S. 701) wies Vf. Radium nach, indem er daraus reines Bariumsulfat darstellte und dies mit der photographischen Platte prüfte. Der gleiche Nachweis gelang mit dem ungebrannten Alaunschiefer von Billinge, in welchem sich ebenso wie im Kolm auch Uran vorfand. Die Radiummenge ist für eine technische Verwertung zu gering. Die photographische Platte wurde auch durch Hjelmitkristalle geschwärzt. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 487—88.) ETZOLD.

F. Himstedt u. G. Meyer, *Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen.* (Vorläufige Mitteil.). Sir WILLIAM HUGGINS und Lady HUGGINS hatten (Proc. Royal Soc. London 72. 409; C. 1904. I. 12) gefunden, daß das Spektrum des Eigenlichtes von RaBr_2 nur N-Banden aufweist, und zwar nur in dem Bereich des untersuchten Kristalles. Die Vff. kleben 3 RaBr_2 -Kristalle voneinander getrennt vor das Spaltrohr eines Quarzspektographen, der in einem licht- und luftdichten Kasten steht. Der Kasten wird mit trockener Luft oder CO_2 gefüllt; in einem dritten Vers. befinden sich die Kristalle in einer kleinen H_2 -Atmosphäre. Nach einer 7—10 Tage dauernden Exposition finden sich zwischen 460 und $337\mu\mu$ dreimal die kontinuierlichen Spektren des von den 3 Kristallen ausgesandten Fluoreszenzlichtes. Bis $380\mu\mu$ ist die Schwärzung der Platte am stärksten; dort sind in Luft Verstärkungen durch die Stickstoffbanden schwach. In dem weniger stark geschwärzten Teil unterhalb von $380\mu\mu$ sind in Luft die Stickstoffbanden sicher identifizierbar und gehen durch das abgeblendete Gebiet zwischen den RaBr_2 -Kristallen deutlich hindurch. Jenseits von $337\mu\mu$ geht die (freistehende) N-Linie $315,9\mu\mu$ mit gleicher Schwärzung von oben bis unten durch die ganze Aufnahme hindurch! Der Stickstoff in der Umgebung der Kristalle wird also zum Leuchten gebracht. Spuren von Feuchtigkeit schwächen das Leuchten sehr stark. In CO_2 u. H_2 gehen die drei kontinuierlichen Spektren bis $310\mu\mu$ ohne Spuren von Banden oder Linien in den Zwischenräumen. In CO_2 ist das Leuchten der Kristalle am stärksten, was auch mit bloßem Auge zu beobachten ist. Die Ergebnisse stehen also mit denen von HUGGINS in Widerspruch, sind aber denen von WALTER (cf. S. 428) entsprechend, der mit Radiotellur arbeitete. Die Wellenlängen des N-Lichtes sind in beiden Fällen (RaBr_2 und Radiotellur) dieselben. (Physikalische Ztschr. 6. 688—89. 26/10. [22/8]. Phys. und phys.-chem. Institut. Universität. Freiburg i/Br.)

W. A. ROTH-Berlin.

Walter Makower, *Die Übertragung der induzierten Aktivität des Radiums zur Kathode.* RUTHERFORD hat festgestellt (Philos. Mag. 49. 161; C. 1900. I. 706), daß die an der Kathode niedergeschlagene Menge der induzierten Thoriumaktivität unabhängig ist von dem herrschenden Gasdruck, wenn dieser einen gewissen Wert überschreitet. Unterhalb desselben nimmt die Menge der induzierten Aktivität erst langsam, dann rascher mit dem Gasdruck ab. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die induzierte Aktivität im Augenblicke ihres Entstehens ungeladen ist und ihre positive Ladung erst durch einen sekundären Vorgang erhält. Zur Aufklärung dieses Vorganges stellte Vf. Verss. mit einer konstanten Menge von *Ra-Emanation* an. Es ergab sich, daß bei niederen Drucken die niedergeschlagene Menge der induzierten Aktivität nicht nur vom Druck, sondern auch von der Entfernung der Elektroden voneinander abhängt, dagegen nicht von der Spannung. Das Meßgefäß bestand aus einem Metallzylinder mit isoliert eingeführtem Stab, der mit dem negativen Pol einer Batterie von 30 Akkumulatoren verbunden war, während die Wand positiv aufgeladen wurde. In den Zylinder konnte eine abge-

messene Menge Ra-Emanation eingeführt werden. Nach der Füllung bei bestimmtem Druck wurde der als Kathode dienende Stab in ein zweites Gefäß gebracht, in dem seine Aktivität in bekannter Weise mit dem Elektrometer gemessen wurde. Im stark luftverdünntem Raum geht die induzierte Aktivität nicht vollständig an die Kathode, sondern verteilt sich zwischen dieser und der Anode. Je kleiner das Gefäß ist, bei um so höheren Drucken tritt diese Verteilung ein. Für die positive Ladung der induzierten Aktivität gibt es nach RUTHERFORD zwei Erklärungsmöglichkeiten: 1. dieselbe kondensiert sich an den positiven Gasionen, oder 2. sie läßt sich durch Ausstofung negativer Teilchen positiv auf. RUTHERFORD entscheidet sich für 2., weil der Betrag der zur Kathode geführten Aktivität durch eine Vermehrung der Ionisation nicht verändert wird. Seine Versuche waren bei Atmosphärendruck ausgeführt; Vf. wiederholt sie bei vermindertem Druck und durch Erzeugung von Gasionen im Innern des Gefäßes selbst, ebenfalls ohne einen Effekt zu erhalten. Folglich muß die Annahme 1. ausgeschaltet werden. Möglicherweise wird die Aussendung der negativen Teilchen verursacht durch den Zusammenstoß von Gasmolekeln mit den Emanationsatomen, welche ein α -Partikel ausgestoßen haben. (Philos. Mag. [6] 10. 526—32. Oktober. Manchester. Univ.) SACKUR.

W. H. Jackson, *Bemerkung zur Abhandlung von Makower über die Übertragung der induzierten Aktivität des Radiums zur Kathode* (cf. vorst. Ref.) Vf. zeigt durch eine mathematische Überlegung, daß die Abweichungen der Beobachtungen MAKOWERS von den nach seiner Theorie zu berechnenden Werten geringer sind als die Beobachtungsfehler. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit dieser Theorie vermehrt. (Philos. Mag. [6] 10. 532—37. Oktober. Manchester. Univ.) SACKUR.

A. Stanley Mackenzie, *Ablenkung der α -Strahlen von Radium und Polonium.*

Der Zweck der Unters. ist eine genaue Messung der Größen v u. $\frac{e}{m}$ für α -Strahlen u. ihrer eventuelle Änderung in einem guten Vakuum. Die α -Strahlen treten durch ein Fenster von 0,0006 cm dickem Glimmer in den evakuierbaren Kasten, an dessen entgegengesetztem Ende sich die photographische Platte befand. Auf diesem Wege passieren sie 2 $\frac{1}{4}$ mm breite Schlitze. Bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes wurde in 2—3 Stdn. ein Bild erhalten. Während der Ablenkung durch den Magneten mußte die Expositionszeit um das Mehrfache vermehrt werden, weil einerseits die vom Ra ausgehenden β - und γ -Strahlen beseitigt und andererseits das Strahlenbündel der α -Teilchen zerstreut wird. Jedes Bündel wird zu einem Spektrum verbreitert; aus dem mittleren Abstand desselben von dem Bilde des nicht abgelenkten Strahles wurde der Wert $\frac{mv}{e} = 3,0 \cdot 10^5$ im elektromagnetischen Maße gefunden. Dieser Wert ist unabhängig davon, ob die Strahlen während ihres ganzen Weges oder nur teilweise der Wrkg. des magnetischen Feldes ausgesetzt werden; daher bleibt die Ladung auf dem ganzen Wege unverändert. Aus den Enden des Spektrums berechnen sich die Werte $3,7 \cdot 10^5$ u. $2,5 \cdot 10^6$. Berechnet man den Geschwindigkeitsverlust durch das Glimmerblättchen zu 6% (nach RUTHERFORD, S. 447), so erhält man an der Oberfläche des Ra für die schnellsten α -Strahlen, die dem Radium C entstammen, den Wert $3,92 \cdot 10^5$, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von RUTHERFORD gefundenen Wert $3,98 \cdot 10^5$. Ebenso stimmt der beobachtete Minimalwert von $2,65 \cdot 10^5$ gut mit dem Wert $2,55 \cdot 10^5$, unter dem nach RUTHERFORD keine Einw. auf die photographische Platte mehr stattfindet. Durch die elektrostatische Ablenkung wurde in einem ähnlichen App. für $\frac{mv^2}{e}$ der Mittel-

wert $4,11 \cdot 10^{14}$, und daher $\frac{e}{m} = 4,6 \cdot 10^8$ elektromagnetische Einheiten gefunden; die mittlere Geschwindigkeit beträgt $1,37 \cdot 10^9$ cm in der Sekunde, die größte und kleinste an der Oberfläche des Ra entsprechend $1,79 \cdot 10^9$ und $1,18 \cdot 10^9$. RUTHERFORD hatte $2,5 \cdot 10^9$ und DES COUDRES $1,65 \cdot 10^9$ gefunden.

Für ein Wasserstoffion ist $\frac{e}{m} = 10^4$; also ist die M. eines α -Teilchen etwa 2,2 mal so groß wie die eines Wasserstoffatoms. Daher kann es nicht allein aus He bestehen, möglicherweise aber aus He und H.

Zur Messung der entsprechenden Größe für *Polonium* wurde derselbe App. in verkleinertem Maßstabe verwendet. Hier zeigten die α -Strahlen keine Dispersion, so daß sie alle dieselbe Geschwindigkeit zu besitzen scheinen. Für $\frac{mv}{e}$ wurde $3,3 \cdot 10^5$ gefunden. Ist $\frac{m}{e}$ dasselbe wie für die Strahlen des Ra, so ist v größer als der Mittelwert für Ra, aber kleiner als für die schnellsten Strahlen des *Radiums C*. Die elektrostatische Ablenkung wird später veröffentlicht werden. (Philos. Mag. [6] 10. 538—48. Nov. [31/7.] Cavendish Lab. Cambridge.) SACKUR.

P. Vaillant, *Spezifische Wärme von Kupfersulfatlösungen*. In ein Gefäß, welches 1 l der zu untersuchenden Lsg. enthielt, tauchte ein elektrisch getriebener Rührer, ein BECKMANN'sches Thermometer u. eine Glühlampe, durch die ein genau gemessener Strom von etwa 0,2 Amp. und 120 Volt ging. Es wurde die Anzahl JOULE bestimmt, die das Kalorimeter um 1° erwärmten. Kontrollbest. des Wasserwertes ergaben eine Genauigkeit von 1 pro Mille. Die spez. Wärme von CuSO_4 -Lsgg. ergab sich zu:

g-Äquivalent im l	e	g-Äquivalent im l	e
0,7856	0,9325	2,0113	0,8478
1,3425	0,8393	2,3510	0,8288
1,6499	0,8709	2,7213	0,8094.

Aus der spez. Wärme der Lsg. und der Lösungswärme des Salzes kann die spez. Wärme des gelösten CuSO_4 berechnet werden; dann erhält man für diese einen negativen Wert. Existiert aber in der Lsg. das Hydrat $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, so wird für dieses Molekül eine positive Wärmetönung berechnet, und zwar steigt sie zuerst mit der Konzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann ab. Dies kann verschiedene Gründe haben, die einzeln erörtert werden. Nach dem KOPF'schen Gesetz berechnet sich die spez. Wärme der $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu 0,2832; dieser Wert ist nur wenig niedriger als der oben erwähnte Maximalwert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 658—60. [23/10.*]) SACKUR.

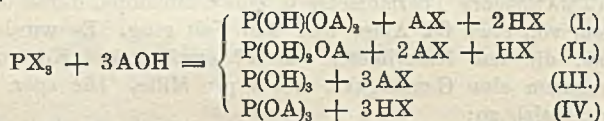
Organische Chemie.

John Norman Collie, *Synthesen mit Hilfe stiller elektrischer Entladung*. (Vgl. S. 611.) Vf. geht bei seinen Verss. von dem Gedanken aus, daß man, um die chemische Synthese in den Pflanzen zu verstehen, auch bei den Laboratoriumsverss. die Bedingungen, die dort vorhanden sind, möglichst innehalten muß, daß also pyrogene Synthesen nicht mit den biochemischen Vorgängen in Parallele gestellt werden können. Bei dem Studium dieser Vorgänge darf also die Energie nicht in Form von Hitze zugeführt werden. Die Energiezufuhr in Form stiller, elektrischer Entladung ist schon vielfach versucht worden. Im Anschluß an die

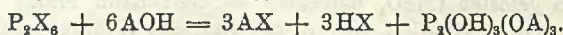
schon bekannten Reaktionen, daß CO_2 unter diesen Bedingungen in CO u. O zerfällt, und daß andererseits unter dem Einfluß des Lichtes CH_2 -Gruppen unter Umständen Wasserstoff abspalten, untersucht Vf. zunächst ein Gemisch von CO_2 und Äthylen. Der hierfür benutzte App. ist im Original genau beschrieben. Hierbei entstanden kleine Mengen von Aldehyden, ferner KW-stoffe und ein Harz, dessen Verbrennung auf eine Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ hindeutet. Auch Äthylen allein liefert Kondensationsprodd. von sehr verschiedenen Kpp. und ein Harz. Es konnten verschiedene KW-stoffe von C_6H_{12} bis $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ mit Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Die Hauptmenge scheint nach dem Kp. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ zu sein. (J. Chem. Soc. London 87. 1540—48. Oktober. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.) POSNER.

Henri Moissan, *Wirkung einer Spur Wasser auf die Zersetzung der Alkalihydrüre durch Kohlensäureanhydrid und Acetylen.* (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 323—33. Nov. — C. 1903. I. 960; II. 868.) DÜSTERBEHN.

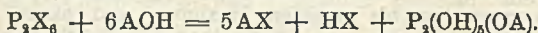
James Wallace Walker und Frederick Murray Godschall Johnson, *Die Reaktion zwischen Alkoholen und Phosphorhaloiden.* Die Vf. versuchen, durch quantitative Messung des gebildeten Alkylhaloids im Verhältnis zum angewandten Phosphorhaloid zu bestimmen, ob es eine allgemeine Gleichung gibt, die die Einw. irgend eines Phosphorhaloids auf irgend einen Alkohol darstellt, oder, wenn das nicht der Fall ist, ob nicht wenigstens die einzelnen Stadien immer durch eine der vier Gleichungen:



erklärt werden können. Es werden die Rkk. zwischen *Methyl-, Äthyl- u. n-Propylalkohol* mit Phosphorchlorid, -bromid u. -jodid untersucht. Von den 9 untersuchten Fällen wurde nur in 4 Fällen ein einfaches molekulares Verhältnis gefunden, nämlich bei Äthylchlorid, Methylbromid, n-Propylbromid und Äthyljodid. Für Äthylchlorid gilt die Gleichung I., für die anderen drei die Gleichung II. Die B. von Methylchlorid, Äthylbromid und n-Propylchlorid nähert sich der Gleichung:

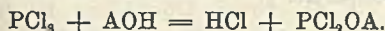


Die B. von Methyljodid der Gleichung:

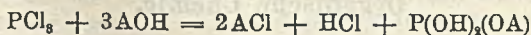


Die B. von Propyljodid liefs keine einfache Gleichung erkennen.

Wenn nur 1 Mol. eines Alkohols zu PCl_3 zugefügt wird, entsteht fast gar kein Alkylchlorid. Hier gilt also die Gleichung von MENSCHUTKIN:



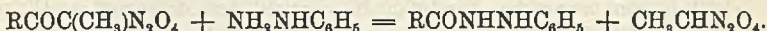
Die Gleichung von WURTZ und SCHIFF:



wurde für Äthylchlorid nicht bestätigt gefunden. Die Gleichung von MENSCHUTKIN gilt nicht für PBr_3 . Die besten Methoden zur Darst. der Alkylhaloide in größerer Menge sind diejenigen von CRISMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 649) und WALKER (J. Chem. Soc. London 61. 717). (Proceedings Chem. Soc. 21. 232; J. Chem. Soc. London 87. 1592—97. Oktober. MC GILL Univ. Chem. and Mining Building.) POSNER.

Giacomo Ponzio, *Laboratoriumsnotizen. Diisobutylketon (Valeron), $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$.*

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. aus Zinkisobutyl, $\text{Zn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, durch Isovalerylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$. K_{P741} . 164—166°, statt 181—182° wie SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 600) angegeben. Sein *Semicarbazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{NNH}\cdot\text{CONH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bildet aus PAe. weiße Plättchen, F. 115°. — *Isonitrosobenzylacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{COCH}_3$. Leichter und mit besserer Ausbeute als nach dem Verf. von CERESOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1876) bei mehrtägiger Einw. von 23,4 g Isoamylnitrit und 29,5 g Benzylacetone auf eine in Eis gekühlte Lsg. von 4,6 g Na in 92 g absol. A., Waschen mit Ä. und Sättigen mit CO_2 . Aus PAe. glänzende, lange Nadeln, F. 80—81°. — Einw. von Phenylhydrazin auf Acyldinitrokohlenwasserstoffe. Dieselbe verläuft nach dem Schema:



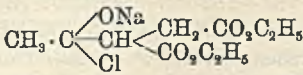
Isobutyrylphenylhydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONHNHC}_6\text{H}_5$. B. bei 10—12 tägigen Stehen von Isobutyryldinitroäthan in wasserfreier Essigsäure mit äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin. Aus W. farblose Plättchen, F. 140° (vgl. BÖLSING u. TAFEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1552). Das entsprechend dargestellte *Isovalerylphenylhydrazin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CON}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, aus wss. A. weiße Plättchen, schm. entsprechend den Angaben von AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2635), bei 112°. — *Erukasäure*. Dieselbe geht bei Behandlung mit HBr, ebenso wie bei Einw. von HNO_3 (vgl. HAUSKNECHT, LIEBIGS Ann. 143. 54), HNO_2 (vgl. REIMER und WILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 3321) oder schwefligen S. (vgl. SAYTZEFF, J. f. pr. Chem. 50. 78), teilweise in *Brassidinsäure* über. Eine Lsg. von 50 g reiner Erukasäure (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 34. II. 50; C. 1904. II. 693) in 200 g Eg. wurde zuletzt unter Eiskühlung mit HBr-Gas gesättigt. Die sich abscheidende Brassidinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, aus A. weiße Plättchen, F. 60° (Ausbeute 15% der Erukasäure), wurde noch durch ihr *Bromadditionsprod.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Br}_2$, F. 54°, identifiziert. Aus den Mutterlaugen wurde noch *Monobrombehensäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Br}$, aus A. weiße Prismen, F. 39—40°, l. in allen üblichen Solvenzien, abgeschieden. (Gaz. chim. ital. 35. II. 394—98. 2/11. [5/4.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

C. Ulpiani u. G. A. Rodano, *Elektrosynthese in der Gruppe der Cyanderivate*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 365—69. — C. 1905. I. 1140.) ROTH-Breslau.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei den Synthesen mit Natriummalonester und verwandten Verbindungen*. Vf. suchte die als Additionsvorgänge aufgefaßten Synthesen bei Einw. von Halogenalkylderivaten auf *Natracetessigester* und *Natriummalonester* und deren Alkylsubstitutionsderivate in stabilen Zwischenstufen festzubaluten, indem er geeignete Haloide auswählte und elektrolytisch nicht wirksame Lösungsmittel anwandte. So gelang es ihm, mit *Chloressigester* in äth. oder besser in benzolischer Lsg., bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen, neutrale Lsgg. zu erhalten, in denen Additionsprodd. aus dem Na-Salz des Esters mit Chloressigester enthalten sind, die mit zunehmendem C-Gehalt u. zunehmender Basizität des Na-Salzes an Stabilität gewinnen. Ihr Zerfall geht aber zu leicht vor sich, um Auskunft über die Stellung von Na und Cl zu erlangen. Die Verbb. aus alkylierten Malonestern zersetzen sich beim Erhitzen der Benzollsg. auf 120—140°, die Zers. ist bei 200° vollständig; mit W. tritt rasch und quantitativ, mit Alkoholen langsam, Zers. unter Abscheidung von NaCl ein, Essigester und Chlf. dissociieren nur sehr langsam, Benzol übt eine schützende Wrkg. aus; die vom Lösungsmittel befreiten Prodd. sind weniger beständig gegen Reagenzien, manche (z. B. das aus Na-Malonester und Natracetessigester) entstehen nur in Benzol, nicht in Ä.

Bei diesen Verbb. ist also merkwürdigerweise die positive Energie des Metalls

neutralisiert, ohne dafs NaCl präformiert wurde (vergl. nebenstehend). Man kann aus den Energie- und Affinitätsverhältnissen herleiten, dafs die B. von C-Derivaten bei solchen Vorgängen dem Entropiegesetz entspricht. Mit dem Eintritt des Na in das Acetessigestermolekül



ändern sich die Affinitätsverhältnisse des O und der C-Atome gegen die Alkylgruppe eines Alkylhaloids, und ändert sich auch die Verteilung der potentiellen Energie der Atome, indem diese mit Verschwinden des C=O an dem System ·C:C· und an dem Na auftritt. Die Einführung von O oder O-haltigen Radikalen an Stelle von H vermindert allgemein die stark ausgeprägte Verwandtschaft von C zu C im Verhältnis zum negativen Einflufs. Na neutralisiert die negative Wrkg. von R·CO und R₁ [R·CO·CH₂·R₁ + Na = R·C(ONa):CH·R₁ + H], dadurch erhält der C der CH-Gruppe grofse Verwandtschaft zum Alkyl, besonders in dem nun reichlich vorhandenen, energiepotentiellen Zustand. Andererseits wird die freie Energie des O in gebundene Energie und Wärme verwandelt und sein negativer Charakter u. damit seine Affinität zum Alkyl durch Na herabgesetzt. Auch führt bei Einw. von Alkylhaloiden auf Na-Malonester die Anlagerung des Methins an den ungesättigten C der CH-Gruppe eine vollständigere atomare Neutralisierung herbei als die Anlagerung an den O, also eine vollkommene gegenseitige Überführung der Gesamtenergie der Atome der C_nH_{2n+1}CH-Gruppe u. derjenigen der negativen Gruppen in gebundene Energie und Wärme.

Ebenso geht der Ersatz eines H-Atoms in NaOCH₃ und NaOC₂H₅ durch das negative CO₂C₂H₅ mit teilweiser Überführung der freien Energie des Metalles in gebundene Energie und Wärme vor sich, und der gleiche Vorgang findet mit dem daran gebundenen O statt. Wie zu erwarten, werden daher auch die Na-Derivate des Glykol- und Milchsäureesters von CH₃J und C₂H₅J schwieriger angegriffen als NaOCH₃ und NaOC₂H₅. Einen weiteren Verlust von freier Energie erleidet das Metall und der daran gebundene O des Na-Milchsäureesters durch Verwandlung der CH₃- in die CO₂C₂H₅-Gruppe; CH₃J u. C₂H₅J wirken dementsprechend leichter auf Natriummilchsäure als auf Na-Tartronsäureester ein. Auf den Na-Malonester wirkte CH₃J und C₂H₅J auch leichter ein, als auf Natriumpropylat, -äthylat und -methylat. Ungleich leichter aber als die Ätherbildung aus den Alkoholaten erfolgt die B. eines C-Derivats beim Natracetessigester durch Alkylhaloide. — Vom Gesichtspunkt der Energieverhältnisse und des Neutralisationsgesetzes aus ist daher die C-Synthese aus Alkylhaloiden und Verbb. wie Na-Malon- und Na-Acetessigester ein gesetzmässiger Vorgang.

Experimenteller Teil. *Additionsprod. aus Natriummalonsäureäthylester und Chloressigester*, C₁₁H₁₈O₈ClNa; zu seiner Darst. erhitzt man den in 6 Tln. Bzl. hergestellten Na-Malonester mit Chloressigester (0,2 g mehr als die berechnete Menge) auf dem Wasserbad, bis die Lsg. neutral oder fast neutral ist, bei vollkommener Reinheit und Trockenheit der Materialien. Gelbliche bis gelblichrote Fl., l. in aromatischen KW-stoffen u. Nitrobenzol, sehr unbeständig gegen Reagenzien; die benzolische Lsg. reagiert neutral auf Lakmus, beginnt bei 150° sich zu zersetzen u. wird durch Chlf. langsam, durch Alkohole, Acetylchlorid, Ä., Essigester, Acetonitril, organische SS. u. Jod rascher, durch W. u. trockene HCl sehr rasch zers. unter Abscheidung von NaCl. — *Additionsverb. aus Natriummethylmalonsäureäthylester und Chloressigester*, entsteht in Ä. oder Bzl. beim Stehenlassen oder Erwärmen bis zu neutraler Rk.; dickes Öl. — *Additionsverb. aus Natriumäthylmalonsäureäthylester und Chloressigester*, C₁₃H₂₂O₈ClNa, entsteht besser in Bzl., beim Erhitzen mit einem kleinen Überschufs von Chloressigester. Milchiges, gelbliches, fast gallertartiges Öl (aus Ä.), rotes Öl (aus Bzl.), die Lsg. in Ä. und in Bzl. ist gelb bis rot und zers. sich bei 100°; mit absolutem C₂H₅OH oder CH₃OH bildet sich ein

amorpher, bräunlich roter Nd., der allmählich in unreines NaCl übergeht; beständiger in Ä. u. Essigester. — *Additionsprod. aus Natriumpropylmalonsäureäthylester und Chloressigester*; entsteht in Ä. oder Bzl. beim Erhitzen bis zur Neutralität; dickes, rotes Öl. — *Additionsprod. aus Natriumacetessigsäureäthylester und Chloressigester*; dicke, orange, schwach milchige Fl., fast klar l. in Bzl., leichter zersetzlich als die Malonesterderivate. — *Additionsprod. aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Chloressigester*; fast rote, dicke Fl.

Außer auf die *Na-Verbb. des Methylalkohols, Äthylalkohols, Propylalkohols* liefs Vf. auch auf die des *Isopropylalkohols, Milchsäureesters, Glykolsäureesters, Tartronsäureesters, Malon- und Acetessigesters Alkylhalogene* einwirken. Bezüglich der Resultate mufs auf das Original verwiesen werden. Über den Grund der Leichtigkeit der Bildung von O- und C-Alkylderivaten sind schon im theoretischen Teil Schlüsse gezogen worden. Hervorgehoben sei noch, dafs Natriummalonsäurediäthylester wl. in Bzl.; Na-Milchsäureester ll. in Bzl. mit roter Farbe; *Natriumäthylmalonester* zll. in Bzl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3217—34. 21/10. [24/5.] TUFTS Coll. Mass.) BLOCH.

Vladimir Staněk, *Über das Cholinperjodid und die quantitative Fällung von Cholin durch Kaliumtrijodid*. GRIES u. HARROW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 717) haben zuerst ein Perjodid des Cholins beobachtet; nach Vf. erhält man verschiedene Verbb., je nachdem die Cholinlsg. oder Kaliumtrijodid im Überschufs vorhanden ist. — a) In eine gesättigte Lsg. von J in KJ (von 15%) tropft man eine Lsg. von reinem HCl-Cholin; es entsteht ein brauner, voluminöser Nd., der sich in einigen Minuten in grüne Kriställchen umwandelt. Letztere haben nach dem Waschen mit W. und Trocknen auf Ton annähernd die Zus. von *Cholinenneajodid*, $C_8H_{13}NO \cdot HJ \cdot J_3$. Es bildet glänzende, grüne Nadelchen, ll. in A. und KJ-Lsg. An der Luft gibt es J ab u. geht in ein schwarzes Öl über; J wird auch an oxydable Fll. (unterschwefligsaures und arsenigsaures Na) abgegeben, wobei Cholinjodhydrat hinterbleibt. — b) In eine Lsg. von HCl-Cholin wird etwas Kaliumtrijodid eingetropft; es entsteht eine braune Fällung, die schnell in ein schwarzgrünes Öl übergeht. Die Zus. des letzteren ist angenähert die von *Cholinpentajodid*. Dasselbe zeigt fast das gleiche Verhalten wie das feste Enneajodid, in das es durch Behandeln mit festem Jod oder Jodjodkalium übergeht.

Durch Fällung mit überschüssigem Kaliumtrijodid (100 g KJ, 153 g J, 200 ccm W.) kann Cholin quantitativ ausgefällt werden. Der Nd. wird nach 6 Stdn. auf einem Goochtiiegel abfiltriert, 5-mal mit je 5 ccm W. gewaschen u. nach KJELDAHL verbrannt. Bei nicht zu starker Verdünnung u. zu grossem Überschufs an KJ_3 ist die Fällung sehr vollständig; Salze, sowie Zucker u. Pflanzensäuren sind ohne wesentlichen Einflufs, sobald die Fällung in möglichst neutraler und konz. Lsg. stattfindet. — Durch Behandlung mit molekularem Kupfer kann das Cholinperjodid zunächst in das Jodhydrat und durch Kochen mit $CuCl_2$, wodurch CuJ ausfällt, und folgende Behandlung mit H_2S in das normale Chlorhydrat verwandelt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 280—85. 21/10. [20/9.] Prag. Lab. der Untersuchungsanstalt für Zuckerindustrie.) NEUBERG.

James Colquhoun Irvine und Agnes Marion Moodie, *Die Alkylierung der Mannose*. In Fortsetzung der früheren Verss. über alkylierte Zucker (J. Chem. Soc. London 85. 1049; 87. 900; C. 1904. II. 891; 1905. II. 464) haben die Vff. jetzt die *tetramethylierte Mannose* und die isomeren *Tetramethylmethylmannoside* dargestellt. α -Methylmannosid, das nach einer Modifikation der FISCHERSCHEN Methode gewonnen wurde, wird analog dem Methylglucosid und -galaktosid (l. c.) alkyliert. Der Prozeß mufs dreimal wiederholt werden; zweimal in Methylalkohol, einmal in

CH₂J. *α*-Tetramethyl-*α*-methylmannosid, C₆H₇O(OCH₃)₆, hat den K_{p18}. 148—150°. Das Destillat erstarrt zu Prismen und kann aus Methylalkohol schwierig umkristallisiert werden. F. 37—38°; sl. in den meisten Lösungsmitteln. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Wird leicht durch HCl, aber nicht durch Emulsion hydrolysiert und ist daher die *α*-Form. $[\alpha]_D^{20} = 42,9^\circ$ (c = 9,9963 in W.), 70,5° (c = 9,9890 in Methylalkohol), 75,5° (c = 7,9520 in A.). Durch die Hydrolyse entsteht *Tetramethylmannose*, C₆H₈O₂(OCH₃)₄. Sirup. K_{p19}. 187—189°; ll. in allen Lösungsmitteln. Reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Liefert ein fl. Phenylhydrazon zeigt nach dem Erhitzen Multirotation. Ist in A. stärker rechtsdrehend als in W. Beim Erhitzen mit Methylalkohol und wenig HCl entsteht wieder das vorher beschriebene Mannosid. Bei der weiteren Methylierung mit Ag₂O u. CH₃J entsteht eine Pentamethylmannose, C₆H₇O(OCH₃)₆. Stark lichtbrechende, bewegliche Fl. K_{p18}. 151—152°. $[\alpha]_D^{20} = -26,6^\circ$ (c = 7,8810 in Methylalkohol), $-34,1^\circ$ (c = 6,6065 in W.). Das Verhalten bei der Hydrolyse zeigt, daß ein Gemisch von *α*- und *β*-Tetramethylmethylmannosid vorliegt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 227; J. Chem. Soc. London 87. 1462—68. Oktober. St. Andrews. Univ. St. Salvator u. St. Leonard College.) POSNER.

Rudolf Ofner, *Einwirkung von sekundären, asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker*. (II. Abhandlung; vgl. Monatshefte f. Chemie 25. 1153; C. 1905. I. 355.) Beim Studium der Frage, wie *Essigsäure* auf die *B. von Arylhydrazonen* einwirke, hat Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4399; C. 1905. I. 122) das bis dahin nur in neutraler Lsg. erhaltene Methylphenylhydrazon der Glucose, Methyl- und Benzylphenylhydrazon der Xylose auch in essigsaurer Lsg. dargestellt. Die in essigsaurer Lsg. nicht darstellbaren Arylhydrazone, wie das *Phenylhydrazon der Glucose* (beide Isomere) und das *Methylphenylhydrazon der Fruktose*, werden durch 50%ig. Essigsäure und wenig A. zu einem Teil leicht in das betreffende Osazon (auf Kosten des anderen Teiles) übergeführt.

In der Polemik mit NEUBERG über die Anwendbarkeit von sekundären, asymmetrischen Hydrazinen zur *Unterscheidung von Ketosen und Aldosen* (vgl. NEUBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 929. 2626; C. 1902. I. 860; II. 575; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4616; C. 1905. I. 224; OFNER, Monatshefte f. Chemie 25. 592. 1153; C. 1904. II. 1293; 1905. I. 1153) ist Vf. auf Grund neuer Verss. über die Einw. von Methylphenylhydrazin auf Lsgg. reiner Glucose oder Fruktose, auf Lsgg. von Gemischen beider, auf normalen mit Zucker versetzten Harn und auf Diabetesharn zu folgenden Ergebnissen gekommen (vgl. auch S. 1388):

I. Die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin ist nicht ausschließlich eine Ketosenrk.:

a) Glucose bildet gleichfalls Methylphenylosazon, zum größten Teile auf dem Wege über das Hydrazon und nicht nach vorhergegangener Umlagerung in Fruktose. — b) Die B. des Methylphenylosazons aus der Fruktose geht schneller und in besserer Ausbeute vor sich als aus der Glucose, weil das Fruktosehydrazon von Hydrazinbasen (wohl aus sterischen Gründen) bedeutend leichter angegriffen wird, als das Hydrazon der Glucose.

H. Der von NEUBERG und STRAUSS (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 233; C. 1902. II. 1156) angegebene *Nachweis von Fruchtzucker* in menschlichen Körpersäften ist unzuverlässig und unbrauchbar, denn:

a) auch Glucose gibt bei Anwendung dieses Verf. das Osazon in ziemlich beträchtlicher Ausbeute. — b) Nimmt man bei der Osazonbildung aus Glucose bei Zimmertemperatur eine vorausgehende Umlagerung in Fruktose an, so muß dies um so mehr bei dem NEUBERGSchen Verf. geschehen, da sich eine Umlagerung bei erhöhter Temperatur in viel höherem Maße vollzieht; die Rk. vollzieht sich aber wohl haupt-

sächlich in dem Sinne „Glucose—Glucosehydrazon—Osazon. — c) Auf die Konzentration der Zuckerlsg., von der die Ausbeute abhängig ist, wird von NEUBERG u. STRAUSS keine Rücksicht genommen. — d) Fruktose gibt zwar das Osazon auch bei ungeeigneter Konzentration, doch bewirkt letztere, daß es sich innerhalb der 24stünd. Reaktionsdauer wieder zersetzt, so daß, auch bei genauer Beobachtung der Vorschrift, aus Fruktoselsgg. event. schließlic kein Osazon isoliert werden kann.

III. Beweisend für Fruktose ist die Abscheidung des Methylphenylosazons nur dann, wenn sie bei Zimmertemperatur in ca. 5 Stdn. erfolgt ist. Die Ggw. größerer Mengen Glucose beeinträchtigt die Geschwindigkeit der freiwilligen Abscheidung.

IV. Es erscheint keineswegs ausgeschlossen, ja es ist sogar wahrscheinlich, daß die von NEUBERG u. STRAUSS untersuchten Körpersäfte Glucose, nicht aber Fruktose enthalten haben. Jene zuckerhaltigen Lsgg. aber, aus welchen von ihnen Osazon nicht isoliert werden konnte, dürften das negative Resultat wohl infolge ungünstiger Konzentrationsverhältnisse ergeben haben. — Auch OST (S. 616) bestätigt des Vfs. Erfahrung.

Fruktosemethylphenylhydrazon. Zu seiner Darst. löst man 3,6 g Fruktose auf dem Wasserbad in 10 ccm W., setzt 2,5 g Methylphenylhydrazin und so viel A. zu, daß beim Umrühren eine klare Lsg. entsteht; man engt diese bei mäßigem Vakuum über konz. H_2SO_4 allmählich ein unter Aufrechterhaltung der Homogenität durch Alkoholzusatz, reibt den resultierenden glasigen Sirup nach einem Tage und stellt ihn über konz. H_2SO_4 ins Vakuum, worauf nach 2—3 Tagen die Kristallisation beginnt; Prismen (aus A.), F. 116—120° unter Zers. — *Glucosemethylphenylosazon* entsteht auch aus Glucosemethylphenylhydrazon u. Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. Zu seiner Darst. löst man 1 Tl. Glucose in 20 Tln. W. und erhitzt 24 Stdn. mit Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. auf 37°; gelbbraune Nadeln (aus verd. Pyridin), F. 140—148°. Auf *Glucosemethylphenylhydrazon* wirkt Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. nur langsam ein unter B. des Methylphenylosazons. (Monatshefte f. Chemie 26. 1165—90. 23/9. [8/6.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

E. von Knaff-Lenz, *Über die Chloracetylierung und Molekulargröße des Glykogens.* GATIN-GRUZEWSKA (PFLÜGERS Arch. 105. 282; C. 1904. II. 310) hat auf kryoskopischem Wege gefunden, daß Glykogen ein sehr hohes Mol.-Gew., mindestens 140 000, hat. Vf. gelangt zu gleichem Ergebnis. Durch Behandlung von reinem, nach BRÜCKESchen Angaben hergestelltem Glykogen mit Essigsäureanhydrid, das mit HCl gesättigt war, entsteht ein Chloracetylprod., das 0,15% Cl und 3 Acetylgruppen $[C_6H_7O_6(COCH_3)_3]$ enthält. Hieraus berechnet sich das Mol.-Gew. 23 630. Bei Prüfung nach der ebullioskopischen Methode trat eine Siedepunktserhöhung um einige Tausendstel Grade ein, aus der sich ein Mol.-Gew. von 25 000 berechnet. Da aber geringe Verunreinigungen nicht auszuschließen sind, die allein die minimale Erhöhung des Kp. verschulden können, ist das wahre Mol.-Gew. wahrscheinlich ein vielfaches von 23 630.

Durch Verseifung des Chloracetylprod. entsteht eine halogenfreie Substanz, die dem Glykogen sehr ähnlich, aber nicht damit identisch ist. Sie ist ein neues Dextrin, l. in W. ohne Opaleszenz, reduziert FEHLINGSche Lsg. äußerst schwach, gibt mit Jod eine gelbstichige Rotbraunfärbung u. ist in A. von 50% 40-mal mehr l. als Glykogen. Die Formel des Dextrins ist $C_6H_{10}O_5$. $[\alpha]_D = +192,1^\circ$. Phenylhydrazin ist ohne Wirkung.

Zur Darst. des Chloracetylprod. wurden 60 g Glykogen mit 240 g bei -12° mit HCl gesättigtem Essigsäureanhydrid im Rohr 20 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die klare gelbe Lsg. wurde in vacuo verdampft, in 900 g Bzl. gelöst

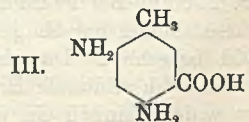
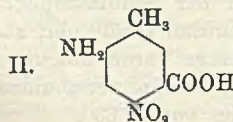
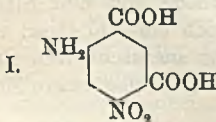
und fraktioniert 3-mal mit je 300 ccm Lg. gefällt. Fraktion I wurde in 100 g Bzl. gel. und mit Ä. fraktioniert gefällt. Durch 6-malige Wiederholung wurde ein konstant zusammengesetztes Prod. erhalten, das 0,15% Cl enthielt und sonst ein Triacetat war. Dasselbe ist weiß, amorph, ll. in Bzl., Chlf., Eg., Essigäther, unl. in W., A. und Ä. — Durch Behandlung des Chloracetats in Eg.-Lsg. mit Ag-Acetat und Entfernung des gebildeten AgCl entsteht das reine *Triacetat*, $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_3$; dasselbe stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Chloracetat überein. Es sintert bei 165°, wird bei 180° durchsichtig und fließt bei 240° zu einem zähflüssigen Tropfen zusammen. $[\alpha]_D^{20} = +132,34^\circ$ ($c = 6,3824$, $l = 1$ dcm, $\alpha = +8,446^\circ$). — Zur Darst. des Verseifungsprod. wurden 13 g Triacetat 24 Stdn. mit 130 ccm alkoh. KOH (von 7%) stehen gelassen, abgesaugt, in W. gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und nach der Entfärbung mit Knochenkohle in A. getropft. Nach 5-maliger Umfällung resultiert ein weißes Pulver, ll. in W. Dasselbe löst in alkal. Lsg. Cu und reduziert es äußerst schwach. Das Dextrin hat die Formel $C_6H_{10}O_5$. $[\alpha]_D^{20} = +192,1^\circ$ ($c = 4,6852$, $l = 1$ dcm, $\alpha = 9^\circ$). A. von 50% löst bei 16° 1,14–1,17%, während von Glykogen unter gleichen Bedingungen 0,03 bis 0,10% gel. werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 293–304. 21/10. [23/9.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

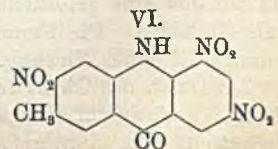
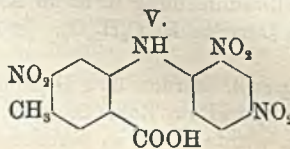
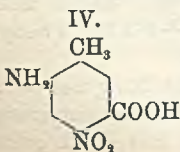
F. Beaulard, *Spezifisches Induktionsvermögen von Benzol und Wasser*. Vf. bediente sich der Methode von GRAETZ zur Best. der Dielektrizitätskonstante von Fl. Die zu untersuchende Fl. wird in ein dünnes Glasellipsoid eingeschlossen und ihre Drehung im HERTZschen Felde bestimmt. Für *Benzol* beträgt der Drehungswinkel bei einer Länge der elektrischen Wellen von 50 cm ungefähr $\frac{1}{4}$ Grad. Hieraus wurde K aus 24 Verss. im Mittel zu 1,657 berechnet. Das spez. Induktionsvermögen des Bzl. scheint für diese Wellenlänge ein Minimum zu haben. Für *W.* ergab sich aus analogen Verss. $K = 11,04$, ein Wert, der viel geringer ist als der gewöhnlich angenommene. Der Fehler früherer Best. beruht möglicherweise darauf, daß in den Methoden mit zwischen Kondensatoren geschlossenen Schwingungen deren Polarisationskapazität die Resultate fälschen kann. Nach den Arbeiten von DRUDE kann bei der benutzten Wellenlänge eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante eintreten. Um die Wirkg. der Hysteresis auszuschließen, sollen die Verss. im Quarzgefäß wiederholt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 656–58. [23/10.*])

SACKUR.

G. Errera u. R. Maltese, *Über die Oxydation des 4,6-Nitroamino-1,3-m-xylols*. Mit $KMnO_4$ liefert das 4,6-Nitrodiaethylamino-1,3-m-xylol ein Gemisch von a) 4,6-Nitroamino-1,3-isophthalsäure, b) zwei isomeren 4,6-Nitroamino-1,3-m-toluylsäuren und von ihren Monoacetylderivaten. Die Konstitution von a) ergibt sich aus der des



entsprechenden Nitroxylidins zu I, die der beiden Isomeren zu II. u. III., u. zwar kommt der S., F. 235°, die Formel II. zu, da sie beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 200° unter CO_2 -Abspaltung in das Nitrotoluidin (Formel IV.) übergeht. Die isomere S.,



F. 239—240°, kondensiert sich leicht mit Chlordinitrobenzol-1,2,4 zur *4-m-Dinitrophenylamino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure* (Formel V.), die beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 das *2,4,6-Trinitro-7-methylakridon* (Formel VI.) unter H_2O -Austritt liefert. Dieses Verhalten der Säure, F. 239—240°, beweist, daß sie die Aminogruppe in o-Stellung zum Carboxyl enthalten muß, und bestätigt die für sie angenommene Konstitution (Formel III.).

Experimenteller Teil. In der früher beschriebenen Weise (vgl. Vff., Gaz. chim. ital. 33. II. 277; C. 1904. I. 264) wurde das *4,6-Nitrodiacetylamino-1,3-m-xylol* oxydiert, das Gemisch der K-Salze zur Trockene eingedampft und mit sd. A. extrahiert. Zurückbleibt das K-Salz der *4,6-Nitroacetylamino-1,3-isophtalsäure*. — *4-Acetylamino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_9H_7(CH_3)^1(COOH)^3(NHC_2H_5O)^4(NO_2)^6$, aus dem alkoh. Auszug durch Zers. des K-Salzes mit HCl und Umkristallisieren aus Essigester bildet, trikline (RANFALDI) gelbe Kristalle, F. 223—225° unter Zers., wl. in sd. W., Bzl. und Xylol, ll. in A., Essigester und Essigsäure. a : b : c = 1,6623 : 1 : 1,0340. $\alpha = 79^\circ 40'$; $\beta = 64^\circ 4'$; $\gamma = 105^\circ 33'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, $\{\bar{1}11\}$, $\{1\bar{1}1\}$. K-Salz, $C_9H_5O_5N_2COOK$, aus der S. durch K_2CO_3 , bildet gelbe Nadeln, fast unl. in sd. absol. A., wl. in 93%ig. w., mehr l. in k. A., sl. in W. — Die isomere *6-Acetylamino-4-nitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_9H_7(CH_3)^1(COOH)^3(NO_2)^4 \cdot (NHC_2H_5O)^6$, wurde aus dem Gemisch der K-Salze durch Zers. mit HCl, Ausziehen mit sd. W., Kochen mit Essigester zur Entfernung der Isomeren und Umkristallisieren aus A. rein gewonnen. (Ausbeute geringer als beim Isomeren.) Hellgelbe, glänzende Blättchen, F. 254—255° unter Zers., in W. leichter, in den übrigen Solvenzien aber schwerer l. als das Isomere. K-Salz, $C_9H_5O_5N_2CO_2K$, fast farblose Schuppen, sl. in W., fast unl. in selbst sd. absol. A.; die wss. Lsgg. sind gelb gefärbt. — *4-Amino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_8H_7O_4N_2$ (Formel III.). B. aus dem entsprechenden Acetylprod. in H_2SO_4 bei 100—120° auf Zusatz von W., Abfiltrieren nach Neutralisation mit NH_3 und Umkristallisieren aus A. oder Essigester. Glänzende, rote Kristalle, F. 239—240° unter Zers., swl. in W., wl. in Bzn. Bildet gelbe Alkalisalze. *Methylester*, $C_8H_7O_4N_2COOCH_3$. B. beim Sättigen der Acetylprod. in CH_3OH -Lsg. mit HCl, F. 128°. Identisch mit der bei der Esterifizierung des Säurenrohgemisches erhaltenen Verb. (l. c.). Die isomere *6-Amino-4-nitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_8H_7O_4N_2$ (Formel II.) entsteht aus ihrem Acetylprod. (1 g) in Handelschwefelsäure (3,5 g) bei 150—155°. Aus sd. W. gelbe, glänzende Nadeln, F. (bei raschem Erhitzen) etwa 235°, ll. in A. und Essigester, swl. in Bzn. Beim Erhitzen der S. oder auch ihres Acetylprod. in konz. H_2SO_4 auf etwa 200° entsteht unter CO_2 -Entw. das *4-Nitro-o-toluidin*, $C_8H_7(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^4$. *Methylester*, $C_7H_7O_2N_2 \cdot COOCH_3$. Aus der *6-Acetylamino-4-nitro-1,3-m-toluylsäure* in CH_3OH -Lsg. durch HCl-Gas. Aus Methylalkohol Nadeln, bezw. hellgelbe Kriställchen, F. 169°. — *4-m-Dinitrophenylamino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_9H_7(CH_3)^1(NO_2)^6(COOH)^3[NHC_2H_5O]^4 \cdot (NO_2)^{1,3}^4$. B. in der von JOURDAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1444) angegebenen Weise beim Kochen äquimolekularer Mengen von *4-Amino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure* und Chlordinitrobenzol-1,2,4 am Rückflußkühler und Fällung mit NH_3 . Das NH_4 -Salz wird in konz. Essigsäure suspendiert, gekocht und in verd. HCl eingetragen, bis zur Gelbfärbung erhitzt. Aus Essigsäure gelbe Nadeln, $C_{14}H_{10}O_8N_4$, bei 298° schm., wl. in den üblichen Solvenzien; die Salze sind meist rot gefärbt. — *2,4,6-Trinitro-7-methylakridon*, $C_{14}H_9O_7N_4$ (Formel VI.). B. bei etwa 1stünd. Einw. von konz. H_2SO_4 (je 4 ccm) auf *m-Dinitrophenylaminonitro-m-toluylsäure*, bezw. sein NH_4 -Salz (je 0,5 g) bei 130—135°. Aus Essigsäure oder Bzn. dicke, dunkelbraune Nadeln, F. 253°, nach vorheriger Schwärzung. Die neutralen oder sauren Lsgg. sind gelbbraun, die alkal. rot gefärbt; die letzteren verwandeln sich rasch in eine gelatinöse M., bestehend aus Nadeln eines roten, in der Wärme l. Salzes. — Bei der Reduktion der *4-Acetylamino-6-nitro-1,3-isophtalsäure* mit Sn und HCl wurde

neben ganz geringen Mengen einer nicht näher charakterisierten *Substanz* nur *m*-Phenylendiaminchlorhydrat, $C_6H_{10}N_2Cl_2$, als Rk.-Prod. erhalten. (Gaz. chim. ital. 35. II. 370—83. 2/11. [März.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Alfred William Harvey, *α -Benzylphenylallylmethylammoniumverbindungen*. Eine vollständige Reihe von vier optisch-aktiven Salzen. Die kampfereulfosauren Salze des α -Benzylphenylallylmethylammoniumhydroxyds sind schon früher von POPE, PEACHEY u. HARVEY (J. Chem. Soc. London 75. 1127; 79. 828; C. 1900. I. 179; 1901. II. 409) untersucht worden, doch ist es nie gelungen, alle vier Salze von entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleichem arithmetischen Werte zu erhalten. Diese Anomalie wird in vorliegender Arbeit untersucht. Die Spaltung des äußerlich kompensierten α -Benzylphenylallylmethylammoniumjodids wurde durch Kochen mit α -kampfereulfosaurem Silber in Acetonlsg. und fraktionierte Kristallisation des Salzes aus Aceton bewirkt. So wurden folgende Salze erhalten: *d*-Benzylphenylallylmethylammonium-*d*-kampfereulfonat. F. 171—173°; $[\alpha]_D^{16} = +46,6^\circ$; $[M]_D = +218,6^\circ$ (0,2467 g in 25 ccm W.). *l*-Benzylphenylallylmethylammonium-*l*-kampfereulfonat. F. 171—173°; $[\alpha]_D^{17} = -46,7^\circ$; $[M]_D = -219,0^\circ$ (0,2462 g in 25 ccm W.). *l*-Benzylphenylallylmethylammonium-*d*-kampfereulfonat. F. 155—156°; $[\alpha]_D^{16} = -24,0^\circ$; $[M]_D = -112,5^\circ$ (0,2959 g in 25 ccm W.). α -Benzylphenylallylmethylammonium-*l*-kampfereulfonat. F. 155—156°; $[\alpha]_D^{13} = -24,0^\circ$; $[M]_D = -112,5^\circ$ (0,2501 g in 25 ccm W.). Die Werte stimmen mit den aus den Komponenten berechneten gut überein. Aus den reinen Kampfereulfonaten wurden dann die Jodide zurückgewonnen. *d*-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid. F. 147°; $[\alpha]_D^{14} = +56,7$ (0,2775 g in 25 ccm Chlf.). Wird durch Umkristallisieren aus h. A. teilweise invertiert. *l*-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid. F. 147°; $[\alpha]_D = -56,8^\circ$; (0,2507 g in 25 ccm Chlf.). (Proceedings Chem. Soc. 21. 228; J. Chem. Soc. London 87. 1481—87. Oktober. New-Cross. GOLDSMITHS Institute.) POSNER.

P. Carré, *Über die Zersetzung der Nitrobenzylalkohole durch alkalische Flüssigkeiten*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 1099; II. 1534.) Nachzutragen ist folgendes. Chlormerkurat des *o*-Aminobenzaldehyds, $2CHO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + 3HgCl_2$, etwas grau gefärbte Nadeln aus h. W., F. 149°. — *p*-Nitrophenylhydraxon des *o*-Nitrobenzaldehyds, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, rote Prismen aus Eg., F. 263°. — Wird der *m*-Nitrobenzylalkohol unter ungenügend vermindertem, z. B. unter 80—100 mm Druck destilliert, so zers. er sich teilweise unter B. eines aus A. in weissen Nadeln vom F. 114° kristallisierenden, in k. A. nahezu unl. Prod. Letzteres bildet sich ebenfalls beim Erhitzen des *m*-Nitrobenzylalkohols an der Luft auf 250°. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 408—22. Nov.) DÜSTERBEHN.

Arthur William Crossley u. Nora Renouf, *Synthese des 1,1-Dimethylhexahydrobenzols und des 1,1-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzols*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 623.) Als Ausgangsprod. diente 5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl- Δ^1 -tetrahydrobenzol (J. Chem. Soc. London 83. 117; C. 1903. I. 448). 20 g des Ketons wurden in 200 ccm Ä. gel., mit 200 ccm W. versetzt und am Rückflusskühler allmählich 29 g Na zugefügt. Auf diese Weise entstand 3-Hydroxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol, $C_8H_{16}O$. $K_{p_{35}}$. 99,5°; D_{16}^{15} . 0,9129; Mol.-Refraktion (H_0) 64,427. Riecht kamferartig; unl. in W., ll. in Ä.; F. 10—11°. Acetylverb., $C_{10}H_{18}O_2$. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid. Farblose Fl. $K_{p_{753}}$. 194—195°. Benzoylverb., $C_{16}H_{30}O_2$. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid. Farbloses Öl. $K_{p_{50}}$. 200°. Bei der Oxydation der Hydroxyverb. mit HNO_3 entsteht $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure. Erhitzt man die Verb. mit rauchender HBr-S. unter Druck auf 100°, so entsteht 3-Brom-1,1-dimethylhexahydrobenzol, $C_8H_{16}Br$. Farblose Fl. $K_{p_{50}}$. 98,5°. Analog entsteht

3-Jod-1,1-dimethylhexahydrobenzol. $K_{p_{37}}$. 104,5°. Beide Halogenverb. liefern mit A. und Zinkstaub beim Erhitzen *1,1-Dimethylhexahydrobenzol*, C_8H_{10} . Farblose, stark lichtbrechende Fl. vom $K_{p_{766}}$. 120°. D_{15}^{16} . 0,7864. Mol.-Refraktion (H_{α}) 61,256. Liefert bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 , $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure. Mit $H_2SO_4 + HNO_3$ entstand in kleiner Menge eine Nitroverb. vom F. 113—114° neben Oxalsäure, *as*-Dimethylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure.

3,4-Dibrom-1,1-dimethylhexahydrobenzol, $C_8H_{14}Br_2$ (s. kurzes Ref.), ist eine farblose, stark lichtbrechende Fl. vom $K_{p_{33}}$. 142,5°. *1,1-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzol* addiert HBr zu *3- oder 4-Brom-1,1-dimethylhexahydrobenzol*. Farblose Fl. $K_{p_{98}}$. 96°. *1,1-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzol*. D_{15}^{16} . 0,8040. Mol.-Refraktion (H_{α}) 60,597. (J. Chem. Soc. London 87. 1487—1503. Oktober. London. Pharm. Society.) POSNER.

O. Angelucci, *Beitrag zur Konstitution der N_2O_5 -Gruppe der von den Oximen abgeleiteten Pernitrosoverbindungen*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 398—407. — C. 1905. II. 824.) ROTH-Breslau.

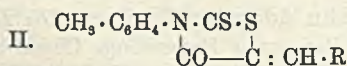
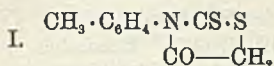
John Addyman Gardner, *Die Bromderivate der Pyrokampfansäure*. (Vgl. das kurze Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. 1900. I. 665.) Behandelt man *cis*-Pyrokampfansäure (22 g) mit Phosphorpentachlorid (50 g) und Brom (21 g) bei 100 bis 110°, so entsteht *cis*-Brompyrokampfansäure, *trans*-Brompyrokampfansäure u. das Anhydrid der *Cis*-Brompyrokampfansäure. Aus *Trans*-Pyrokampfansäure entsteht nur die *Cis*-Bromsäure, aus Pyrokampfansäureanhydrid nur die *Trans*-Bromsäure und das *Cis*-Anhydrid. — *Cis*-Brompyrokampfansäure, $C_9H_{13}O_4Br$. Weißes, kristall. Pulver aus Bzl. F. 167°; ll. in h., wl. in k. Bzl., l. in Chlf., Ä. und A., ll. in h. W. und Eg. — $C_9H_{11}BrO_4(NH_4)_2$. Weißes, amorphes Pulver aus Ä. Zers. sich über 174°; ll. in W. — *Trans*-Brompyrokampfansäure, $C_9H_{13}O_4Br$. Blättchen aus W. F. 207—208°; ll. in h., wl. in k. W., ll. in A. und Ä. Reagiert im Gegensatz zur *Cis*-S. als einbasische S. — $(C_9H_{12}O_4Br)_2Ba + 4H_2O$. Kleine Kristalle aus W. — $C_9H_{12}O_4BrAg$. Weiße Blättchen; zll. in h. W. — $C_9H_{12}O_4BrNH_4$. Kristall. Pulver aus W. Zers. sich bei 215—220°. *Monomethylester*, $C_{10}H_{15}O_4Br$. Aus dem Ag-Salz mit Methylalkohol und CH_3J . Weiße Blättchen aus Bzl. + PAe. F. 84 bis 85°. — *Brompyrokampfansäureanhydrid*, $C_9H_{11}O_8Br$. Kristalle aus Essigester u. Chlf. F. 226°; unl. in W., A., PAe., ll. in Bzl., Ä. *Anil*, $C_{15}H_{15}O_2NBr$. Aus dem Anhydrid beim Kochen mit Anilin. Platten aus A. F. 149—150°. Mit *o*-Toluidin entsteht eine analoge Verb. vom F. 155—156°. Das Anhydrid entsteht aus der *Cis*-S. beim Kochen mit Acetylchlorid, während die *Trans*-S. hierbei unverändert bleibt. Das Anhydrid liefert mit W. die *Trans*-S. Beide SS. geben mit Natriumamalgam die entsprechenden Pyrokampfansäuren zurück. Aus *Cis*-Brompyrokampfansäure entsteht beim Kochen mit Alkali *Hydroxypyrokampfansäure*, $C_9H_{14}O_6$. Kristalle aus Ä. + Bzl.; sll. in W., swl. in Bzl. und Chlf. F. 204—210°. Aus der *Trans*-S. entsteht so eine Säure $C_9H_{14}O_6$ vom F. 206°. Das Anhydrid liefert beim Kochen mit Barytwasser eine Säure $C_9H_{14}O_6$ vom F. 232—233°.

Anhang. R. P. D. Graham, *Die Eigenschaften der Kristalle von Trans-Brompyrokampfansäure und des Brompyrokampfansäureanhydrids*. Die Kristalle der S. konnten nur annähernd gemessen werden. Dünne Platten. $a : b : c = ? : 1 : 1,995$. Das Anhydrid bildet stark doppelbrechende, monokline Prismen mit zwei Hemipyramiden. $a : b : c = 1,094 : 1 : 0,8679$. (Proceedings Chem. Soc. 21. 230; J. Chem. Soc. London 87. 1516—30. Oktober. Oxford. St. Georges Hospital u. Mineralog. Univ.-Museum.) POSNER.

H. Goldmann, J. Hetper u. L. Marchlewski, *Studien über den Blutfarbstoff*. IV. u. V. (Vorläufige Mitteilung.) (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 279—85. Mai. [9/5.*]. — C. 1905. I. 537; II. 488.) BLOCH.

Rudolf Andreasch u. Arthur Zipser, *Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte*. (III. Mitteilung; Forts. von Monatshefte f. Chemie 24. 499; 25. 159; C. 1903. II. 836; 1904. I. 894.) Die Vf. erwarteten von der Vergrößerung des Moleküls eine günstige Einw. auf die Farbstoffeigenschaften der Rhodaninsäuren u. stellten die höheren Homologen der Phenylrhodaninsäure u. von diesen wieder *Aldehydkondensationsprodd.* dar, welche zum Teil auch von STUCHETZ (s. das folg. Referat) beschrieben werden.

o-Tolyldithiocarbaminsaures Ammonium entsteht aus molekularen Mengen von *o*-Toluidin, CS_2 u. konz. wss. NH_3 ; farblose, dicke Prismen. — *o-Tolylrhodaninsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}_2$ (I.), aus *o*-tolyldithiocarbaminsaurem NH_4 u. Chloressigester; aus *o*-Tolylsenföf beim Kochen mit wss. Thioglykolsäure und etwas A. Weisse (aus *o*-tolyldithiocarbaminsaurem NH_4) oder lichtgelbe (aus *o*-Tolylsenföf) Nadeln (aus A.), F. 101°; unl. in W., zll. in A., Eg. u. Ä.; ll. in Aceton. — Daraus entsteht bei der Kondensation (durch Erhitzen in Eg.-Lsg.) mit Benzaldehyd β -Benzyliden-*o*-tolylrhodaninsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ONS}_2$ (II.), Nadeln (aus A.), F. 171°, unl. in W., ll. in w. A.,



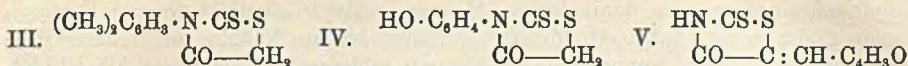
R = C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ etc.

Ä. u. besonders Aceton; mit Salicylaldehyd β -*o*-Oxybenzyliden-*o*-tolylrhodaninsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}_2$; lichtgelbe Nadeln, F. 158°, Löslichkeit wie bei der Benzylidenverb., zll. in geschmolzenem Wachs und in geschmolzener Stearinsäure unter Gelbfärbung dieser Medien; l. in NH_3 mit roter Farbe; wird durch SS. aus dieser Lsg. unter Umschlag der Farbe in Gelb anscheinend unverändert ausgefällt. Mit Lauge färben sich die Kristalle rot u. lösen sich langsam unter Zers. auf. Beim Ansäuern macht sich Phenylsenföfgeruch bemerkbar.

v-p-Tolylrhodaninsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}_2$; aus *p*-tolyldithiocarbaminsaurem NH_4 und Chloressigester; lichtgelbe Nadeln, F. 160°, Löslichkeit wie bei der *o*-Verb. — β -Benzyliden-*v-p*-tolylrhodaninsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ONS}_2$, Darst. u. Löslichkeit wie bei der *o*-Verb.; chromgelbe Nadelchen, F. 187,5°. — β -*o*-Oxybenzyliden-*v-p*-tolylrhodaninsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}_2$; mkr. chromgelbe Nadeln, F. 198°; Darst. und Löslichkeit wie bei der *o*-Tolylverb.; l. in NH_3 mit roter Farbe. Die S. ist ein gelber Farbstoff, der sich wegen seiner Unlöslichkeit in W. nur zum Färben von Fetten, nicht von Faserstoffen eignet. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Lauge unter Geruch nach Tolylsenföf und unter Bildung einer Verb., die beim Ansäuern wahrscheinlich α -Sulphydrylcumarsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert; weisse Kristalle, die Lsgg. geben mit FeCl_3 und NH_3 tief smaragdgrüne Färbung. — *m*-Xylyldithiocarbaminsaures Ammonium, entsteht aus *m*-Xylidin, CS_2 u. wss. konz. NH_3 und liefert mit Chloressigester auf dem Wasserbad *v-m*-Xylidinhodaninsäure (III.), bräunlichgelbes Öl, unl. in W., ll. in A. u. Ä. — β -Benzyliden-*v-m*-xylylrhodaninsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ONS}_2$, chromgelbe Nadelchen, F. 171°, unl. in W., ll. in w. organischen Lösungsmitteln, besonders in Aceton. — β -*o*-Oxybenzyliden-*v-m*-xylylrhodaninsäure, aus *v-m*-Xylylrhodaninsäure und Salicylaldehyd. — β -*m*-Nitrobenzyliden-*v-m*-xylylrhodaninsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$; hochgelbe Nadelchen, weniger l. in organischen Lösungsmitteln als die anderen Kondensationsprodukte.

o-Oxyphenyldithiocarbaminsaures Ammonium, entsteht aus *o*-Aminophenol, CS_2 und konz. wss. NH_3 , und liefert mit Chloressigester in der Wärme *v-o*-Oxyphenylrhodaninsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}_2$ (IV.); farbloses bis schwach gelblichgrün gefärbtes Kristallpulver, F. 160—185°, unl. in W., zll. in w. A., Ä. u. Aceton, l. in k. Alkalien unter teilweiser Zers. in Thioglykolsäure u. *o*-Oxyphenylsenföf (?). — β -Benzyliden-*v-o*-oxyphenylrhodaninsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_2$; goldgelbe Blättchen oder Flitter (aus A.),

F. 211°, Löslichkeit wie bei den anderen Kondensationsprodd. — β -Furfuryliden-rhodaninsäure, $C_8H_5O_2NS_2$ (V.); aus Rhodaninsäure u. Furfurol beim Erhitzen in



Eg.-Lsg.; dunkelbraune Nadeln mit stahlblauer Oberflächenfarbe (aus A.), sintert u. schwärzt sich bei 204°; swl. in h. W., wl. in Ä., zll. in A. u. Aceton; zerfällt zum Teil unter dem hydrolytischen Einfluss des W. — β -Furfuryliden-*v-phenyl*rhodaninsäure, $C_{14}H_9O_2NS_2$; aus den Komponenten beim Erhitzen in Eg., chromgelbe, haarförmige, mehrfach gekrümmte u. durchschlungene Nadelchen (aus A.), F. 183°; Löslichkeit wie bei der nicht phenylierten Verb., zerfällt mit W. zum Teil.

β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden*rhodaninsäure, $C_{12}H_{14}ON_2S_2$; aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Rhodaninsäure beim Erhitzen mit Eg. Dunkelbraunrotes Kristallpulver (aus h. Weingeist); schm. zwischen 200 u. 246° unter Schwarzwerden; fast unl. in W., swl. in sd. A. mit gelber Farbe, l. in starken SS. mit gelber Farbe; wird aus dieser Lsg. durch NH_3 gefällt. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-methyl*rhodaninsäure, $C_{13}H_{14}ON_2S_2$; zinnoberrotes, schimmerndes Kristallpulver oder Schüppchen (aus A.), F. 220°, unl. in W., ll. in sd. A., Ä. u. besonders Aceton. Das salzsaure Salz ist gelb u. dissociert beim Verdünnen der Lsg. in konz. HCl. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-äthyl*rhodaninsäure, $C_{14}H_{16}ON_2S_2$; dunkelrote, azobenzolähnliche Schuppen, F. 155°; Löslichkeit wie bei der Methylverb. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-allyl*rhodaninsäure, $C_{15}H_{18}ON_2S_2$; ziegelrote Blättchen u. Schüppchen, F. 131°; wl. in sd. W.; färbt Wolle bei Zusatz von A. orangerot. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-phenyl*rhodaninsäure, $C_{18}H_{18}ON_2S_2$; zinnoberrotes Kristallpulver (aus A.), unl. in W., wl. in A. u. Ä., l. in Aceton. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{16}H_{18}ON_2S_2$; gelbrote Nadelchen mit schwach blauer Oberflächenfarbe; F. 209°. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-p-tolyl*rhodaninsäure, $C_{16}H_{18}ON_2S_2$; orangegelbe zarte Nadelchen, F. 206°, Löslichkeit wie die analogen Verb. — β -Dimethyl-*p-aminobenzyliden-v-m-xyl*rhodaninsäure, $C_{20}H_{20}ON_2S_2$; lichterangerote Nadelchen, F. 188—200°. — *Oxybenzyliden*rhodaninsäure kuppelt sich mit *Diazoniumverbindungen* (Diazobenzolechlorid, Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphtalinsulfosäure-1,4 etc.) zu lichtechten gelben bis orangeroten Farbstoffen, welche Wolle und Seide direkt anfärben, aber von geringem Egalisierungsvermögen sind. (Monatshefte f. Chemie 26. 1191—1208. 23/9. [6/7.*] Graz. Lab. von R. ANDREASCH.)

BLOCH.

Josef Stuchetz, *Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte*. (IV. Mitteilung.) Vf. beschreibt nach der bereits angegebenen Methode (vgl. voransteh. Ref.) dargestellte Aldehydkondensationsprodd. der *o*- und *p*-Tolylrhodaninsäure. Aus *o*-Tolylrhodaninsäure: β -*m-Nitrobenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{17}H_{13}O_3N_2S_2$ (s. nebenstehend); chromgelbes, kristallinisches Pulver, F. 193°, unl. in W., l. in h. A. und k. Aceton. — β -*p-Nitrobenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{17}H_{13}O_3N_2S_2$; chromgelbe, goldglänzende, helianthinähnliche Blättchen, F. 240—260°, swl. in h. A. — β -*p-Methoxybenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{18}H_{15}O_2NS_2$; aus Anisaldehyd und *o*-Tolylrhodaninsäure; grünlichgelbe, sehr feine Nadelchen, F. 208—212°, unl. in W., wl. in h. A. u. Ä., l. in h. Aceton; β -*p-Oxy-m-methoxybenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{18}H_{15}O_3NS_2$; aus Vanillin und *o*-Tolylrhodaninsäure; chromgelbes, kristallinisches Pulver, F. 168°, sl. in A. und Aceton. — β -*Methylen-3,4-dioxybenzyliden-v-o-tolyl*rhodaninsäure, $C_{18}H_{13}O_3NS_2$; aus Piperonal und *o*-Tolylrhodaninsäure; grünlichgelbe Nadeln, F. 190°, wl. in sd. A.; fast unl. in Ä., ll. in Aceton. — β -*Cinnamyl*-*v-o-tolyl*rhodanin-

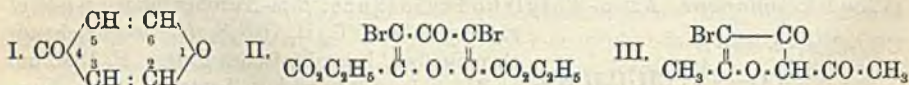
säure, $C_{18}H_{14}ONS_2$, aus Zimtaldehyd u. o-Tolylrhodaninsäure; orangerote Nadeln oder Kristallfz, F. 175°, wl. in A., ll. in Aceton und Ä. — β -Furfuryliden-*v*-o-tolylrhodaninsäure, aus äquivalenten Mengen o-Tolylrhodaninsäure und Furfurol, beide gelöst in Eg., bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen; braune Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe, u. Mk. honiggelbe Nadeln mit schiefer Endfläche (aus A.), F. 144°, swl. in sd. A., l. in Ä. und Aceton.

Aus p-Tolylrhodaninsäure: β -p-Nitrobenzyliden-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$; orangegelbe Schuppen, F. 201°, etwas schwerer l. als die o-Tolylverb. — β -p-Methoxybenzyliden-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{14}O_2NS_2$; grünlichgelbes Kristallpulver, leichter l. in organischen Lösungsmitteln als die o-Tolylverb. — β -p-Oxy-m-methoxybenzyliden-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{16}O_3NS_2$; hochgelbes, kristallinisches Pulver, F. 202°, l. in k. A., ll. in h. A., sd. Ä. u. Aceton. — β -Methylen-3,4-dioxybenzyliden-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{18}O_3NS_2$; chromgelbes, kristallinisches Pulver, F. 197°, zwl. in organischen Lösungsmitteln. — β -Cinnamyl-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{14}ONS_2$; mkr., dunkelorange gelbe Nadelchen, F. 185°, wl. in h. A. und Ä., ll. in Aceton. — β -Furfuryliden-*v*-p-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{12}O_2NS_2$; grün-gelbes, kristallinisches Pulver, F. 186°, zll. in sd. A. (Monatshefte f. Chemie 26. 1209—16. 23/9. [6/7.*] Graz. Lab. v. R. ANDREASCH.)

BLOCH.

Franz Feist u. Erich Baum, Über Bromderivate der γ -Pyrone und die Haftfestigkeit der Halogene an α - und γ -Pyrone. In der Einleitung geben die Vf. eine Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen über die Einw. von Halogenen auf Pyronderivate unter Anführung zahlreicher Beispiele aus der Literatur. Brom-addition erfolgt weder bei α -, noch bei γ -Pyrone. Während α -Pyrone (Cumalinderivate) und Ketopyrone (Dehydracetsäure) von verd. Br leicht substituiert u. bei der Bromierung in Ggw. von W. teilweise in Verb. übergeführt werden, die anderen heterocyclischen Ringsystemen angehören (Dimethyleumalinsäure), sind bei den γ -Pyrone direkte Halogensubstitutionsprodd. (COLLIE und STEELE, J. Chem. Soc. London 77. 1114; C. 1900. II. 767) bisher nur wenig beobachtet worden. Auf indirektem Wege sind die gechlorten Komensäuren aus der Komensäure durch PCl_5 erhalten worden; Chelidonsäure zers. sich beim Kochen mit Bromwasser. — Von den Oxypyronen geben die bisher nur untersuchten 3-Oxypyronen (Pyromekonsäure, Komensäure) bei unbesetzter 2-Stellung Monohalogenderivate mit dem Halogen in dieser Stellung. Ist diese Stellung besetzt, so findet eine Substitution nicht statt (Mekonsäure).

Durch direkte Bromierung in Ggw. eines Bromüberträgers haben die Vf. das γ -Pyrone (I.) u. das 2,6-Dimethylpyrone in Mono- u. Dibromverb. übergeführt. Als Zwischenprodd. treten hierbei Perbromide auf. — Durch Einw. von Br auf Acetondioxialester, $CO(CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5)_2$, erhielten sie durch Bromsubstitution unter gleich-



zeitiger Wasserabspaltung den Dibromchelidonsäureester (II.), der durch Bromierung der Chelidonsäure selbst nicht erhalten wird.

Die genannten Verb. sollen zu vergleichenden Unters. über die Haftfestigkeit der Halogenatome am Kern der α - und γ -Pyrone dienen. — Mittel zum Austausch der Halogene in den Pyronen sind nur in geringer Anzahl bekannt. Durch Alkalien tritt, wie bei halogenfreien α - und γ -Pyrone, ein vollständiger Zerfall des Pyronkomplexes ein, oder es finden nach vorheriger Aufspaltung des Ringes neue andersartige Ringbildungen (Furfuranderivate) statt. — NH_3 führt die Pyrone in α -, bezw. γ -Pyridone über, wobei das Halogen durch die OH-Gruppe ersetzt werden kann.

Bromisodehydracetsäureester gibt mit NH_3 Bromdimethyl- u. Oxydimethylpyridon-carbonsäureester. — Die Mono- u. Dibromderivate des γ -Pyrons und 2,6-Dimethylpyrons, sowie der Dibromchelidonsäureester werden durch Alkalien fast vollkommen gespalten. Die aus Dibromdimethylpyron und KOH erhaltene Verb. $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_3$, welche als Bromoxydimethylpyron, vielleicht aber auch als ein Ketofurfuranderivat (III.) aufgefasst werden kann, scheint auf eine festere Bindung eines Br-Atoms in den Dibromverb. hinzudeuten. — Reagenzien, welche den Ring nicht angreifen, sind gegen die Halogenpyrone wirkungslos, wie dies bereits für bromierte α -Pyronderivate bekannt ist. Die gleiche Beobachtung wurde jetzt an dem Dibromdimethylpyron gemacht.

Beim Erwärmen des γ -Pyrons (WILLSTÄTTER u. PUMMERER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3740; C. 1904. II. 1537) mit Br in Ggw. von FeCl_3 , J oder P auf dem Wasserbade erhält man nach dem Verjagen des Br ein gelbes, undeutlich kristallinisches Perbromid, welches beim Kochen mit W. (Dampfstrom) unter Br-Entw. in Lsg. geht. Aus der erkalteten Lsg. scheidet sich das 3,5-Dibrompyron, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$, ab. Aus W. u. Lg. kristallisiert es in Nadeln vom F. 157,5°, aus Ä. in einseitigen Prismen mit Pinakoid; ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, CS_2 , weniger l. in A., wl. in Lg., swl. in W., ist wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. — Durch Ausschütteln des eingeeengten Dibrompyronfiltrates mit Chlf. wird ein Gemenge erhalten, aus dem zunächst durch PAe. Dibrompyron, und dann durch höher sd. Lg. 3-Brompyron, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$, gewonnen wird. Vierkantige Prismen aus Lg., erweicht bei ca. 109°, F. 114°. — Bei der Zers. des Perbromids geht mit den Wasserdämpfen neben geringen Mengen anderer Verb. reichlich Pentabromacetone, $\text{C}_5\text{H}_3\text{OBr}_5$, über, dessen Auftreten den Eintritt des Br in die $\beta(3)$ -Stellung des Pyrons anzeigt. — Durch Einleiten von NH_3 in die absol.-alkoh. Lsg. des Dibrompyrons entsteht das 3,5-Dibrompyridon, $\text{C}_5\text{H}_3\text{ONBr}_2$; silberglänzende Flitter, zers. sich gegen 300°; swl. in absol. A. und W., l. in Eg.

Bei 1-stdg. Erhitzen des 2,6-Dimethylpyrons mit Brom u. etwas Jod auf dem Wasserbade wird ein Gemisch der Perbromide des Monobrom- und Dibromdimethylpyrons als ein schwefelgelbes Pulver erhalten, welches beim Schütteln mit k. W. CS_2 färbt, J aus KJ freimacht und sich durch k. W. unter Ölabscheidung zersetzt. Beim Kochen des Perbromidgemisches mit W. u. gleichzeitiger Dampfdest. scheidet sich aus der im Destillationsgefäß zurückbleibenden Lsg. zunächst das 3,5-Dibrom-2,6-dimethylpyron, $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_3$, ab; feine Nadeln aus viel W. oder hochsd. Lg., F. 163 bis 164°; wl. in Ä., leichter in A.; sublimiert teilweise; färbt sich beim Kochen mit BaOH gelb. — Das durch wiederholtes Ausschütteln des alkal. Filtrates der Dibromverb. mit Chlf. erhaltene Gemenge des Dibrom- u. Monobromdimethylpyrons wird durch Kristallisation aus A. getrennt. — Das 3-Brom-2,6-dimethylpyron, $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_3$, kristallisiert in verfilzten Nadelbüscheln, F. 75—76°; ll. in W., Ä., Chlf. und A.; reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme; bildet ein in wss. Lsg. teilweise dissociierendes HBr-Salz. — Nach dem völlig gleichartigen Verhalten des Pyrons und Dimethylpyrons gegen Brom und der festen Bindung des Br in den gebromten Dimethylverb. kann der Eintritt des Br in die 3- und 5-Stellung der letzteren unter Ausschluss einer Substitution in den CH_3 -Gruppen (vgl. PALAZZO, Giorn. di Science Nat. ed. Econ. 25. 207) angenommen werden. — Durch Lösen in bei 0° gesättigtem, alkoh. NH_3 oder beim Einleiten von NH_3 in die absol.-alkoh. Lsg. wird das Dibromdimethylpyron größtenteils zers. Nur ein geringer Teil geht in das Dibromdimethylpyridon (IV.) über, welches sich beim Eindampfen der ammoniakal. Lsg. abscheidet. Atlasglänzende Blättchen

IV. $\text{NH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CBr} \\ \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ aus sd. absol. A.; F. 291° unter Zers., fast unl. in Ä., W., Methylalkohol, Bzl., Lg., swl. in sd. absol. A. — Bromdimethylpyridon, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONBr}_2$, zers. sich bei 292°. — Im allge-

meinen geben 3-Oxypyrrone bei unbesetzter 2-Stellung (Komensäure) oder bei Substitution derselben durch negative Gruppen wie COOH oder Halogen (Mekensäure) mit FeCl₃ eine Rotfärbung, bei der durch positive Gruppen wie CH₃ oder OH (Maltol) eine intensive Blau- oder Violettfärbung. — Die Verss., die gebromten Dimethylpyrrone durch wss. KOH in die entsprechenden Oxyverbh. überzuführen, waren erfolglos, da die Bromkörper mehr oder weniger vollständig zerstört wurden. — Beim Erwärmen des Dibromdimethylpyrrons mit 20%ig. KOH auf 50–60°, sowie beim Kochen mit CaCO₃ und W. oder mit alkoh. Na-Alkoholat entsteht in geringer Menge ein *Bromoxydimethylpyrron*, C₇H₅Br(OH)O₂ (s. o.); Kristallblättchen, F. 106°, wl. in W.; sonst ll.; flüchtig mit Wasserdämpfen; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ tief blaurot, durch W. werden aus ihr rote Flocken gefällt. — Gegen Pyridin, Hg(CN)₂, K-Acetat, Ag₂O u. AgNO₂ ist das Dibromdimethylpyrron vollkommen indifferent; mit KCN verschmiert es.

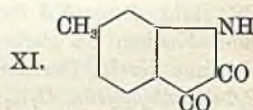
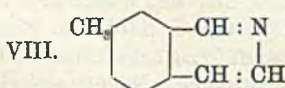
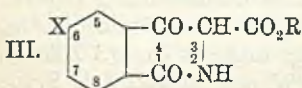
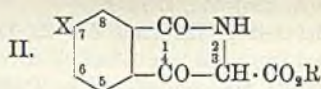
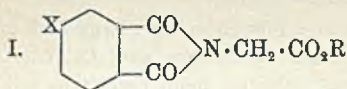
Der durch Eintragen des Acetondioxalesters in Br und Eindampfen der Lsg. erhaltene *Dibromchelidonsäureester* (II.) scheidet sich aus viel Ä. in glänzenden, flächenreichen, bei 126–127° schm. Kristallen aus, ist wl. in k. A., reichlich beim Erwärmen, swl. in Chlf., Bzl., Lg.; gibt beim Erhitzen mit konz. HCl Oxalsäure; wird mit Na-Acetatlg. zum Teil zers. — Ba-Salz. Gelbbrauner, flockiger Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3562–74. 11/11. [21/10.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

St. v. Niementowski, *Über die Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoyl-essigester*. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 285–86. — C. 1905. II. 260.)

BLOCH.

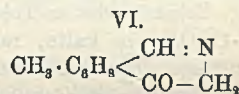
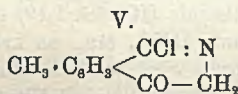
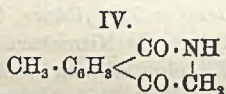
Waldemar Findekle, *Isochinolinderivate aus 1,3,4-Methylphtalsäure*. Bei der Umwandlung der im Benzolkern substituierten Phtalylglycinester (I.) können zwei isomere substituierte Oxyisocarbstyrylcarbonsäureester (II. oder III.) (vgl. GABRIEL



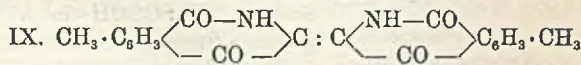
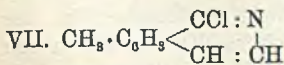
u. COLMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 980; C. 1900. I. 1018; KUSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1971; C. 1904. II. 237) entstehen. Der von dem Vf. aus dem *m*-Methylphtalylglycinester (I., X = CH₃) erhaltene *Methyloxyisocarbstyrylcarbonsäureester* hat die Zus. II., da er in 7-Methylisochinolin und 6-Methylisatin übergeführt werden kann. — Zur Darst. der 1,3,4-Methylphtalsäure (v. NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1535; BLANK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2377; C. 96. II. 1050) ging der Vf. von dem *m*-Toluidin, C₆H₄(CH₃)¹·NH₂³, aus. Das aus diesem nach dem SANDMEYERSchen Verfahren erhaltene *m*-Tolunitril, C₆H₄(CH₃)¹·CN³, (v. BUCHKA und SCHACHTEBECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 841; MELLINGHOFF, Diss., Berlin 1889; EHRLICH, Diss., Berlin 1900; REINGLASS, Diss., Berlin 1891) gibt in konz. H₂SO₄-Lsg. mit einer Lsg. von KNO₃ in H₂SO₄ bei höchstens +5° das *p*-Nitro-*m*-tolunitril, C₆H₃(CH₃)¹(NO₂)⁴·CN³; Nadeln aus A., F. 93–94° (vergl. dazu REISSERT und SCHERK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 390; C. 98. I. 835); mit Wasserdampf schwer flüchtig. Durch Sn und HCl wird bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur das Nitrotolunitril zum *p*-Amino-*m*-tolunitril, C₆H₃(CH₃)(NH₂)⁴·CN, (EHRLICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3366; C. 1901. II. 1224) reduziert; Kristalle aus 50%ig. A., F. 63° (EHRLICH, F. 60–61°). — Die durch HCl und NaNO₂

aus dem Aminotolunitril erhaltene Diazoverb. gibt mit einer 40° warmen Kupfercyanürslg. einen gelbbraunen Schlamm, dem durch Ä. das bei 117° schm. *1,3,4-Methylphthalsäurenitril*, $C_6H_3(CH_3)(CN)_2$, (GLOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2663; v. NIEMENTOWSKI, Monatshefte f. Chemie 12. 624; C. 92. I. 435) entzogen wird. Bei 6-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit rauchender HCl auf 100° im Rohr, Ausziehen des Rohrinhalts mit sd. W., Eindampfen der wss. Lsg., Ausäthern des Rückstands u. Dest. des äth. Extraktes wird das *1-Methyl-3,4-phthalsäureanhydrid*, $CH_3 \cdot C_6H_3O_2$, vom F. 92° und Kp. 295° gewonnen.

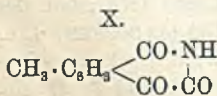
Das *Methylphthalimidkalium*, aus einer absol. alkoh. Lsg. des Methylphthalimids und 15%ig. alkoh. KOH dargestellt, bildet in W. sl. Kristalle. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Methylphthalimidkaliums mit Chloressigsäure oder zweckmäßiger aus Methylphthalylglycin, A. und HCl entsteht der *Methylphthalylglycinester* (I.); Kristalle aus h. W.; F. 97°. — Das *Methylphthalylglycin*, $CH_3 \cdot C_6H_3O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird durch Erhitzen von Methylphthalylsäureanhydrid und Glykokoll gewonnen; in W. zl. Nadeln vom F. 193—194°. — Cu-Salz. Kleine, verfilzte Nadeln. — $C_{11}H_9 \cdot O_4NaG$. Weiße Fällung. — Bei 2-stdg. Erhitzen der methylalkoh. Lsg. des Glycinesters mit Na-Methylatlg. auf 100° lagert sich dieser unter Ersatz der C_6H_5 -Gruppe durch die CH_3 -Gruppe in den *7-Methyl-4-oxyisocarbostyryl-3-carbonsäuremethylester* (II., X = R = CH_3) um; er kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 210°; die verd. alkoh. Lsg. fluoresziert violettblau. — Beim Erhitzen des Methylesters mit einer 50%ig. H_2SO_4 erhält man unter CO_2 -Entw. das *7-Methyl-4-oxyisocarbostyryl* (IV.); rötliche Kristalle, wl. in h. W. und Aceton, etwas leichter in A. — Das Isocarbostyryl gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit $POCl_3$ auf 160—170° das aus Eg. kristallisierende *7-Methylchloroxyisochinolin* (V.). — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Methoxyisocarbostyryls mit HJ (Kp. 127°) u. rotem P auf 180° entsteht das *7-Methyl-4-oxyisochinolin* (VI.); verfilzte Kristallnadeln aus h. W., F. 162°. — Das Oxyisochinolin geht bei



$\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit $POCl_3$ in das ölige, mit Wasserdämpfen flüchtige *7-Methyl-1-chlorisochinolin* (VII.) über. — Pikrat. F. 141°. — Durch 3-stdg. Erhitzen der Chlorverb. mit HJ (D. 1,7) und rotem P auf 180° wird das *7-Methylisochinolin* (VIII.) als weiße, isochinolinartig riechende M. vom F. 60° gewonnen. — Pikrat. F. 197°. — Chromat. Kristalle. F. 126°. — $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_3PtCl_4$. F. 225° unter Zers. — Die Konstitution der bei dieser Reaktionsfolge erhaltenen Base als 7-Methylverb. ergibt sich aus der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften von den des a priori möglichen 6-Methylisochinolins (POMERANZ, Monatshefte f. Chemie 18. 3; C. 97. I. 865). Durch $K_2Cr_2O_7$ wird das Methoxyisocarbostyryl in h. HCl-Lsg. zu einer tiefroten M. oxydiert, welche auch bei dem Stehen der Mutterlaugen des Isocarbostyryls oder seiner Lsg. in verd. KOH entstehen. Aus Nitrobenzol scheidet sich der *Dimethylcarbindigo* (XI.) als ein aus rotbraunen Nadeln bestehendes Pulver



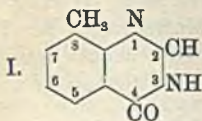
aus, das beim Reiben einen metallischen, grünen Glanz annimmt. — Durch Eintragen des Methoxyisocarbostyryls in rauchende HNO_3 , Versetzen der Lsg. mit Eis, Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbade u. Füllen mit W. wird das *7-Methylphthalonimid* (X.) erhalten; sternförmig angeordnete, federartige Nadeln aus 50%ig. A., F. 213°. — Die durch Füllen der natronalkal. Lsg. des Phthalonimids mit HCl erhaltenen Nadeln vom F. 173° scheinen die *Methylphthalonaminsäure*,



scheinen die *Methylphthalonaminsäure*,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, darzustellen. Dafs diese S. in der alkal. Lsg. vorhanden ist, beweist die B. des *6-Methylisatins* (XI.) bei der Oxydation mit einer wss. NaClO -Lsg.; rote, strahlenförmig angeordnete Nadeln, F. 169° ; gibt die Indopheninrk. — Nach der Verschiedenheit des vorliegenden Methylisatins von dem bereits bekannten *5-Methylisatin* (P. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2265) muß erstere Verb. die CH_3 -Gruppe in der 6-Stellung enthalten. Hieraus ergibt sich dann die oben gewählte Konstitution des Methylphtalonimids und des Methylxyisocarbostyrils als 7-Methylverb. — Bei 1-stdg. Erhitzen des Methylphtalonimids mit konz. HCl auf 110 – 120° wird die *Methylphtalonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, erhalten; kleine Kristalle aus wenig W.; F. ca. 103° . — $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5$ Ag. Weifse Fällung. — Die S. gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat hellgelbe, bei 213° unter Schäumen schm. Nadelbüschel, welche das *Hydrazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, oder *Hydrazonanhydrid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ (?), darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3542–53. 11/11. [14/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Waldemar Findeklee, *Über Nitro-m-toluylsäuren*. Das aus dem *m*-Tolunitril gewonnene 4-Nitrotolunitril-(3) (s. vorst. Ref.), dessen Konstitution durch Überführung in die 1,3,4-Methylphtalsäure festgestellt ist, gibt bei 2 stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 150° die bei 134° schm. *4-Nitrotoluylsäure*-(3), und diese mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ die *4-Aminotoluylsäure*-(3) vom F. 175° . — Nach den Angaben im BELSTEIN Hptw. II. 1337–38 soll bei der Nitrierung der *m*-Toluylsäure neben einer 2-Nitrotoluylsäure vom F. 182° eine 4-Nitrotoluylsäure vom F. 219° entstehen, und die letzterer S. entsprechende Aminosäure bei 172° schm. JACOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2358) gibt umgekehrt den F. 182° für die 4-Nitrosäure und den F. 219° für 2-Nitrosäure an. Die Umkehrung ist durch eine Arbeit von PANAOTOWICZ (J. f. pr. Chem. [2] 33. 62) veranlaßt worden. — Trägt man die durch 6-stdg. Erhitzen des *m*-Tolunitrils mit HCl (D. 1,19) erhaltene *m*-Toluylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, in kalte, rauchende HNO_3 ein, so kristallisiert die Nitrosäure vom F. 219° aus. Aus den Mutterlaugen wird zunächst durch Eis eine Fällung erhalten, welche sich als ein Gemisch (F. ca. 182°) von 4-Nitrosäure mit der bei 201° schm. S. erweist. Beim Eindampfen des Filtrats dieser Fällung scheidet sich dann ein beim Erkalten erstarrendes Öl aus, welches sich als identisch mit der bei 134° schm. 4-Nitrotoluylsäure erweist. — Mit Sn u. HCl gibt die Nitrotoluylsäure vom F. 219° eine bei 172° schm. Aminosäure, die Nitrosäure vom F. 134° eine bei 175° schm. Aminosäure. Beide Aminosäuren lassen sich durch Erhitzen mit Formamid auf ca. 130° (v. NIEMENTOWSKI, J. f. pr. Chem. [2] 51. 564; C. 95. II. 300; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. Ref. 782) in Chinazolonderivate überführen. — Aus der Aminsäure, F. 172° , entsteht das *8-Methylchinazolon* (I.), Nadelchen aus A., F. 251° ; gibt ein kristallinisches Pt-Salz und Chromat. — Aus der Aminosäure vom F. 175° erhält man das *6-Methylchinazolon* (EHRlich, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3366; C. 1901. II. 1224); F. 255° . — Hiernach enthalten die beiden Aminosäuren $\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ in *o*-Stellung zueinander, in der gleichen Stellung befinden sich mithin $\text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$ in den



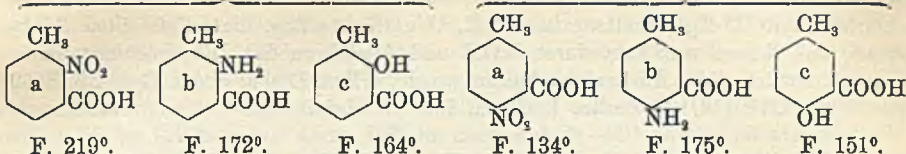
zugehörigen Nitrosäuren. Da sich von der Toluylsäure nur zwei Nitrosäuren mit $\text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$ in *o*-Stellung (IIa. und IIIa.) ableiten, und der S. vom F. 134° die Formel IIIa. zukommt, so bleibt für die S. vom F. 219° nur die der *2-Nitrotoluylsäure* (IIa.) übrig.

Für die Aminosäuren ergeben sich dann die Formeln IIb. und IIIb.; von den aus ihnen erhaltenen Oxyssäuren ist die *Kresolcarbonsäure* (IIc.) (JACOBSEN, l. c.) als *2-Oxy-m-toluylsäure*, die *Homosalicylsäure* (IIIc.) (PANAOTOWICZ, l. c.) als *4-Oxy-m-toluylsäure* zu formulieren. — Die oben erwähnten Widersprüche sind durch eine

unrichtige Beobachtung des F. der 4-Aminotoluylsäure (172 statt 175°) seitens PANAOTOWICZs veranlaßt worden, der daher seine Aminosäure für identisch mit der von JACOBSEN aus 2-Nitrotoluylsäure vom F. 219° gewonnenen hielt.

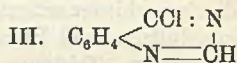
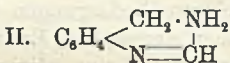
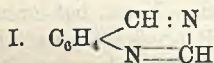
II.

III.



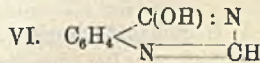
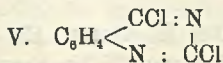
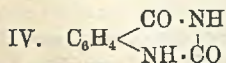
4-Nitro-*m*-toluylsäure (IIIa.). Derbe Nadeln aus h. W. F. 134°. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Na}$. Weiße Fällung. — *Amid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, beim Erhitzen des Nitrotolunitrils mit HCl auf 100° erhalten; flache Nadeln aus A., F. 176—177°, wl. in W., ll. in A. — 4-Amino-*m*-toluylsäure (IIIb.). F. 175° (EHRlich 172,5°, PANAOTOWICZ 172°). — Das *Amid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, bildet sich, wenn bei der Reduktion des 4-Nitro-*m*-tolunitrils die Temperatur zu hoch steigt. Kristalle, F. 179°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3553—58. 11/11. [14/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

S. Gabriel u. J. Colman, *Zur Kenntnis des Chinazolins (III)*. (Vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 806; C. 1903. I. 977; GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3645; C. 1904. II. 1512.) Zur Darst. des für die Gewinnung des Chinazolins (I.) erforderlichen Dihydrochinazolins (II.) kommt außer den bisher hierfür verwendeten Verbb. (l. c., sowie GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1317; C. 96. I. 1274) das 4-Chlorchinazolin (III.) (GABRIEL, STELZNER, l. c.) in



Betracht. Während selbst stärkste HJ aus dem Chlorchinazolin lediglich 4-Oxychinazolin zurückbildet, erhielten die Vf. durch Reduktion des Chlorkörpers mit einer Lsg. von HJ in Eg. — 100 g Eg. nehmen ca. 60 g HJ auf — in geringer Ausbeute das Dihydrochinazolin. — Das 4-Oxy-6-methylchinazolin (F. 255°, EHRlich, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3377; C. 1901. II. 1224) gab bei 1-stdg. Kochen mit POCl_3 das 6-Methyl-4-chlorchinazolin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$; Nadeln aus Lg. oder PAe., F. 107—108°; es geht mit rauchender HJ wieder in den Oxykörper über. — Das aus dem 8-Methyl-4-oxychinazolin (FINDEKLEE, S. 1680) dargestellte 8-Methyl-4-chlorchinazolin kristallisierte aus Lg. oder PAe. in Nadeln vom F. 130°; verhält sich gegen rauchende HJ wie sein Isomeres. — Durch Eintragen von 4-Chlorchinazolin in HJ-Eg. und Fällen der kurz aufgekochten Lsg. mit W. wurde ein graphitähnliches Perjodid erhalten. Aus seiner durch SO_2 entfärbten wss. Lsg. wurde durch KOH und Ausschütteln mit Ä. das Dihydrochinazolin (II.) als ein kristallinisch erstarrendes Öl in durchschnittlich 25% Ausbeute gewonnen.

Durch Eindampfen der wss. Lsg. von Anthranilsäure mit Kaliumcyanat wurde das K-Salz, und aus diesem durch verd. HCl die *o*-Uraminbenzoesäure, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, als feines Kristallpulver erhalten. — Beim Abdampfen des K-Salzes mit 20%ig. HCl und Auslaugen des Rückstandes mit h. W. blieb das 2,4-Dioxychinazolin (IV.) ungelöst. — Bei 1½-stdg. Kochen der Dioxyverb. mit POCl_3 und Fällen der Lsg. mit Eis wurde das 2,4-Dioxychlorchinazolin (V.) (ABT, J. f. pr.



Chem. [2] 39. 150) als kristallinisch erstarrendes Öl erhalten. — Durch Erwärmen

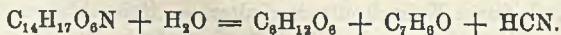
der Dichlorbase mit rauchender HJ und PH₄J auf 50—60° entstand ein Brei, aus dem durch Zugabe von W. das HJ-Salz des 4-Oxychinazolins (VI.) isoliert wurde. — Die Rk. verläuft analog den am 4-, bzw. 2-Chlorchinazolin unter gleichen Bedingungen gemachten Beobachtungen, indem auch in diesen Basen das Halogen bei 4 durch OH, bei 2 durch H ersetzt wurde. — Die durch Erwärmen der Dichlorbase mit HJ-Eg. erhaltene u. mit H₄PJ entfärbte Lsg. hinterließ einen Rückstand, aus dessen wss. Lsg. durch KOH und Ausäthern das Dihydrochinazolin in durchschnittlich 43% Ausbeute erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3559 bis 3562. 11/11. [14/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Huiskamp, *Bemerkungen zur Fibringlobulinfrage und Erwiderung*. Vf. wendet sich gegen HEUBNERS Bemerkungen zu seiner eigenen Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 182; C. 1905. I. 1660) und präzisiert seinen Standpunkt folgendermaßen. Eine einfache hydrolytische Abspaltung des Fibringlobulins ist nicht das wesentliche bei der Gerinnung. Denn man kann das Fibringlobulin mit schwach alkal. NaF-Lsg. zum größten Teil aus dem Fibrinogen entfernen, ohne dafs der Rückstand Fibrin ist. In dieses geht es vielmehr erst durch eine unbekannte Molekülveränderung durch Fibrinferment über. (Zeitschr. f. physiol. Ch. 46. 273 bis 279. 21/10. [12/9.] Utrecht. Physiolog. Lab. der Univ.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

M. Raciborski, *Über die obere Grenze des osmotischen Druckes der lebenden Zelle*. Vf. weist auf die außerordentlich große Anpassungsfähigkeit vieler Pflanzen an die verschiedenartigsten äußeren Bedingungen hin. Seine Verss. hat er mit Schimmelpilzen und Phanerogamen angestellt. Er fand z. B., dafs Sinapis alba, Salsola tragus, Triticum vulgare und Lotus uliginosus auf der folgenden Lsg. wuchsen: $\frac{1}{16}$ -n. NaCl oder 0,37 g NaCl auf 100 ccm H₂O; osmotische Druckwrkg. 2,7 Atmosphären. Bei 5,41 Atmosphären wuchsen aufser Sinapis alle übrigen und Salsola und Triticum sogar bei 10,83 Atmosphären. Vf. verwendete die Samen dieser Pflanzen. Keine der untersuchten Blütenpflanzen keimte bei 21 Atmosphären. Die Pilze sind sehr widerstandsfähig. Sie wuchsen auf konz. NaCl-Lsgg. Es zeigte sich eine deutliche erbliche Anpassung. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 461—71. Juli. [5/6.*]) ADBERHALDEN.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Über das Sambunigrin, ein neues, Cyanwasserstoff lieferndes Glucosid aus den Blättern des schwarzen Holunders*. II. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad des sciences s. S. 1268 u. 1503.) Nachzutragen ist folgendes. Die Extraktion der getrockneten Blätter kann auch auf dem Wege der Perkolatation durch kalten 90%ig. A. erfolgen. Das Arbeiten mit getrockneten Blättern ist dem mit frischen Blättern vorzuziehen. — Die Spaltung des Sambunigrins in HCN, Benzaldehyd und Glucose durch Emulsin oder Aspergillusenzyme geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

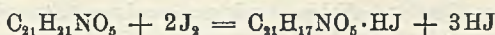


Die Blätter des Pyramidenholunders enthalten ebenfalls Sambunigrin und KNO₃. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 385—91. 1/11.) DÜSTERBEHN.

J. O. Schlotterbeck u. Walter H. Blome, *Ein Beitrag zur Chemie von Bocconia Cordata*. Bei der Extraktion von 25 kg gepulverter Wurzel von Bocconia Cordata mit absol. A. durch 24-stdg. Perkolation wurden, in fraktionierter Kristalli-

sation getrennt, 87 g reines, kristallisiertes *Protopin*, 85 g reines, gut kristallisiertes β -Homochelidonin und verhältnismäßig geringe Mengen einer Mischung von Cheletrythin, Sanguinarin und eines in feinen, bei 100° schm. Nadeln kristallisierenden Alkaloids gewonnen.

Näher untersucht wurde das β -Homochelidonin, das, soweit es sich aus der absol. alkoh. Lsg. rasch abschied, bei 158° schm., dagegen in den sich langsam abscheidenden Teilen F. 167—168° zeigte. Aus den Resultaten, die bei der Einw. von HCl auf β -Homochelidonin erhalten wurden, schlossen Vff., daß sie es hier mit einer Mischung von Substanzen u. nicht mit einem chemischen Individuum zu tun hatten. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 85—90° entwickelt sich Methylchlorid, und ein fester, in h. W. l. Körper entsteht, aus dessen Lsg. wss. NH₃ und Na-Bicarbonat einen in NaOH l. Nd. ausfällen. Ä. liefert keinen Auszug, Chlf. extrahiert eine geringe Menge einer unbestimmten, gelblichen Substanz. Die N₂-Best. eines Benzoylderivats nach SCHOTTEN-BAUMANN gab keine günstigen Analysenresultate, ein Acetylderivat stimmt bei der Analyse auf eine Triacetylverb. des β -Homochelidonins, für das die Formel C₂₁H₂₁NO₅ angenommen wird. Die Einw. von alkoh. Jod auf β -Homochelidonin sollte nach der Gleichung:



verlaufen. Versuche lehrten, daß beträchtlich weniger Jod an der Rk. teilnahm. Beim 5—6-stdg. Erhitzen des β -Homochelidonins mit dem 10-fachen Gewicht Chlf. und dem doppelten seines Gewichtes PCl₅ unter Druck auf 90—100° wurde ein lichtgelbes, bei 198° schm. salzsaures Salz einer im übrigen chlorfreien Verb. erhalten. Schliesslich haben Vff. in den Wurzeln von *Bocconia Cordata* noch hexagonale, mikroskopische, durchsichtige Säurekristalle gefunden, die bei —18° aus alkoh. Lsg. zur Abscheidung gekommen, aber noch nicht weiter untersucht sind. (Pharmaceut. Review 23. 310—21. Oktober. [Juni.] School of Pharmacy. Univ. of Michigan.)

LEIMBACH.

M. Raciborski, *Oxydierende und reduzierende Eigenschaften der lebenden Zellen. Abteilung I. Über die oxydierende Fähigkeit der Resorptionsfläche der Wurzel der Blütenpflanzen.* Die reduzierende Wrkg. der Wurzeloberfläche kann man demonstrieren, indem man auf Jodstärkefielispapier Wurzeln wachsen läßt. Es tritt Entfärbung ein. — Um die extrazelluläre Oxydation nachzuweisen, empfiehlt Vf. α -Naphthylamin. Bei der Oxydation entsteht das violettblaue Oxynaphtamin. Geeignet ist auch *Benzidin*, das in einen violettbraunen Körper übergeführt wird. Verwendet wurde auch *Phenolphthalein*, *Ferrosalze* (Ferroammoniumsulfat), dann *Aloe Barbados*, deren wss. gelbe Lsg. in Rot übergeht, *Guajakharz*, *Phlorhizin* (Orangefärbung), *Kaffeegerbsäure* (wird dunkelblau), *Pyrogallol*, *Leukomethylenblau*, *Ursol*. Vf. verwendete mit den Lsgg. dieser Stoffe getränkte Papierstreifen. Die Wurzeln aller untersuchten Pflanzen oxydierten. Die Fähigkeit zu oxydieren ist streng auf die Zellen der resorbierenden Fläche lokalisiert. Auch bei Luftabschluss tritt Oxydation ein, jedoch in geringerem Umfange, als wenn Luft-O zur Verfügung steht. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 338—46. Juni.)

ABDERHALDEN.

J. Dumont, *Einfluss der verschiedenen Lichtstrahlen auf die Wanderung der Albuminoide im Getreidekorn.* Nach den Unterss. von LAURENT, MARCHAL und CARPIAUX (Bull. Acad. Sciences de Belgique 32. 815) ist zur B. der Albuminoide in den Pflanzen Licht nötig, wobei die brechbarsten Strahlen die wirksamsten sind. — Vf. untersuchte den Transport der Albuminoide im Weizen während der Periode des Reifens, von der Blütezeit an, unter Holzgestellen, deren Ober- u. Seitenflächen mit gefärbten Gläsern versehen waren. Die auf 2 Jahre ausgedehnten Unterss.

zeigten, daß der N-Gehalt in den Körnern und Spelzen der unter farbigen Gläsern gereiften Pflanzen höher war als in den nicht bedeckten Kontrollpflanzen, u. zwar zeigt die Wirksamkeit der Strahlen auf die Anreicherung des Getreides an Stickstoff folgende absteigende Reihe: grün, schwarz, blau, rot. Es sind also die Strahlen am wirksamsten auf die Wanderung der Albuminoide im Weizenkorn, die die Funktion des Chlorophylls am wenigsten beeinflussen. Der unter den gefärbten Gläsern gezogene Weizen war in jeder Beziehung durchaus normal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 686—88. [30/10.*]) RONA.

L. Bordas, *Nebendrüsen der Sericterien der Larven von Io Irene*. Das Sekret der accessorischen Drüsen der Sericterien bei den Larven der Io Irene ist eine helle, hyaline, mehr oder weniger klebrige Fl., die zweifellos das Zusammenkleben der einzelnen Seidenfäden bewirkt und vielleicht das schnelle Erhärten des Gespinnntes hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 690—91. [30/10.*]) RONA.

E. Godlewski, *Die Hybridisation der Echinoideen- und Crinoideenfamilie*. Vf. versuchte, Eier von Echinoideen mit dem Sperma von *Antedon rosacea* zu befruchten. Es gelang, Eier von *Echinus mikrotuberculatus*, *Strongylocentrotus lividus* und *Sphaerechinus granularis* zu befruchten, wenn die Alkaleszenz des Seewassers durch den Zusatz von 0,75—1,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH erhöht wurde. Die Furchung geht nach dem Typus des weiblichen Individuums vor sich. Überhaupt wird durch das Eindringen des Samenfadens nur die Teilung der Eizelle angeregt. Eine Übertragung fremder Eigenschaften findet nicht statt. Die Entw. blieb bei den verschiedenen Untersuchungsobjekten in verschiedenen Stadien stehen. Vf. machte auch den Vers., kernlose Stücke von Echinuseiern mit Antedonpermatozoen zu befruchten. Es gelang, in einigen Fällen die Entw. anzuregen. Selbst diese kernfreien Stücke entwickelten sich nicht nach dem Antedontypus. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 501—6. Juli.) ABDERHALDEN.

J. Mc Guire, *Über die Speisung des Froschherzens*. Hervorzuheben sind aus den Einzeldaten, daß Mischungen von 1 Teil Blut und 2 Teilen physiologischer NaCl-Lsg. das Froschherz zu maximaler Leistung befähigen. Blut mit gelösten Blutkörperchen vergiftet das Herz so, daß es leistungsunfähig wird, aber doch sich wieder erholen kann. KCl lähmt schon 1:500 Blutmischung. Lsg. von 1:1000 begünstigen die Herzarbeit, noch besser sind Lsgg. von 1:4000. Schon Lsgg. von 1:160000 K(OH) zeigen eine Wrkg. Gasfreies Serum ernährt so gut, wie O-haltiges. CO₂-reiches Blut lähmt das Herz. (Z. f. Biolog. 47. 289—311.) ABDERHALDEN.

H. Leo, *Über die Wirkungsweise von Salzsäure und Pepsin bei der Eiweißverdauung*. Fibrin vermag mit HCl in doppelter Weise zu reagieren. Die eine besteht darin, daß sich Fibrin mit HCl zu der bekannten gallertig gequollenen Verb. vereinigt, die durch W. nicht in nennenswertem Maße zerlegt wird, deutlich sauer auf Lakmus reagiert und CaCO₃ neutralisiert. Diese Verb. ist stets das erste Prod. der Anlagerung von HCl an Fibrin, sie bildet sich immer, bevor das Pepsin verdauend wirkt. Jedoch ist diese vom Fibrin festgebundene Menge HCl nicht genügend für den Eintritt der Pepsinverdauung. Hierzu ist stets eine weitere neue Menge HCl nötig, die dann die 2. Art der Rk. zwischen HCl und Fibrin bewirkt. Bisher nahm man an, daß HCl die Vermittlerrolle zwischen Pepsin und Fibrin bilde. Vfs. Verss. machen diese Anschauung unmöglich, man muß vielmehr im Sinne P. EHRLICHs die Wrkg. eines thermolabilen Amboceptors (des Pepsins) und eines thermostabilen Komplements (der HCl) annehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 286—92. 21/10. [20/9.] Bonn. Medizin. Univ.-Poliklinik.) NEUBERG.

L. Sitowski, *Biologische Beobachtungen über Motten*. Vf. züchtete Motten auf Watte, und zwar speziell *Tineola biselliella*. Beim Verlassen der Puppe entleert die Motte ihren Darm. Diese Masse gibt Murexidprobe. Die Raupen zeigen im Ösophagus alkal. Rk., ebenso im Chylusdarm, erst der Mastdarm reagiert sauer. Eiweiß, Fett und Kohlehydrate werden offenbar verdaut. Stärke wird wenig angegriffen. — Vf. fütterte die Raupen ferner mit *Sudan III*. Bald trat Rosafärbung ein. Die Muskeln und das Chitin blieben frei. Auch die Eier wurden gefärbt u. so gewissermaßen die Farbe vererbt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 534—48. Juli.)
ABDERHALDEN.

Julius Ries, *Über die Erschöpfung und Erholung des centralen Nervensystems*. (Versuche an Fröschen.) Hervorgehoben sei, daß nach 1½—2-stündiger Perfusion mit physiologischer NaCl-Lsg. Frösche auf Säurehautreize nicht mehr reagieren und auch nicht auf Hornhaut- und Nasenschleimhautreize. Strychninlsg. von 0,0005‰ rufen schon nach Einbringung von 1 ccm der Lsg. Krämpfe hervor. Nach 15—20 Minuten erlöschen die Krämpfe, wenn während dieser Zeit die Perfusion mit Strychninsalzwasserlsg. fortgesetzt wird. Strychnin mit Serum unterbricht die Krämpfe 40 Minuten lang. — War durch NaCl-Lsg.-Perfusion die Erregbarkeit unterbrochen, so konnte sie durch 15 Minuten langes Durchleiten von Kaninchenserum wieder hervorgerufen werden. Durch RINGERSche Lsg. wurde die wiedergewonnene Erregbarkeit nach 12 Minuten aufgehoben. Aus den Resultaten anderer entsprechender Verss. kann man schließen, daß keine Salzlsg. die Erregbarkeit des centralen und peripheren Nervensystems sowie die Leistungsfähigkeit der Muskeln erhalten kann, wohl aber sind dazu serumeiweißhaltige Perfusionsfl. befähigt. (Z. f. Biolog. 47. 379—99. Bern. Hallerianum.)
ABDERHALDEN.

A. Beck, *Über die Wirkung der Radiumstrahlen auf die peripheren Nerven*. Bei 8 von 13 untersuchten Kaninchen wurde nach Radiumbestrahlung das Verschwinden der Sensibilität beobachtet. Bei den übrigen Kaninchen war sie nur herabgesetzt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 286—89. Mai.)
ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kolkwitz, *Die Beurteilung der Talsperrenwässer vom biologischen Standpunkt*. Auf Grund gemeinschaftlich mit Thiesing ausgeführter Unterss. des W. aus der Remscheider Talsperre hat sich Vf. von der segensreichen Einrichtung der Talsperren für die Wasserversorgung überzeugt, wenn sie gut gebaut und gut geleitet werden. Die beste Reinigung für einen Wasserlauf, der nicht einwandfrei erscheint, z. B. fäulnisfähige Stoffe zeigt, ist die Einschaltung eines Stausees von genügender Größe. Es findet darin eine ausreichende Sedimentation der Schwebstoffe, eine sehr starke Verdünnung von pathogenen Keimen, die mit den Zuflüssen in das Sperrenwasser hineingelangen, statt; schon diese allein bilde einen beachtenswerten Sicherheitsfaktor gegen die Infektionsgefahr durch Talsperrenwasser. Ferner wirke auch noch das Licht keimtötend, und die in jedem See freischwebenden kleinen Organismen, die man in ihrer Gesamtheit als „Plankton“ bezeichnet, sind „Bakterienfresser“, welche für die Reinigung des W. mit in Betracht kommen. Vf. erhebt sich (wie EMMERICH) zu dem Ausspruche, daß „hier ein Faktor vorliegt, der Zerstörung pathogener Keime bedeutet“. Die Chlorophyllpflanzen, die ebenfalls im Talsperrenwasser sich ansiedeln, produzieren O und versorgen dasselbe mit diesem Element. Andere nützliche Organismen befinden sich im Schlamm, die im Verein

mit den bakteriellen Erregern der Sumpfgasbildung u. a. m. eine gewisse Schlammverzehrung bewirken.

Neben diesen die Selbstreinigung bewirkenden Faktoren kommen bei Talsperren auch Kalamitäten vor, z. B. Hineingeraten durch den Regen abgespülter pflanzlicher und mineralischer Stoffe, die zur Fäulnis neigen. Mit der Zeit wird durch die Selbstreinigung dieser Übelstand beseitigt. Hierzu gehört ferner das zeitweise Überhandnehmen der Planktonorganismen, die die Filtration erschweren, das Auftreten eines schwach fischigen Geruchs, hervorgebracht durch gewisse Planktonalgen (Sternalge u. dgl.). Einen Bestand an Fischen läßt Vf. für Talsperren zu; die Fische dürfen aber nicht gefüttert werden.

Vf. bespricht die Art der Filtration, die man für Sperrenwasser anwenden kann. Es kommen in Betracht Sandfilter und Rieselwiesen, die man hinter die Sperren legen muß; erstere verdienen den Vorzug. Schliesslich demonstriert Vf. die Planktonunters. mittels des Planktonnetzes und bespricht die Nützlichkeit derselben für die Wasserunters., selbst für diejenige von Grundwasser. (J. f. Gasbel. 48. 934—38. 21/10. Vortrag auf der 45. Jahresvers. des Dtsch. Ver. von Gas- u. Wasserfachmännern in Koblenz. Vers.- u. Prüf.-Anst. f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung Berlin.)

PROSKAUER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 447—49. 1/10. und 487—91. 1/11. Stettin.)

WOY.

Et. Barral, *Über ein Papayin-Fleischpulver*. Das von DA SILVA BRAGA in Ouro-Preto, Brasilien, aus Ochsenfleisch u. dem wss. Saft von *Carica Papaya* unter Zusatz von wenig HCl dargestellte Fleischpulver besaß eine hellbraune Farbe und einen angenehmen Geruch nach gebratenem Fleisch. Die Analyse lieferte folgende Werte: W.: 14,07%, davon 5,94% im Vakuum über H_2SO_4 , der Rest bei 110°, Eiweißsubstanz: 69,81%, davon 45% in W. unl., 24,81% Peptone, Fett: 8,99%, Asche: 4,55%, Extraktivstoffe: 2,58%. Die Acidität entsprach 1,13% HCl. Die in W. unl. Eiweißstoffe bestanden in der Hauptsache aus Myosin und Plastein. Die Asche enthielt, berechnet auf 100 Tle. Pulver, 1,53% P_2O_5 , 0,53% NaCl und 0,83% Fe. Der Nährwert dieses Fleischpulvers ist viermal größer, als der von Ochsenfleisch. Tierverss. ergaben, daß nicht die Peptone, sondern die in W. unl. Eiweißstoffe, vornehmlich das Plastein, es sind, welche leichter assimiliert werden, als die Eiweißstoffe des gekochten Ochsenfleisches, und eine Zunahme des Körpergewichtes bewirken. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 392—95. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

Et. Barral, *Über ein Papayinfleischextrakt*. Das von DA SILVA BRAGA dargestellte Fleischextrakt besaß die Konsistenz eines weichen Extraktes, einen schwach an gebratenes Fleisch erinnernden Geruch und einen schwach salzig-sauren Geschmack. Es löste sich langsam in k., rasch in h. W. mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes. Die Analyse ergab folgende Werte: W.: 28,25%, davon 14,08% im Vakuum über H_2SO_4 , der Rest bei 110°, Peptone: 49,02%, Fett: 3,01%, Asche: 10,64%, Extraktivstoffe: 9,08%. Die Asche enthielt, auf 100 Teile Extrakt berechnet, 1,57% P_2O_5 , 2,91% NaCl. Der Nährwert des Extraktes ist etwa dreimal größer als der von Ochsenfleisch. Tierverss. ergaben, daß man mit Vorteil bis zu $\frac{1}{6}$ der Eiweißstoffe der Nahrung durch die Peptone des Extraktes ersetzen kann. Bei größeren Dosen tritt Durchfall ein. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 395—96. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

E. Parow, *Untersuchung gefrorener Kartoffeln (Chuño) aus Bolivien*. Das *Chuño* genannte Dauerpräparat wird in der Weise hergestellt, daß die Kartoffeln auf die Erde geschüttet und mit W. übergossen werden. Innerhalb einer Nacht

erfrieren sie und werden durch Überlegen eines Brettes von den Eingeborenen getreten und so ihres Wassergehaltes größtenteils beraubt. Der verbleibende Rückstand wird der Luft ausgesetzt, wodurch sein Wassergehalt bis auf 15% zurückgeht; durch Einlegen in W. nehmen die Dauerkonserven die Kartoffelform wieder an und können nach dem Kochen genossen werden. Die Verss., durch Abschlämmen die Stärke aus der feingemahlten Substanz von den Zellbestandteilen zu trennen, gaben ein negatives Resultat; es gelang nicht, auch bei Anwendung von S., die Stärke zum Absetzen zu bringen. Wohl aber erreicht man dies, sobald man die Dauerkartoffeln vorher 24 Stunden in W. eingeweicht hatte. Die Stärkekörner zeigen mkr. in der Nähe des Kernes einen Rifs, der bei der Stärke aus gewöhnlichen Kartoffeln fehlt. Die diastatische Einw. auf die Stärke des Chuño ging ziemlich schnell von statten. — Die Geschmacksprüfung bezeichnet Vf. als gelungen. Chuño enthielt im Vergleich zu deutschen Trockenkartoffeln:

In der Trockensubstanz:						
	W.	Protein	Fett	N-freie Extraktivstoffe	Rohfaser	Asche
Chuño	14,54	7,05	0,61	86,59	1,93	3,32%
Trockenkartoffeln aus Deutschland:	—	6,12	0,50	86,70	2,17	4,50%.

Beide auf ganz verschiedene Weise hergestellten Dauerpräparate hatten also annähernd dieselbe Zus. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 405. 26/10. Lab. des Ver. der Stärkeinteressenten in Deutschland.) PROSKAUER.

Utz, *Zur Untersuchung von Leberwurst*. Im nördlichen Baiern wird vielfach zu Leberwürsten ein Zusatz von Weiskohl gegeben. Gegen einen Verkauf derartiger Würste als „Krautwürste“ ist nichts einzuwenden, ihren Verkauf als „Leberwürste“ schlechthin hält Vf. für eine strafbare Täuschung. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 389. 30/8. [6/9.] Würzburg. Chem. Abteilung der hyg.-chem. Untersuchungs-Station.) WÖY.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ernst Pieszczeck, *Zur Natur der farbigen Steinsalze*. In den Lagerstätten des gewöhnlichen, farblosen Steinsalzes findet man als Seltenheit lebhaft blau, rot, auch grün gefärbte Partien dieses Salzes. Über die Färbung des blauen und grünen Steinsalzes gibt H. CREDNER an, daß sie durch kleine Mengen von Kupferverbh. oder auch von Bitumen verursacht werde. Die Unterss. des Vfs. ergaben jedoch, daß die Annahme CREDNERS eine irrige ist. Dagegen verdamt das rote Steinsalz, ebenso der rote Karnallit seine Färbung beigemengtem Eisenoxyd; dieses war beim ersten Salz amorph, beim letzteren kristallinisch (Eisenglimmer), in beiden Fällen aber manganfrei. (Pharm. Zeitung 50. 929—30. 4/11. Halle.) DÜSTERBEHN.

A. L. Day, E. T. Allen und J. P. Iddings, *Isomorphismus und thermische Eigenschaften der Feldspäte*. Die beiden erstgenannten Autoren geben einen ausführlichen Bericht über die exakten Verss., deren Resultate bereits (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 93—142; C. 1905. I. 952) veröffentlicht wurden. Die erhaltenen FF. u. DD. von künstlich dargestelltem Anorthit, Albit u. fünf intermediären Feldspäten sind unten tabellarisch zusammengestellt. Für Albit u. Mikroklin läßt sich ein eigentlicher F. nicht angeben, indem einzelne Kriställchen 150 und mehr Grad Wärme mehr gebrauchten, um zu schmelzen, als andere. In gleicher Weise geben

viskose und schlecht leitende Schmelzen keine konstanten Verfestigungspunkte, so daß letztere sich durchaus nicht zu physikalischen Konstanten eignen. — Im zweiten Teile berichtet **IDDINGS** über die physikalische, namentlich optische Unters. der synthetisch erhaltenen Feldspäte.

Feldspat	F.	D. (Kristalle)	D. (Glas)
An	1532°	2,765	2,700
Ab ₁ An ₃	1500°	2,733	2,648
Ab ₁ An ₂	1463°	2,710	2,591
Ab ₁ An ₁	1419°	2,679	2,533
Ab ₂ An ₁	1367°	2,660	2,483
Ab ₃ An ₁	1340°	2,649	2,458
Ab	—	2,605	2,382.

(Published by the Carnegie Institution of Washington 1905. 95 S. u. 26 Taf.; Sep. der Vff.) ETZOLD.

A. J. Moses, *Kristallisation des Luzonits*. *Luzonit* galt als dimorph mit *Enargit*, war aber noch nicht gemessen worden. Nach Vfs. kristallographischen Unters. darf der *Luzonit* nur als Varietät des *Enargits* gelten. (Am. J. Science, **SILLIMAN** [4] 20. 277—84.) ETZOLD.

E. Weinschenk, *Über die Skeletteile der Kalkschwämme*. Vf. stellt sich die Frage, ob die auf anorganischem Wege entstandenen Calciumcarbonatkristalle verschieden sind von denen, die in Organismen sich bilden. Was im speziellen die sog. Kalkspatskelette, zu denen die der Kalkschwämme gehören, anlangt, so bilden die Kalknadeln derselben einheitliche Individuen, deren kristallographische Orientierung aber keinerlei Zusammenhang mit ihrer äußeren Gestalt aufweist. Was die Spaltbarkeit betrifft, so verlaufen die Bruchflächen genau so geradflächig u. reflektieren ebenso vollkommen das Licht wie beim Kalkspat. Wenn Spaltbarkeit und Glanz bei den Schwammnadeln geringer zu sein scheinen, als beim Kalkspat, so ist das auf innige Durchflechtung mit organischer Materie zurückzuführen. Für letztere spricht auch das Bräunen u. Zerfallen zu feinsten Rhomboederchen beim Erhitzen der Schwammnadeln, ferner das verhältnismäßig leichte Zerfallen in konz. Laugen. Die Nadel erscheint als Kalkspatindividuum, dessen erster Baustein ganz beliebig gelagert war, während die fernere Formentfaltung durch den kalkabscheidenden Organismus bedingt wird. Die Unhaltbarkeit von **BÜTSCHLIS** Meinung, beim Behandeln von Kalkspat oder Kalknadeln mit konz. Kalilauge entstünde ein Doppelsalz von CaCO_3 u. K_2CO_3 , wurde sowohl analytisch, wie durch verschiedene Verss. dargetan. Chemisch u. geologisch interessant ist der Nachweis, daß die Spongien nur das im Meerwasser enthaltene l. Dicarbonat zum Aufbau ihrer Nadeln verwerten können. **MAAS** entfernte nämlich dieses Carbonat durch Kochen u. die Nadelbildung setzte trotz des vorhandenen Calciumsulfats aus, bis wieder Dicarbonat zugefügt wurde. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 581—88. 1/10.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff, *Geologisches Thermometer*. Bei Unters. der Mineralien, die sich nördlich vom Harz, wahrscheinlich infolge der Austrocknung von Meereswasser, in vorhistorischer Zeit als Steinsalz und sogen. Abraumsalze ausgeschieden haben, NaCl , Chloride und Sulfate des Mg und K, auch Kalksalze, Borate etc. hat Vf. gefunden, daß sich je nach der Temperatur dieselben Bestandteile in verschiedener Form aus dem Meereswasser ausscheiden können, und daß sich die wasserärmeren Formen immer bei höherer Temperatur als die wasserreichen bilden. Durch die begleitenden Salzmineralien wird die Bildungstemperatur mehr oder weniger herab-

gedrückt. In nachfolgender Tabelle ist die Temperaturgrenze angegeben, unterhalb der die Ausscheidung des Minerals in keinem Falle erfolgt sein kann:

1. Astrakanit	5°	6. Leonit	18°
2. Glauberit.	10°	7. Oktaedrischer Borax . . .	34°
3. MgSO ₄ ·6 H ₂ O	13°	8. Langbeinit.	37°
4. Thenardit	14°	9. Loewit	43°
5. Kieserit	18°	10. Vanthoffit	46°

Ein zweites Merkmal, das noch viel weiter zu gehen erlaubt, ist der Einfluss der Temperatur auf das Nebeneinanderauftreten, die sogen. Paragenese, der Mineralien. Unterss., die in dieser Richtung geführt worden sind, haben zu den in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Ergebnissen geführt:

	Langbeinit	Vanthoffit	MgSO ₄ ·6 H ₂ O	Leonit	Glaserit	Chlorkalium	Kieserit	Astrakanit
Thenardit.	—	46°	—	—	—	—	—	—
Loewit	43°	60°	—	47°	57°	—	43°	43°
Astrakanit	38°	46°	28°	—	—	—	32°	—
Kieserit	37°	—	—	32°	—	72°	—	—
Kainit	37°	—	—	—	—	—	—	—
Sylvin	55°	—	—	—	—	—	—	—
Glaserit	61°	46°	—	26°	—	—	—	—
Leonit	37°	—	27°	—	—	—	—	—

(Z. f. Elektrochemie II. 709—10. 27/10. [2/6.*] Berlin. Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellschaft f. angew. u. physik. Chemie, Karlsruhe.) LEIMBACH.

J. H. Van't Hoff, *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*. Mit 17 Figg. im Text. Die Calciumvorkommnisse bis 25°. Was besonders in den Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin seit dem Jahre 1897 über die Ca-Vorkommnisse in Einzelarbeiten mitgeteilt worden ist (vgl. S. 71 u. 786; ferner C. 1905. I. 689. 950. 1184 und frühere Arbeiten des Vfs.) findet hier eine zusammenfassende Darst. mit folgender Einteilung: I. Direkte Best. der Umgrenzung von Gips, Syngenit, Glauberit, Tachhydrit u. Chlorcalcium bei 25°. II. Indirekte Best. der Umgrenzung von Anhydrit, Pentasulfat, Polyhalit und Krugit bei 25°. III. Einfluss der Temperatur. IV. Anwendungen.

Aus III. sei folgende Temperaturskala hier gegeben:

	In den Salzlagern	Ohne weiteres
1. Gips entsteht	unterhalb 35°	unterhalb 60°
2. Chlorcalciumtetrahydrat	oberhalb 25°	oberhalb 29,5°
3. Tachhydrit	„ 22°	„ 22°
4. Glauberit	„ 10°	„ 29°
5. Krugit	unterhalb 0°	„ 31—60°
6. Pentasalz	„ 0°	oberhalb 31°
7. Polyhalit	„ 0°	„ 10°
8. Syngenit	„ 0°	unterhalb 0°
9. Anhydrit	„ 0°	oberhalb 60°

IV. behandelt zunächst die günstigsten Bedingungen für die *Darst. der Ca-Vorkommnisse*. 1. Der *Tachhydrit*, CaMg₂Cl₆·12H₂O, entsteht, wenn man in einer Lsg. 1000H₂O, 44MgCl₂·106CaCl₂, die Bestandteile des Tachhydrits warm löst und

bis oberhalb 22° (etwa 25°) abkühlt. — 2. *Syngenit*, $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet sich leicht, wenn man in der Lauge $1000\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{K}_2\text{SO}_4$ die beiden Sulfate in molekularem Verhältnis bringt, resp. das Kaliumsulfat zuerst löst. — 3. Der *Glauberit*, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, wird oberhalb 29° in der für diese Temperatur gesättigten Glaubersalzlsg. $1000\text{H}_2\text{O} \cdot 36\text{Na}_2\text{SO}_4$ erhalten, wenn man die Sulfate in molekularem Verhältnis hineinbringt, resp. Na_2SO_4 zuerst löst und in der Wärme die Verwandlung mikroskopisch verfolgt, bis der Na-Syngenit verschwunden ist. — 4. Bei der Darst. des *Kaliumpentacalciumsulfats*, $\text{Ca}_5\text{K}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist oberhalb 32° zu arbeiten. In eine Lösung $1000\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{K}_2\text{SO}_4$ bringt man die Sulfate, besser noch Syngenit und Gips, im richtigen Verhältnis und sieht in der Wärme bei ca. 100°, allerdings langsam, das Pentasalz entstehen. — 5. *Polyhalit*, $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man eine Lsg. $1000\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 57\text{MgSO}_4$ mit seinen Bestandteilen (Gips, Syngenit und Mg-Sulfat) in geeigneter Menge erwärmt, resp. das Mg-Sulfat zunächst in W. löst. — 6. Der *Krugit*, $\text{Ca}_4\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gehört zu den schwierigst darstellbaren Ca-Vorkommen wegen seines sehr kleinen Existenzgebietes und der Verzögerung bei seiner B., was der Anwesenheit von 5 Sulfatmolekülen zweiwertiger Elemente gegen insgesamt 3 Mol. K_2SO_4 und W. entspricht. Vf. hält nach der systematischen Unters. der Bildungsverhältnisse bei 83° die Lsg. $1000\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 51\text{MgSO}_4$ für eine geeignete Mutterlauge. — 7. Der *Anhydrit*, CaSO_4 , muß die größte Verzögerung in der B. zeigen. Er entsteht durch Erhitzen ohne weiteres oder mit W. von rund 60° an, mit gesättigter Kochsalzlsg. von 35° an, mit gesättigter Mg-Chloridlsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Im folgenden sind aus sämtlichen 92 *Paragenesen* der Salzvorkommnisse die 26 der Ca-Verbb. unter Fortlassung des NaCl , das ja mit allen in Frage kommenden Mineralien zusammen auftreten kann, tabellarisch zusammengestellt, wobei das Pluszeichen auf die Möglichkeit einer Paragenese hinweisen soll:

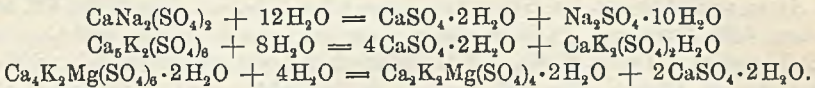
	Anhydrit	Syngenit	Polyhalit	Glauberit	Pentasalz	Krugit	Tachyhydrit	Ca_6	Gips	Ca_4
Anhydrit	++	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Karnallit	++	—	—	—	+	+	+	+	—	+
Pentasalz	++	++	+	—	+	+	—	+	+	—
KCl	++	++	—	—	+	+	—	+	+	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	++	—	—	—	—	—	++	+	—	—
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Polyhalit	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Kainit	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	++	—	+	+	+	+	+	—	—	—
Krugit	+	—	+	+	+	+	+	—	—	—
Syngenit	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Astrakanit	—	—	+	+	+	+	+	—	—	—
Na_2SO_4	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Leonit	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Schönit	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Glaserit	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieserit	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Für die Ausscheidungen beim *Eintrocknen des Meerwassers* ergibt sich schliesslich noch folgendes Gesamtbild:

1. a) Gips. b) Älteres Steinsalz, successive begleitet von Gips, Anhydrit und

Polyhalit. — 2. Magnesiumsulfat, Steinsalz und Kainit, successive begleitet von Polyhalit und Anhydrit. — 3. Karnallit, Kieserit und Steinsalz, begleitet von Anhydrit. — 4. Magnesiumchlorid, Steinsalz, Kieserit und Karnallit, begleitet von Anhydrit. Zur B. von Krugit ist sowohl vor der Polyhalitbildung im älteren Steinsalz, als auch nach ihr im Kieserit Gelegenheit gegeben. In ersterem ist der Krugit auch wirklich gefunden worden, wie sich auch das zweimalige Auftreten des Anhydrits, vor und nach Polyhalit, bestätigt hat. Als primär sind also möglich: Gips, Anhydrit, Polyhalit und Krugit. Die Zus. ist bei anfangender Steinsalzbildung: $1000\text{H}_2\text{O}$, $0,50\text{Na}_2\text{Cl}_2$, $1,1\text{K}_2\text{Cl}_2$, $7,8\text{MgCl}_2$, $3,8\text{MgSO}_4$, $0,71\text{CaSO}_4$, bei anfangender Magnesiumsulfatausscheidung: $1000\text{H}_2\text{O}$, $12\text{Na}_2\text{Cl}_2$, $5,8\text{K}_2\text{Cl}_2$, $40,7\text{MgCl}_2$, 20MgSO_4 , $0,09\text{CaSO}_4$, das Verhältnis zwischen Steinsalz und Anhydrit, daraus berechnet: $95,4\text{NaCl} : 0,693\text{CaSO}_4 = 59 : 1$.

Zum Schluß bespricht Vf. noch die sekundären Verwandlungen bei 25° , denen die Ca-Vorkommissur allein oder in Ggw. anderer Salze bei der Einw. von W. ausgesetzt sind. Anhydrit und Ca-Chloridtetrahydrat verbinden sich mit W. zu Gips, bezw. Hexahydrat. Bei Glauberit, Pentasalz und Krugit findet mit W. eine totale Spaltung nach folgenden Gleichungen statt:



Syngenit bildet unter Gipsausscheidung eine Lösung $1000\text{H}_2\text{O}$, $3,3\text{K}_2\text{SO}_4$, $0,25\text{CaSO}_4$, aus der schliesslich mit weiterem W. aller Syngenit unter Gipsbildung verschwindet. Tachhydrit scheidet MgCl_2 ab unter B. der Lsg. $1000\text{H}_2\text{O}$, $90,5\text{CaCl}_2$, $51,5\text{MgCl}_2$. Polyhalit zerfällt zunächst in Gips und Syngenit unter B. einer Lsg. $1000\text{H}_2\text{O}$, $3,5\text{K}_2\text{SO}_4$, $56,7\text{MgSO}_4$, bis schliesslich nur noch Gips entsteht.

Für die Erklärung der Wrkg. des W. bei Ggw. anderer Salze mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden, deren Figuren und Tafeln zum vollen Verständnis auch an anderen Stellen unerläßlich sind. (Z. f. anorg. Ch. 47. 244—80. 20/10. [10/8.] Jugenheim.)

LEIMBACH.

J. Thoulet, *Verteilung der feinen Ablagerungen im Ozeanbett*. Vf. hat gefunden, dafs kalkhaltiger Ton in ruhigem Meerwasser mit einer Geschwindigkeit von nur 40 mm pro Stunde, d. i. ca. 1 m pro Tag, reiner Ton noch 5—6 mal langsamer zu Boden sinkt. Da von etwa 100 unmittelbar über dem Meeresboden entnommenen Meerwasserproben nur 2 und auch diese nur aus besonderen Gründen trübe waren, so ergibt sich daraus, dafs das den Meeresboden streifende W. nur eine Geschwindigkeit von ca. 1 m pro Tag haben kann, dafs also eine Strömung am Meeresboden nicht existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 669—71. [23/10.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

A. Renard, *Über ein neues Albuminometer*. In ca. 100 cem klarem Urin wird das Eiweifs durch HgJ_2KJ gefällt und nach 2—3 Min. die umgeschüttelte, durch den Eiweifsnd. trübe Fl. in ein geeichtes Reagensglas gegossen, auf dessen Boden sich eine Emailleplatte mit einem schwarzen Punkt befindet. Die Höhe der Fl., bei welcher der schwarze Punkt nicht mehr sichtbar ist, gibt direkt den Eiweifsgehalt an. (Mon. scient. [4] 19. II. 832. November.)

RONA.

A. Bement, *Verbesserter Orsatapparat*. Die Vorteile des vom Vf. beschriebenen Orsatapparats bestehen darin, dafs Gas durch die Bürette angesaugt werden kann,

und daß in den Pipetten Absorption bewirkt werden kann, ohne daß, wie es bei der gewöhnlichen Pipette nötig ist, das Gasvolumen mit Hilfe der Nivellierflasche verdrängt wird. Es genügt deshalb, die Pipette einmal mit Gas zu füllen. Das Reagens wird durch eine einfache Pumpe in Bewegung gesetzt. Diese besteht aus einem Stück Glasrohr, das unten durch ein Stück Kautschukschlauch abgeschlossen ist. Durch Zusammendrücken des Schlauchansatzes wird das Reagens in das Gas eingespritzt. Dadurch unterscheidet sich auch der App. des Vf. hauptsächlich von dem vor kurzem von BABB (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 156; C. 1905. I. 1334) beschriebenen, bei dem im Gegensatz das Gas in Blasen das Reagens durchstreicht. Einzelheiten sind aus der Beschreibung und den Abb. des Originals zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1252—55. Okt. Chicago.) ALEXANDER.

Juan Fages Virgili, *Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat*. (Ann. Chim. Phys. [8] **6**. 394—407. November. — C. 1905. II. 985.) BLOCH.

F. A. Norton u. A. E. Koch, *Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen und Antimon bei Gegenwart organischer Substanz*. Verss. der Vff. haben ergeben, daß Arsen und Antimon, die in Geweben oder Extrakten enthalten sind, durch Digestion mit konz. H_2SO_4 im KJELDHALSchen-Kolben von organischer Substanz befreit werden können, ohne daß Verluste zu befürchten sind. Die sauren Rückstände können nach der Neutralisation zur quantitativen Best. von As oder Sb direkt mit n. Jodlsg. titriert werden. Auch zu gravimetrischen Bestst. oder zur Best. des As als Spiegel kann der saure Rückstand von der Digestion der Gewebe oder Extrakte benutzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1247—51. Okt. South Dakota Exp. Stat., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Beobachtungen an Diphenylamin als Reagens auf Nitrite, Nitrate, Chlorate und seine Verwendung gemischt mit Resorcin u. β -Naphthol*. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 427—28. — C. 1905. I. 1434.) ROTH-Breslau.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Eine Reaktion der Rhodiumverbindungen für den Gebrauch bei der chemischen Analyse*. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 431—32. — C. 1905. I. 1738.) ROTH-Breslau.

G. Fernekes und A. A. Koch, *Volumetrische Methoden zur Bestimmung von Kupfer*. Vff. haben vergleichende Unterss. über die hauptsächlichsten der bisher angegebenen Methoden zur volumetrischen Best. von Kupfer ausgeführt.

KCN-Methode. Die von PARKS (Mining Journal 1851) angegebene Methode ist schon von einer größeren Anzahl von Autoren kritisiert worden. Die Verss. der Vff. bestätigen im allgemeinen schon früher gemachte Angaben. Die gefundene Menge Cu variiert mit der Versuchstemperatur und der angewandten Menge NH_3 . NH_4 -Salze erhöhen beträchtlich die zur Entfärbung der blauen Lsg. erforderliche Menge KCN. Der prozentuale Fehler kann sehr groß sein, wenn es sich um die Best. kleiner Mengen Cu handelt. Doch können wahrscheinlich gute Resultate erhalten werden, wenn die Titration unter genau den gleichen Bedingungen vorgenommen wird, wie das Einstellen der KCN-Lsg., wenn mit Na_2CO_3 statt mit NH_3 neutralisiert wird, und wenn zur Titration n. KCN-Lsg. verwendet wird.

KJ-Methode. (Low, Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 457; C. **96**. II. 64.) As-, Sb- und Sn-Salze beeinflussen in oxydierter Form die Titration nicht, desgleichen Pb-, Bi-, Cd-, Zn- und Al-Salze. Bei Ggw. von Pb und Bi ist der Endpunkt schwer zu erkennen. Überschüssige Essigsäure beeinflusst die Resultate nicht.

Bei einem Gehalte von 0,0038 g Cu in 100 ccm der Lsg. müssen wenigstens 1,5—2 g KJ zugesetzt werden, bei einer 0,0939 g Cu in 100 ccm enthaltenden Lsg. genügen 2,5 g KJ, um die äquivalente Menge Jod in Freiheit zu setzen.

Ferrocyanidmethoden. Methode von SPICA (Staz. sperim. agrar. ital. 26. 593; C. 94. II. 815) kann nur bei reinen Cu-Lsgg. angewendet werden, da unter gleichen Bedingungen auch Ag, Pb, Cd, Hg, Bi, Zn, Mn, Ni, Co und Fe gefällt werden. — RIVOTS gravimetrische Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 38. 868) gibt bei reinen CuSO₄-Lsgg. sehr gute Resultate. — Bei der VOLHARDSchen Methode (Z. f. anorg. Ch. 18. 285) werden die Resultate durch die Ggw. von As stark beeinflusst. Sie ist deshalb auf As-haltige Erze nicht anwendbar. — Die acidimetrische Methode von GARRIGUES (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 940; C. 98. I. 416) gibt bei reinen CuSO₄-Lsgg. gute Resultate. Bei der oxydimetrischen Methode von GUESS (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 208; C. 1902. II. 823) werden etwas zu niedrige Resultate erhalten. Die oxydimetrische Methode von MEADE (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 610; C. 98. II. 794) ist umständlicher, als die GUESSsche Methode und gibt weniger befriedigende Resultate.

Bei der Anwendung verschiedener Methoden auf die Analyse von Chalcopyrit ergab sich, daß die Jodidmethode Resultate liefert, die an Genauigkeit der elektrolytischen Methode nicht nachstehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1224—40. Okt. Houghton. Michigan Coll. of Mines.)

ALEXANDER.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Eine neue Jodverbindung des Osmiums, die einen Nachweis und eine Bestimmung minimaler Mengen von Osmium ermöglicht.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 421—27. — C. 1905. I. 1483.)

ROTH-Breslau.

J. Van den Berge, *Jahresbericht des landwirtschaftlichen Provinziallaboratoriums in Roulers für 1904.* 10 Proben Chilesalpeter waren mit 20—55% Seesalz verfälscht, 1 Probe Ammoniumsulfat hat 23% NaCl, eine andere 30% Na₂SO₄. Eine als Superphosphat verkaufte Ware war gemahlenes aufgeschlossenes Rohphosphat mit nur 0,56% citratlöslicher P₂O₅. Eine angebliche Thomasschlacke hatte nur 3,20% Gesamt-P₂O₅. Trockner Taubendünger hatte 4,30% N, 1,48% P₂O₅, 1,23% K₂O. Vf. teilt folgende vollständige Analysen mit von I. Leinkuchen, II. Colzakuchen, III. entschälten Erdnufskuchen, IV. entschälter Baumwolltaat:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	12,60%	10,94%	12,63%	9,65%
In W. l. Rohprotein	17,19 „	5,52 „	24,75 „	12,0 „
In W. unl. Rohprotein	15,18 „	29,61 „	23,18 „	32,81 „
Reinprotein nach STUTZER	28,44 „	32,37 „	45,87 „	39,37 „
Fett-Ä.-Extrakt	13,81 „	9,35 „	8,72 „	9,26 „
Harz und Gerbstoff = A.-Extrakt	0,47 „	6,28 „	6,36 „	4,06 „
Reduzierender Zucker = Glucose			0,46 „	
Nicht reduzierender Zucker als Rohrzucker	2,76 „	4,48 „	5,66 „	4,54 „
In W. l. Schleimstoffe	17,17 „	6,90 „	0,33 „	6,27 „
Stärke			8,25 „	
Zellulose	6,28 „	9,95 „	3,81 „	5,08 „
In W. unl. N-freie Extraktstoffe	7,98 „	10,73 „	1,77 „	9,05 „
Mineralbestandteile	6,56 „	6,24 „	4,08 „	6,48 „

10 Proben Leinkuchen zeigten auffällig wenig Protein, 25—26%, ihnen war eine stärkemehlhaltige Substanz, vermutlich entschälte stärkeführende Unkrautsamen, zugegeben worden. Eine als Sesamkuchen verkaufte Ware bestand ausschließlich aus Mohn. Ein Mastpulver bestand aus Baumwollsaatmehl, Leinmehl, Fleischmehl,

Cerealienmehl, Leguminosenmehl und Anis mit 1,4% Rohrzucker und 4,8% zweiseitig phosphorsaurem Kalk. (Rev. intern. falsific. 18. 104—8. Juli—August.)
WOY.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Über eine Farbenreaktion der Brenztraubensäure mit α - und β -Naphthol in Schwefelsäurelösung.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 435—36. — C. 1905. I. 1743.)
ROTH-Breslau.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Ein neues Farbenreagens auf Polyphenole, ihre Isomeren und höheren organischen Verbindungen mit gemischten Charakteren.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 432—35. — C. 1905. I. 1145; II. 321.)
ROTH-Breslau.

Hoton, *Beobachtungen bei der Untersuchung von Butter namentlich anormal zusammengesetzter Butter.* Über die prozentische Zus. des Butterfettes liegen nur wenige und ältere Unterss. vor, bei denen die isolierten Fettsäuren offenbar nicht genügend charakterisiert sind, so daß man eigentlich noch nicht wesentlich über die CHEVREULSche Feststellung, Butterfett sei ein Gemisch verschiedener Glyceride, hinausgekommen ist. Bekanntlich wird die Reinheit des Butterfettes nach gewissen Kennzahlen beurteilt, unter denen die REICHERT-MEISSLSche Zahl die wichtigste ist. Neuerdings haben Crismer- und Valentazahl sehr an Bedeutung gewonnen. Vielfach ist die Meinung ausgesprochen worden, alle diese Kennzahlen hätten unter sich bestimmte Beziehungen, so daß sich aus der Best. einer dieser Zahlen die anderen rechnerisch ableiten lassen. Das ist bei der Mehrzahl der Butterproben der Fall, aber gerade die anormalen Buttersorten zeigen die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, daß dieser Zusammenhang gestört ist. Gerade in diesen Abweichungen sieht Vf. ein Hauptmittel der Unterscheidung, ob es sich bei einer Butterprobe abweichender Zus. um eine anormale, aber unverfälschte Naturbutter, oder um eine gefälschte Butter handelt.

Als Fälschungsmittel dienen reine Margarine oder Gemische von Margarine und Kokosfett. Gemische letzterer Art gleichen in ihren Kennzahlen ganz vorzüglich einer reinen Kuhbutter, bis auf die RMZ., die unter 7 liegt und sich hierdurch an erster Stelle zur Aufdeckung der Fälschung eignet. Der Zusatz von Margarine zur Butter kennzeichnet sich hinwieder durch eine gleichmäßige Veränderung aller Kennzahlen, wie sie anormale Buttersorten niemals zeigen. Einen sehr guten Anhaltspunkt bietet schon die Bezugsquelle der Butter. Bei Butter aus großen Packereien, die vielseitige Bezüge verarbeiten, ist das V. anormaler Butter von vornherein fast ausgeschlossen, ebenso bei Butter größerer Molkereien. Anormale Butter tritt fast nur bei kleinen Betrieben auf, in denen die Milch eines Stalles oder weniger Kühe verarbeitet wird. Derartige Butter scheint ihre Entstehung noch unbekanntem physiologischen Einflüssen zu verdanken, da sie sich oft plötzlich, ohne äußerlich sichtlichen Grund und sporadisch zeigt, während Nachbarställe bei sonst gleicher Fütterungs- und Viehhaltungsart normale Butter lieferten, und auch aus dem gleichen Stall oft schon nach kurzer Zeit wieder solche erhalten wird.

Vf. gibt hierfür ein interessantes analytisches Material. An weiteren 12 Analysen anormaler Butter, von denen RMZ., Refraktion bei 25°, Crismer-, Hehner- und Jodzahl mitgeteilt wurden, und bei denen RMZ. 19,6—24,8 betrug, führt Vf. aus, wie die Relation der Zahlen stets nur einseitig durch die RMZ. gestört ist, so daß man aus dem Vergleich der anderen Zahlen unter sich oder mit solchen wirklich verfälschter Butter stets klar ersieht, daß es sich bei obigen Proben nur um anormale, nicht um verfälschte Butter gehandelt hat.

Vf. hat seine Methode (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 147; C. 1904. II. 739 und S. 1195) inzwischen an mehreren hundert Butterproben geprüft. Die kritische Lösungstemperatur in A., d. i. die Crismerzahl, ist bei Butter durch-

schnittlich 55°, bei kokosfettfreier Margarine 75—78°. Die gleiche Temperatur in 99,5%iger Essigsäure, d. i. die Valentazahl, ebenso 50° und 92—98°. Eine Butter, bei der Valentazahl unter der Crismerzahl liegt, ist immer unverfälscht. Nur ein geringer Prozentsatz der untersuchten reinen Butterproben zeigten diese Zahlen gleich oder die Valentazahl um 1—2° überwiegend. Dagegen zeigten alle verfälschten Butterproben um 2—6° höhere Valenta- als Crismerzahlen. Die Refraktionszahlen lieferten gar keine sicheren Anhaltspunkte. (Rev. intern. falsific. 18. 112—18. Juli—August. [10/10. 1904.]*) Malines. Vortrag in der Belg. Chem. Gesellschaft, Sektion Anvers.) Woy.

Niederstadt, *Frucht- und Traubenmoste*. Infolge der Antialkoholbewegung hat die Bereitung sterilisierter Moste erheblich an Umfang zugenommen. Diese zeichnen sich durch ihren Wohlgeschmack und hohen Gehalt an Zucker u. Nährsalzen aus. Vom Vf. untersuchte Proben hatten 0,14—0,60% A. Löwenbräu-Malz-bier hatte 17,04% Stammwürze, 9,52% Extrakt, 3,76% A., 0,117% P_2O_5 , 0,289% Mineralbestandteile. LAPPsches Bier aus Leipzig war A.-frei, hatte 9,80% Extrakt, 5,73% Maltose, 0,212% Asche, 0,077% P_2O_5 , 0,225% S. als Milchsäure berechnet. HOPKAscher-Porter hatte 5,11% Extrakt, 3,00 Gesamtzucker, 2,65% Rohrzucker, 0,351% Traubenzucker, 0,058% Asche, 0,0085% P_2O_5 , 0,135% freie S. Ähnlich ist auch HOPKAsches-Ale zusammengesetzt. Beide werden durch Verdünnung von Extrakten bereitet. HOPKAscher-Porterextrakt hatte 44,15% Trockensubstanz, 21,76% Gesamtzucker, 20,15% Rohrzucker, 1,61% Traubenzucker, 0,211% Asche, 0,036% P_2O_5 . Konservierungsmittel und künstliche Bitterstoffe fehlten in allen Proben. (Rev. intern. falsific. 18. 110—111. Juli—August. Hamburg.) Woy.

Lassar-Cohn, *Zur Analyse des Harns durch Chemiker*. Vf. tritt dafür ein, daß bei einem Staatsexamen für Chemiker auch die Kenntnis der Harnanalyse gefordert werde. Es handelt sich bei ihr im wesentlichen nur um den Nachweis der An- oder Abwesenheit von Eiweiß, Zucker, Aceton, Acetessigsäure, Gallenfarbstoff, Blut, Indikan, Urobilin, sowie um das quantitative Verhältnis der H_2SO_4 zu den gepaarten Schwefelsäuren und um die quantitative Best. von Zucker und Eiweiß, wie Vf. in seinem Büchlein (Hamburg, LEOP. VOSS) dargelegt hat. Um den für den Unterricht in der Harnanalyse unentbehrlichen pathologischen Harn stets zur Hand zu haben, hat Vf. solchen durch Zusätze zu normalem Harn künstlich hergestellt, wodurch die Analyse unabhängig von Krankenhäusern demonstriert werden kann. Sonderreagenzien wie Gallenfarbstoffpaste, Urobilinpapier, trockenes Blut u. Pferdeharnextrakt sind von Dr. GÖCKEL in Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg. 29. 1121. 21/10. Königsberg.) BLOCH.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Kaffein und Theobromin*. Vf. beschreibt zunächst einige äußere Eigenschaften der beiden Alkaloide, darauf das Verhalten derselben gegen k. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 , und sodann eine Reihe von Identitätsrkk. — Trägt man eine kleine Messerspitze voll Kaffein, bezw. Theobromin in einen Tropfen eines Gemisches aus 5 Tln. 25%ig. HCl und 2 Tln. HNO_3 ein, läßt die Lsgg. nahezu eintrocknen und erwärmt die Rückstände, so tritt eine prachtvolle eigelbe Färbung auf, die bei weiterem Erhitzen über Ziegel- und Purpurrot in Braun übergeht. NH_3 verursacht keine Purpurfärbung des eigelben Rückstandes und verstärkt auch die rote Endfarbe nicht besonders. Beim Erkalten verblaßt die rote Färbung, um beim Erhitzen wieder in gleicher Stärke zu erscheinen. W. ändert die rote Farbe in Gelb, konz. H_2SO_4 zerstört sie allmählich. Ein Gemisch von $KClO_3$, bezw. Ammoniumpersulfat und HCl reagiert in der gleichen Weise wie das Königswasser, konz. HNO_3 allein ruft dagegen die erwähnte Farbenrk.

nicht hervor. — Ein Gemisch von Kaffein mit HgCl_2 wird durch HCl allmählich schwach gelb gefärbt, ein solches von Theobromin und HgCl_2 reagiert selbst in der Hitze weder mit HCl , noch mit konz. H_2SO_4 . Umgekehrt ruft W. in einem Gemisch von Theobromin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ bereits nach kurzer Zeit eine schwärzliche Ausscheidung hervor, während ein Gemisch von Kaffein mit dem genannten Quecksilberoxydulsalz weder durch W. , noch durch verd. h. H_2SO_4 verändert wird. — Kupfersulfat reagiert mit den beiden Alkaloiden nicht. Benetzt man ein Gemisch von Kaffein, bezw. Theobromin und Kupferoxychlorid mit NH_3 , so entsteht in beiden Fällen eine tief dunkelblaue Lsg., deren Verdunstungsrückstand sich in k. HCl mit hellgrüner Farbe löst. Läßt man diese Lsgg. verdunsten, so erhält man beim Theobromin einen hellgrünen, beim Kaffein einen dunkelgrünen Rückstand. — BiCl_3 , SbCl_3 , Wolframsäure, α -Naphtol und Formaldehydlsg. lieferten keine charakteristischen Farbenrkk.

Ein Gemisch von gelbem Blutlaugensalz mit den beiden Alkaloiden wird durch k. HCl grünlichblau, durch k. konz. H_2SO_4 graublau gefärbt. — Durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und HCl wird bei beiden Alkaloiden eine intensive Gelbfärbung erzeugt; konz. H_2SO_4 färbt die eingetrockneten Krusten anfangs violettblau, später grünblau bis dunkelgrün. — Ein Gemisch von Ammoniumheptamolybdat mit den beiden Alkaloiden wird durch HCl in der Hitze sofort intensiv dunkelblau gefärbt; konz. k. H_2SO_4 färbt in Verb. mit Ammoniumpersulfat den blauen Trockenrückstand zuerst rotgelb, darauf rein gelb. — Ein Gemisch von Titansäure mit den beiden Alkaloiden wird durch konz. H_2SO_4 in der Kälte schmutzig grünlichgrau, bei stärkerem Erhitzen blaviolett, ein solches von Natriummetavanadat mit Kaffein, bezw. Theobromin durch konz. H_2SO_4 tief dunkelbraun gefärbt. — Ein Gemisch von α -Nitrosob-naphtol mit den beiden Alkaloiden löst sich in k. 25%ig. HCl mit schmutzig-grüner Farbe; läßt man die Lsgg. eintrocknen, so erhält man beim Theobromin einen grauweißen, beim Kaffein einen dunkelgrünen, mit braunroten Flecken durchsetzten Rückstand. — Die Trockenrückstände aus konz. KCNS -Lsg. u. Theobromin, bezw. Kaffein werden beim Erwärmen mit HCl gelblich, bezw. prächtig schwefelgelb gefärbt. — Durch Natriumjodat und HCl werden beide Alkaloide gleichmäßig gelb gefärbt; konz. H_2SO_4 verwandelt diese gelbe Farbe in Braun. — Einige allgemeine Bemerkungen über die Ausführung von Alkaloidrkk. bilden den Schluß. (Pharm. Centr.-H. 46. 846—54. 2/11.) DÜSTERBEHN.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Ein neues Reagens auf Akonitin*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 429—30. — C. 1905. I. 1671.) ROTH-Breslau.

H. Lührig, *Bleihaltige Abziehbilder*. Von 57 in Chemnitzer Geschäften eingekauften Proben Abziehbilder waren nur 13 Proben bleifrei. Die anderen Proben enthielten auf 100 qcm Papierfläche berechnet 2—137 mg Pb. (Pharm. Centr.-H. 46. 845—46. 2/11. [Okt.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) WOY.

Technische Chemie.

Kurt Pietrusky, *Elektrothermische Verfahren zur Schmelzung von Eisenerzen und Erzeugung von Stahl*. In Kanada ist im Jahre 1903 eine Regierungskommission eingesetzt worden, um die in Italien, Frankreich und Schweden durchgeführten verschiedenen Verff. zur Schmelzung von Eisenerzen und zur Erzeugung von Stahl verschiedener Art an Ort und Stelle zu untersuchen. Vf. bespricht den Bericht dieser Kommission. Geprüft wurden die Verf. von KJELLIN, HÉROULT u. KELLER, sowie das RUTHENBURGSche-Verf. Die Ergebnisse der ganzen Unterss. werden in

9 Leitsätzen wiedergegeben. (Chem. Ztschr. 4. 433—37. 1/10. 457—59. 15/10. und 484—87. 1/11. Chicago.) ROY.

V. Engelhardt, *Über Gewinnung von Stahl im elektrischen Ofen unter besonderer Berücksichtigung des Kjellinschen Induktionsverfahrens*. Die elektrische Stahl-erzeugung gewinnt mehr u. mehr an Boden u. ist andererseits auf so verschiedenen Wegen versucht worden, daß eine übersichtliche Darst. geboten erscheint. Vf. bespricht kurz die Methoden von GIN-LELEUX, STASSANO, HEROULT, KELLER, HARMET, COULEY, GIN u. wendet sich dann speziell dem KJELLINSchen Verf. zu, das in Gysinge in Schweden bereits im Großbetrieb verwendet wird. Der erzeugte Stahl kommt dem Tiegelstahl in allen wesentlichen Eigenschaften nahe oder gleich, dürfte dabei aber billiger sein. Auch mit den Prodd. des SIEMENS-MARTINSchen Ofens dürfte der KJELLINSche Ofen in Konkurrenz treten können, besonders da die Prodd. aus gleichen Rohmaterialien bei letzterem besser ausfallen werden als bei ersterem. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 399—402. 419—21. 431—35. 444—48. 461 bis 463. 470—72.) ETZOLD.

Oskar Goldstein, *Stahlerzeugung mit Verwendung von fertiger Schlacke*. 24 tons Roheisen mit 1,5% Si, 0,4 Mn, 0,06 S und 0,2% O wurden mit 6 tons Schrott im basischen MARTIN-Ofen geschmolzen, auf etwa 1% C entkohlt und dann in einen anderen basischen MARTIN-Ofen gebracht, in den vorher die flüssigen Schlacke der letzten Charge und 1000 kg Kalk (um den durch das Umgießen verursachten Schlackenverlust zu ersetzen) eingesetzt wurden. Nach Zusatz von etwas Flußspat war die Charge in 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. fertig. Der fertige Stahl enthielt 0,32—0,45% Mn, 0,006—0,012 P, 0,038—0,049 Si und 0,09—0,23% C. (Stahl u. Eisen 25. 1230 bis 1231. 1/11. Monterey. Mexiko.) ROTH-Breslau.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparate-Industrie im Jahre 1904*. (Die Chem. Ind. 28. 547—58. 1/10. u. 616—27. 15/10. Frankfurt a/O.) ROTH-Breslau.

Fritz Krüger, *Der Leim und die Klebstoffe*. Zusammenfassende Darst. der Theorie des Klebens und der Eigenschaften der in Gebrauch stehenden Klebstoffe mit hauptsächlichlicher Berücksichtigung ihrer praktischen Verwertung. Die eigentliche *Wirksamkeit des Leimes* sieht Vf. darin, daß dieser die vollkommene Adaptation der beiden Flächen, die zusammengeklebt werden sollen, bewirkt, während er dem Atmosphärendruck keine besondere Rolle zuschreibt, da die Adhäsionskraft des Leimes bedeutend höher ist, als es dem Atmosphärendruck entsprechen würde. Zur Prüfung der Klebkraft eines Leimes ist die alte „Leistenmethode“ nicht exakt; besser ist die Methode von POST. — Vf. bespricht ausführlich die Gewinnungsweise, Eigenschaften, Anwendungsweise und Prüfungsmethoden der verschiedenen Leime, (Haut-, Knochen- u. Fischleim, Kasein, Gluten), wie die Klebstoffe vegetabilischen Ursprungs (Gummi arabicum, Stärke, lösliche Stärke, Dextrin), zum Schluß den aus den Residuen der Zellulosefabriken dargestellten Gerbleim von MITSCHERLICH u. das Gelalignosin von CROS und BEVAN. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Mon. scient. [4] 19. II. 801—23. Nov.) RONA.

Richard Kissling, *Die Erwärmung von Mineralölen beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure*. Das zur Best. der Erwärmung verwandte zylindrische Glasgefäß ist oben und unten röhrenförmig verjüngt und mit zwei Glashähnen versehen, während seitlich mittels Glasschliffs ein in einem stumpfen Winkel gebogenes Thermometer (mit einer Skala von 10—50°) eingeführt ist, dessen oberer Teil der Achse des Glasgefäßes parallel geht. Das obere Ende des Gefäßes ist

zu einem kleinen Einfülltrichter erweitert, doch ist es bequemer, das Öl (75 ccm) und alsdann die S. (zweckmäßig 25 ccm konz. H_2SO_4 mit 5% Anhydridgehalt) durch den Glasschliff einzuführen. Das Gefäß wird sodann vorsichtig mittels eines Korkes in eine Holzhülse eingesetzt und nach Ablese der Anfangstemperatur so lange (ca. 5 Min.) geschüttelt, bis der emporgestiegene Quecksilberfaden wieder zu sinken beginnt. Die Höhe der Anfangstemperatur ist, wenn sie innerhalb 20—25° liegt, ohne Einfluss.

Die Erwärmung betrug bei verschiedenen Roherdölen 15 bis über 50°, bei Naphta- bzw. Benzinprodd. 9—14°, bei Leuchtölprodd. 13 bis über 50° u. bei Schmierölen 18—20,5°. Zwischen raffinierten und unraffinierten Prodd. zeigten sich nur sehr geringe Unterschiede. (Chem.-Ztg. 29. 1036—87. 11/10.) HAHN.

K. Frič, *Über einen interessanten Fall von Grubengasverwertung*. Ein im Eleonora-schacht in Dombrau angefahrener starker Gasbläser wurde in das Kesselhaus geleitet u. heizt daselbst 2 Kessel, welche pro Tag 28000 kg W. verdampfen, so daß die tägliche Gasausströmung etwa 3900 cbm beträgt. Das Gas bringt etwas salzige, saure Wässer (10 l pro Minute) mit zutage. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 467—70. 9/9.) ETZOLD.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 164726 vom 8/3. 1904. [8/11. 1905].

Adolf Riedel, Freudenthal (Sachsen), *Verfahren zur Aufarbeitung der Abwässer von der Ammoniaksodafabrikation unter Wiedergewinnung gebrauchsfähiger Kochsalzlösungen*. Die Aufbereitung der Chlorcalcium und Chlornatrium enthaltenden Ablagen geschieht mittels der Elektrolyse, wobei das Chlorcalcium in Chlor und Kalkhydrat gespalten und eine Kochsalzlg. erhalten wird. Um die Leitfähigkeit des Elektrolyten während der ganzen Dauer der Elektrolyse konstant zu erhalten und die Fällung des Kalkhydrats zu unterstützen, wird der Ablauge gesättigte Kochsalzsole zugesetzt.

Kl. 12m. Nr. 164881 vom 18/3. 1904. [3/11. 1905].

Arthur Edward Gibbs, Niagara Falls (V. St. A.), *Verfahren zur Überführung von Monochromat in Bichromat unter Gewinnung von Chlorat*. Die Darst. des Bichromats beruht auf der Einw. von Chlor auf Monochromat gemäß der Gleichung: $6Na_2CrO_4 + 6Cl = 3Na_2Cr_2O_7 + 5NaCl + NaClO_3$. Das Chlor kann als solches auf die Bichromatlauge zur Einw. gebracht oder in derselben erst elektrolytisch erzeugt werden. Um die Einwirkungsprodd. zu trennen, kann das Alkalichlorid auf zweierlei Weise abgeschieden werden; nämlich 1. durch Eindampfen der Lsg. oder 2. durch Fortsetzung des Verf. unter Hinzufügung von frischem Monochromat. Nach der Entfernung des Chlorids kann man das Natriumbichromat von Natriumchlorat auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen. Wenn das Chlorgas in der zu behandelnden Lsg. selbst gebildet wird, wird die Lsg. von normalem Chromat mit Natriumchlorid in eine elektrolytische Zelle gebracht, deren Anode u. Kathode durch eine poröse Scheidewand aus Asbest oder einem anderen Material, das durch Ätzalkali oder Bichromat nicht merklich angegriffen wird, getrennt sind. Die Anode kann aus Platin, Kohle oder einem anderen leitenden Material sein, das nicht zu rasch durch die Operation zerstört wird. Die Kathode kann aus Eisen

oder einem anderen leitenden Material, das von Ätzkali nicht angegriffen wird, bestehen. Die Lsgg. von normalem Chromat und Chlorid können gemischt in die Zellen gebracht werden, die Chloridlsg. kann aber auch in die Kathodenzelle und die Chromatlg. in die Anodenzelle gebracht werden. Die Zersetzungsprodd. werden aus der Anodenzelle entweder in Zwischenräumen, nachdem die Elektrolyse genügend fortgeschritten ist oder kontinuierlich entnommen, indem der App. derart eingerichtet wird, daß die Lsgg. stufenweise zugeführt und weggeführt werden können. Dies wird am besten dadurch bewirkt, daß man eine Reihe von Zellen anwendet und die Lsg. von der einen nach der anderen führt. Wenn die Fl. abgezogen ist, wird das Bichromat und Chlorat abgesondert, und das Chlorid kann dann mit normalem Chromat wieder in die Elektrolysezelle gebracht werden, wobei noch weiteres Chlorid zugefügt wird, um das zur Herst. des Chlorats verbrauchte zu ersetzen.

Kl. 12m. Nr. 164882 vom 4/4. 1905. [2/11. 1905].

Otto Brill, Wien, *Verfahren zur Erzeugung von lockerem, neutralem Magnesiumcarbonat*. Das neutrale Magnesiumcarbonat, das viel reaktionsfähiger als das dreifach gewässerte kristallinische Carbonat ist, wird erhalten, wenn basisches Magnesiumcarbonat, wie solches durch Fällung von Magnesiumsalzlsgg. durch Alkalicarbonate, vorteilhaft in der Hitze, erhalten wird, im Kohlensäurestrom, vorzugsweise auf Temperaturen von 150—220°, erwärmt wird, wobei im Falle der Anwendung getrockneter Kohlensäure ein wasserfreies Prod. erhalten wird. Ein Vorteil dieses Verf. liegt darin, daß man auf diesem Wege aus einer Magnesiumsalzlsg. fast alles Magnesium als Magnesiumcarbonat auf dem Umweg über das basische Carbonat erhält, weil bei der Fällung von h. Magnesiumsalzlsgg. mit h. Alkalicarbonatlsg. nur Spuren von Magnesium ins Filtrat übergehen.

Kl. 12o. Nr. 163842 vom 10/9. 1903. [3/11. 1905].

Kinzlberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion*. Bei den bisher bekannt gewordenen Verss. zur elektrolytischen Reduktion von Oxalsäure wurde Glykolsäure oder Ameisensäure erhalten; man kann nun *Glyoxylsäure* gewinnen, wenn man folgende Bedingungen einhält: 1. Verwendung von Bleielektroden und Diaphragmen. 2. Verwendung von Schwefelsäure von 2—90% Schwefelsäuremonohydratgehalt als Elektrolytfl. und 3. Durchführung des elektrolytischen Prozesses bei niedrigen, bezw. mäßigen Temperaturen. Wendet man bei der elektrolytischen Reduktion mehr Schwefelsäure und eine höhere Temperatur an, so erhält man weniger gute Ausbeuten an Glyoxylsäure (es wird mehr Glykolsäure gebildet). Die Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen, 2 Amp. bis 10 Amp. pro Quadratdecimeter abgeändert werden, ohne das Ergebnis der Ausbeute an Glyoxylsäure wesentlich zu beeinflussen; für die Stromausbeute ist eine geringere Stromdichte vorteilhafter. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Glyoxylsäure* (aus Oxalsäure), *Glyoxylsäuremethylester* (aus *Oxalsäuredimethylester*), *Phenylglycin-o-carbonsäure* (aus *Oxalylanthranilsäure*), *Glyoxylsäureamid* (aus *Oxamid*) und *Phenylglycin* (aus *Oxanilsäure*). *Oxaminsäure* liefert unter den angegebenen Bedingungen Glyoxylsäure.

Kl. 12o. Nr. 164293 vom 18/1. 1903. [3/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure*. Behandelt man die gemäß Patent 149801 (C. 1904. I. 1043) erhaltliche *Anthrachinon- α -sulfosäure* mit nitrie-

renden Mitteln, so erhält man die bisher nicht bekannten 1,5- u. 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäuren. Sie oder ihre Salze können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt werden und sind als Ausgangsmaterialien zur Darst. neuer Anthrachinonderivate u. Farbstoffe (wie z. B. 1,5- u. 1,8-Amino-, Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonsulfosäuren) von großem technischen Wert. Die *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure* scheidet sich direkt beim Stehen der Nitriermischung kristallisiert ab, während die *1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure* erst nach dem Eingießen des Filtrats (von der 1,5-Sulfosäure) in W. auskristallisiert. Das K-Salz der reinen 1,5-S. kristallisiert in scharf begrenzten Tafeln, dasjenige der 1,8-S. in Nadeln. Beim Erwärmen der SS. mit wss. Methylaminlg. entstehen die 1,5-, bezw. 1,8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure, deren Lsg. in W. blautichig rot, in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, in 45%ig. Oleum rot (1,5), bezw. rotviolett (1,8), in Eg. rot ist, und die beim Erhitzen mit Methylamin auf 150—160° symm. 1,5-, bezw. 1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon geben.

Kl. 12o. Nr. 164294 vom 5/7. 1903. [4/11. 1905].

Louis Bouveault und Gustave Blanc, Paris, *Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole*. Zur Darst. ein- oder mehrwertiger Alkohole werden die Ester der entsprechenden SS. bei Ggw. von wasserfreien Alkoholen mit Natrium behandelt. Bei der bekannten Reduktion der Ester von Oxyssäuren mit Natriumamalgam hat man im Gegensatz zu dem vorliegenden Verf. als Hauptprod. Aldehyde und nur kleine Mengen von A. erhalten. Die Reduktion der Ester zu den entsprechenden primären Alkoholen ist sowohl bei den aliphatischen u. hydroaromatischen als auch bei den meisten aromatischen Alkoholen gelungen. Eine alleinige Ausnahme machen nach den bisherigen Erfahrungen die Benzoesäure u. einige substituierte Benzoesäuren. Bei den ungesättigten SS. wird die in α, β -Stellung zum Carboxyl befindliche Äthylenbindung in der Regel aufgelöst, während an anderer Stelle stehende Doppelbindungen meist unverändert bleiben. Ferner sind für die Darst. primärer Alkohole mit besonders guter Ausbeute auch die um 2 C-Atome reicheren Acetessigesterderivate zu verwenden, bei denen zuerst die S-Spaltung u. dann die Reduktion stattfindet. Die Überführung von Cyklohexanoncarbonsäure in Oxyzyklohexancarbinol ist bereits Gegenstand des Patents 148 207 (vgl. C. 1904. I. 486). In der vorliegenden Patentschrift sind folgende Alkohole als Reduktionsprodd. der entsprechenden SS. angeführt: *n-Butylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus *n*-Buttersäureäthylester), Kp. 116°; Phenylurethan, F. 57°. — *n-Amylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus *n*-Valeriansäureäthylester oder aus *n*-propylacetessigsaurem Äthyl). — *n-Hexylalkohol*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Capronsäureäthylester), Kp. 156°. — *Isohexylalkohol* (Methyl-2-pentanol-1), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Methyl-*n*-propylacetessigester), Kp. 146—148°. — *Isoheptylalkohol* (Methyl-4-pentanol-1), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Isobutylacetessigester), Kp. 160—165°. — *n-Oktylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Caprylsäureäthylester), Kp.₁₇. 96°; Essigester, Kp.₁₅. 98°. — *n-Nonylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Pelargonsäureäthylester), Kp. 209—210° (unkorr.); Essigester, Kp.₈. 110°; Buttersäureester, Kp.₁₄. 134 bis 137°; Valeriansäureester, Kp.₁₂. 142—146°. — *n-Decylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Caprinsäureäthylester), Kp.₁₃. 120°. — *Isodecylalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Hexylmethylakrylsäureäthylester mit 9 Atomen Natrium), Kp.₁₄. 111 bis 116°. — *Dimethyl-3,7-oktanol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, Kp.₁₄₋₁₀. 115—120°. (Der Alkohol wurde durch Reduktion des durch Kondensation und Wasserabspaltung aus Methyl-6-heptanon-2 mit Jodessigester erhältlichen Äthylesters der Dimethyl-3,7-oktensäure, Kp.₁₅₋₁₇. 122—125°, dargestellt.)

n-Dodecylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Laurinsäureäthylester), Kp. 255 bis 259°; Essigsäureester, Kp.₁₀. 140°; Valeriansäureester, Kp.₁₀. 170°. — *Dimethyl-*

5,9-dekadien-(4,8)-ol (I), $(\text{CH}_2)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (Kp_{10-18} . 150—155°), durch Reduktion des aus Citral und Malonsäuremonoäthylester erhaltlichen Citrylidenessigesters gewonnen. — *Myristinalkohol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$ (aus Myristinsäureäthylester), F. 38°, Kp_{10} . 160°. — *Penten-4-ol* (I), $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Allylacetessigester, oder besser aus Allylessigsäureester), Kp. 142°. — *Dimethyl-3,7-okten-6-ol* (I), $(\text{CH}_2)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (Kp_{14} . 115—117°); Semicarbazon des Brenztraubensäureesters (Kp. 112°); um diesen Säureester zu gewinnen, hydrogeniert man Geraniumsäure. Das Kaliumsalz zu erhaltenen Rhodinolsäure wird sodann mit Bromäthyl esterifiziert. Der Rhodinolsäureester (3,7-Dimethyl-6-oktensäureester) siedet bei 114—116° unter 10 mm Druck.

Undekylen-10-ol (I), $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Undekylensäureester). — *Oleinalkohol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (aus Oleinsäureäthylester), Kp_{18} . 207°.

Hexahydrobenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Hexahydrobenzoesäureäthylester), Kp_{11} . gegen 82°; Phenylurethan, F. etwa 82°.

Kampfolenalkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (aus Kampfolensäureäthylester), Kp. 211—213°, $d = 1$, 593. Essigsäureester, Kp_{21} . 135—136°; Buttersäureester, Kp. 257—259°; Oxyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp. 177—179°. — *Kampfolalkohol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (aus Kampfolensäureäthylester), F. 60°, Kp . 213°.

Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Phenylessigester), Kp. 214—216° (uukorr.), Kp_{12} . 98—100°; Ameisensäureester, Kp_{11} . 96—97°; Buttersäureester, Kp_{12} . 130—132°; Valeriansäureester, Kp_{10} . 134—138°. — *Phenylpropylalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Benzylacetessigester oder aus Zimtsäureester mit 8 Atomen Natrium), Kp_{12} . 120°; Ameisensäureester, Kp_{12} . 117°; Buttersäureester, Kp_{16} . 151—155°; Valeriansäureester, Kp_{18} . 159—161°. — *p-Methoxyphenyläthylalkohol*, $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ (aus p-Methoxyphenylessigsäureester), F. gegen 22—23°, Kp. 364 bis 366°, Kp_{11} . um 145°; Essigsäureester, Kp_{11} . 155—157°.

Mehrwertige Alkohole. *Dimethyl-(2,2)-butandiol-(1,4)* (aus α, α -Dimethylbernsteinsäureester), Kp_{10} . 123°. — *Dimethyl-(2,2)-pentandiol-(1,5)* (aus α, α -Dimethylglutarsäureester), Kp_{12} . 130°. — *Hexandiol-(1,6)* (aus Adipinsäureester), F. 40°, Kp_{12} . 151°. — *Methyl-(2)-hexandiol-(1,6)* (aus β -Methyladipinsäureester), Kp_{15} . 160—165°. — *Oktandiol-(1,8)* (aus Korksäureester), Kp_{20} . um 172°, F. etwa 63°. — *Dekandiol-(1,10)* (aus Sebacinsäureester), F. 71—72°, Kp_{11} . um 179°.

Kl. 12o. Nr. 164295 vom 6/8. 1903. [3/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten*. Das Verf. beruht darauf, daß sich in p-o-Diaminophenolen unter Anwendung von 1 Mol. Acidylierungsmittel in neutraler oder saurer wss. Lsg. die p-Aminogruppe für sich acidylieren läßt, so daß man ausschliesslich Körper mit freier o-Aminogruppe erhält, aus welchen durch Diazotierung u. Kuppelung mit geeigneten Azokomponenten walkechte Beizenfarbstoffe erhalten werden. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele. *4-Acetylamino-6-aminophenol-2-sulfosäure* (aus o-p-Diaminophenol-o-sulfosäure) ist wl. und bildet eine gelbe Diazoverb. *4-Acetylamino-2-aminophenol* (aus 2,4-Diaminophenol), schm. unter Zers. bei 248°; seine Diazoverb. ist wl. u. von goldgelber Farbe. *4-Acetamino-2-aminophenol-6-carbonsäure* (aus 2,4-Diaminophenol-6-carbonsäure, *Diaminosalicylsäure*), F. 218°, ist in k. W. wl. *Monobenzoyle-diaminosalicylsäure* schm. bei 221°. *4-Phtalylamino-2-aminophenol* (aus 2,4-Diaminophenol) ist wl. in W.

Kl. 12o. Nr. 164296 vom 23/1. 1904. [3/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156560 vom 16/12. 1902; vgl. C. 1905. I. 56.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung von Kondensations-*
IX. 2.

produkten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren. Die vorliegende Abänderung des durch Pat. 156560 geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle von aliphatischen Aldehyden cyclische Aldehyde mit den gleichmolekularen Mengen negativ substituierter Essigsäuren der Formel $X \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Hilfe einer zur Neutralisation der SS. unzureichenden Menge von Ammoniak oder primären u. sekundären Aminen kondensiert. Das Verf. ist besonders dann zweckmäßig, wenn bei der Kondensation eine durch das Amin begünstigte, sekundär verlaufende Abspaltung von Kohlensäure vermieden werden soll. Erhöht man bei den Kondensationen die Reaktionstemperatur, so wird indessen auch hier die Kohlensäure je nach Wahl des Amins mehr oder weniger vollständig abgespalten, und man erhält SS. der Zimtsäurereihe. Man erhält z. B. *Benzalmalonsäure* vom F. 187—190° in 80% der theoretischen Ausbeute, wenn gleiche Gewichtsteile *Benzaldehyd* (1 Mol.) u. *Malonsäure* (1 Mol. mit $\frac{1}{10}$ Gewichtsteil malonsaurem Ammoniak mehrere Std. auf dem Wasserbade auf etwa 60° erhitzt werden. Wird die Temperatur in diesem Falle bis zum lebhaften Sieden des Wasserbades gesteigert, so entsteht insbesondere mit Piperidin — schon bei Ggw. von etwa $\frac{1}{40}$ Gewichtsteil — unter Kohlensäureabspaltung *Zimtsäure*. Aus molekularen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem sd. Wasserbade in Ggw. von etwa $\frac{1}{20}$ Mol. Amylamin die *Anisylidenmalonsäure* in nahezu theoretischer Ausbeute. In gleicher Weise entsteht: aus Zimtaldehyd, Malonsäure u. Diäthylamin *Cinnamylidenmalonsäure*; aus Salicylaldehyd und Malonsäure mit Piperidin *Cumarincarbonsäure*; aus Furfurol, Malonsäure u. Amylamin *Furfuralmalonsäure*, F. 185—187°; aus Benzaldehyd und *Cyanessigsäure* beim Erhitzen mit $\frac{1}{50}$ Gewichtsteil Amylamin *Benzalcyanessigsäure*; ferner gewinnt man analog *Anisylidencyanessigsäure*, F. 227°; *Furfurylidencyanessigsäure*, F. 219—220°.

Kl. 12q. Nr. 164666 vom 19/8. 1904. [30/10. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Brenzkatechinalkaliverbindungen*. Die Darst. beruht auf der Beobachtung, daß das Brenzkatechin sich mit Alkalien oder alkal. reagierenden Alkalisalzen, wie Carbonaten u. Sulfiten, in wss. Lsg. zu neuen, leicht kristallisierenden Verb. umsetzt. Dieselben charakterisieren sich als Alkalisalze des Brenzkatechins, und zwar als solche der allgemeinen Formel $C_6H_4OH(OMe) \cdot C_6H_4(OH)_2$. Um diese leicht isolierbaren Salze zu gewinnen, bringt man Brenzkatechin mit der entsprechenden Menge von Ätznatron oder Ätzkali oder auch z. B. von Alkalicarbonat oder Alkalisulfit in wss. Lsg. zusammen; namentlich die Verwendung des letzteren empfiehlt sich, weil in dessen Ggw. die Oxydation des Brenzkatechins behindert ist.

Das Verf. gestattet die leichte Isolierung des Brenzkatechins auch aus unreinen gefärbten Lsgg. durch die Kristallisationsfähigkeit der neuen Verb. u. in einer für photographische Zwecke geeignete Form. Die *Kaliumverb.* bildet glänzende, weiße Blätter, die *Natriumverb.* weiße Prismen.

Kl. 12q. Nr. 164727 vom 1/9. 1903. [3/11. 1905].

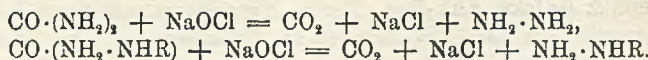
(Zus.-Pat. zu Nr. 154353 vom 21/6. 1903; vgl. früheres Zus.-Pat. 154440 in C. 1904. II. 1356.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von p-Amino-oxyanthrachinon und von p-Alkylamino-oxyanthrachinonen, bezw. deren Sulfosäuren*. Die in den Patenten 154353 und 154440 beschriebenen Rkk., wonach Amino- und Alkylaminoanthrachinone, sowie ihre Sulfosäuren bei der Behandlung mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure in ihre p-Oxyderivate übergehen, lassen sich nun auch mit weniger stark rauchender Schwefelsäure oder auch mit monohydratischer oder konz. wasserhaltiger Schwefelsäure ausführen, wobei es

sich empfiehlt, entsprechend den geringeren Konzentrationen der SS. höhere Temperaturen anzuwenden. Bei diesen Rkk. erhält man häufig — indem gleichzeitig Sulfierung eintritt — die Sulfosäuren der Aminoxy-, bezw. Alkylaminoxyanthrachinone. Um eine zu weitgehende Oxydation zu verhindern, setzt man zweckmäßig dem Reaktionsgemisch *Borsäure* zu. Die aus *1-Methylaminoanthrachinon* erhaltene *p-Methylaminoxyanthrachinonsulfosäure* (vermutlich *1,4-Methylaminoxy-2-sulfosäure*) ist verschieden von der im Beispiel 2 des Pat. 155440 beschriebenen. Die aus *1,5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure* (erhalten aus *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure* + Methylamin) erhaltene *1,4-Methylmethylaminoxy-5-sulfosäure* ist von der isomeren S. nach Beispiel 2 des Pat. 155440 verschieden.

Kl. 12q. Nr. 164755 vom 7/2. 1903. [2/11. 1905].

Peter Schestakow, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Derivaten*. Dies neue Verf. zur Darst. von Hydrazin und seinen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivaten besteht darin, daß man auf *Harnstoff* und dessen *Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivate Hypochlorit*, bezw. *Hypobromitsalzlsgg.* in annähernd molekularem Verhältnis bei niedriger Temperatur, zweckmäßig, um eine Zers. des Hydrazins zu verhindern, bei Ggw. von *Aldehyden* oder *Ketonen*, wobei das Hydrazin in die entsprechenden *Aldazine* oder *Ketazine* übergeht, zur Einw. bringt gemäß den Gleichungen:



So wird aus dem gewöhnlichen Hydrazin unter Zusatz von *Benzaldehyd* zunächst *Benzaldazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$, zusammen mit etwas *Benzalsemicarbazid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$, und durch Erwärmen des ersteren mit Mineralsäuren das entsprechende Hydrazinsalz unter Rückgewinnung des Benzaldehyds erhalten. An Stelle von Harnstoff kann man auch in gleicher Weise *Harn* verwenden. Aus *Benzoylharnstoff* wird in gleicher Weise, aber ohne Zusatz von Aldehyden oder Ketonen, *Benzoylhydrazin* neben wenig *Dibenzoylhydrazin* erhalten. Wie Natriumhypochlorit kann man auch Calciumhypochlorit und andere Hypochlorite und Hypobromite, sowie auch ein Derivat der unterjodigen S., z. B. *Jodosobenzol* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$) verwenden. Außer Benzaldehyd eignen sich auch Zimtaldehyd, Acetaldehyd, Anisaldehyd, Glucose, Aceton und andere Aldehyde und Ketone zur Darst. des Hydrazins und seiner Derivate.

Kl. 42i. Nr. 163930 vom 23/2. 1904. [13/10. 1905].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Untersuchung von Milch*. Bei dieser Fettbest. wird die Dicke derjenigen Milchsicht bestimmt, durch welche hindurch eine zur Kontrollbeobachtung benutzte optische Erscheinung eben wahrnehmbar wird; dazu wird die Milch entweder mit W. oder mit einem Lösungsmittel für Kasein vermischt. Sowohl von der Milch als von dem Lösungsmittel wird immer eine bestimmte Menge genommen. Diese Mischung kommt in ein flaches, oben offenes Gefäß vom bestimmten Querschnitt, so daß die Höhe der Flüssigkeitsschicht in diesem Gefäß immer dieselbe ist. Auf dem Boden dieses Beobachtungsgefäßes befindet sich ein farbiges Abzeichen, welches nicht erkennbar ist, solange die Gesamtfl. sich in dem Beobachtungsgefäß befindet. Nun läßt man aus dem Gefäß Fl. in ein Meßrohr ab, bis das auf dem Boden befindliche Abzeichen in bestimmter, scharf zu erkennender Weise in die Erscheinung tritt. Die Höhe der Fl. im Meßrohr ist dann ein Maß für diejenige vom Fettgehalt der Milch abhängige Höhe der Fl. im Beobachtungsgefäß, bei welcher ein bestimmter Grad der Durchsichtigkeit erreicht wird, bezw. die im Meßcylinder aufgefangene Menge Fl. dient direkt als Maß für den Fettgehalt der Milch.

Kl. 42i. Nr. 163931 vom 24/4. 1904. [23/10. 1905].

Franz Hugerhoff, Leipzig, *Laboratoriumscentrifuge mit Schneckengetriebe zu wissenschaftlichen Untersuchungen*. Bei dieser Laboratoriumscentrifuge mit Schneckengetriebe erfolgt der Antrieb der Schnecke durch ein Stiftenrad, dessen Stifte mit Spielraum in das Schneckengewinde eingreifen. Der Antrieb mit einem solchen Stiftenrad bietet gerade bei Benutzung der Centrifuge im Laboratorium mancherlei Vorteile gegenüber dem Antriebe der Schnecke durch ein Schneckenrad.

Kl. 48b. Nr. 163544 vom 11/6. 1904. [21/10. 1905].

Hugo Krieger, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinks aus Röhren*. Bisher wurde das überschüssige Zink nach dem Verzinken mittels eines h. Luftstroms, dessen Erzeugung kostspielig ist, herausgeblasen. Nunmehr sollen die Rohre auf mechanischem Wege von dem anhaftenden Zink gereinigt werden und zwar, indem entweder die Rohre über ein Polster von Asbest gezogen werden, oder aber indem ein solches Polster durch die Rohre geschoben wird. Die Vorrichtung bezweckt, das eine oder das andere beim Herausziehen der Rohre aus dem Verzinkessel auszuführen, so daß das überflüssige Zink direkt wieder in den Kessel zurückfließt.

Kl. 48a. Nr. 163414 vom 29/11. 1903. [19/10. 1905].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Einrichtung zum Ausglühen von Drähten aus Tantalmetall oder ähnlichen Metallen im Vakuumraum*. Um Tantaldraht, der beim Ziehen sehr hart wird und infolge dessen nur mit Schwierigkeiten weiter ausgezogen werden kann, wieder weich zu bekommen und doch den Ziehprozess kontinuierlich zu belassen, wird der Tantaldraht nun kontinuierlich durch einen Vakuumraum gezogen, der gegen die Außenluft oder gegen ein geringeres Vakuum durch eine Quecksilbersäule abgeschlossen ist. Durch diese Quecksilbersäule wird der Draht in stetigem Betriebe in den Vakuumraum eingeführt, in diesem erhitzt und durch dieselbe oder eine zweite Quecksilbersäule wieder hinausgeführt.

Kl. 48a. Nr. 163415 vom 28/5. 1903. [11/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158111 vom 1/5. 1903; vgl. C. 1905. I. 638.)

Carl Kugel, Werdohl, Westf., *Vorrichtung zum Ausglühen von Metallgegenständen in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen*. Die Vorr. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man einen Abschlufs der Retorte, der die Berührung der noch h. ausgeglühten Gegenstände mit der atmosphärischen Luft verhindert, dadurch schafft, daß man die an die Retorte angeschlossenen Rohre nicht nach oben, sondern nach unten führt und sie mit einem nicht oxydierenden Gas von geringerem D. als die atmosphärische Luft besitzt, anfüllt. Es ist zweckmäßig, die beiden Rohre sich zuerst etwas nach oben erstrecken zu lassen u. dann erst nach unten. Als nicht oxydierendes leichtes Gas kommen insbesondere Wasserstoff und Stickstoff, aber auch Alkoholdämpfe in Betracht.

Kl. 48a. Nr. 163545 vom 9/8. 1904. [23/10. 1905.]

Albert Lang, Karlsruhe i. B., *Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen nach Behandlung mit Quecksilberverbindungen*. Zur Erzeugung einer haltbaren, feuerbeständigen Oxydationsschicht, die durch Chrom- oder andere leicht reduzierbare Verbb. in beliebigen Tönen als grauen, grünen, braunen bis schwarzen gefärbt werden und als Grundlage zur Emaillierung dienen kann, verfährt man nun wie folgt: Die Aluminiumgegenstände werden zunächst in bekannter Weise mit einer Lsg. von Quecksilberverbb., z. B. Quecksilberchlorid überstrichen oder in solche getaucht, wodurch eine Aluminiumamal-

gamschicht erzeugt wird; diese kann entfernt werden, und es beginnt eine lebhaft oxydation der Oberfläche. Diese wird durch Glühen unterbrochen, so daß ein Überzug von Aluminiumoxyd entsteht, der als Grundlage des Emails des Aluminiums dienen kann, oder man bringt während der Oxydation Lsgg. der Chromsäure oder anderer Chromverbindungen oder ähnlicher leicht reduzierbarer Stoffe auf die Gegenstände oder taucht letztere in die Lsgg. ein. Schon durch die lebhaft oxydation des Aluminiums werden manche von diesen Verbb. reduziert; durch Glühen wird die Reduktion befördert, u. es bilden sich farbige Ndd. in den verschiedensten Tönen, die auf der Oxydschicht äußerst fest haften bleiben und mit dieser feuerbeständige Oberflächenschichten bilden, die außerordentlich haltbar sind und auch das Schmelzen der Aluminiumkörper erschweren. So konnte z. B. der F. des Aluminiums auf 720° erhöht werden, was natürlich bei Verwendung desselben zu Geschloßhülsen, Kochgeschirren, Draht etc. von größter Bedeutung ist.

Kl. 82a. Nr. 163549 vom 5/7. 1904. [23/10. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur ununterbrochenen Entwässerung und Entsäftung von mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffen in Schlamm- oder Breiform mit Hilfe der Elektroosmose. Ein ununterbrochener Betrieb des Entwässerungsverf. mittels Elektroosmose wird schon mittels des App. nach Pat. 124510, bei welchem der zu entwässernde Torf zwischen zwei konzentrisch ineinander gesteckten, cylindrischen Elektroden mittels Schnecke hindurch bewegt wird, angestrebt; doch hat sich diese Arbeitsweise nicht bewährt. Dieselbe wird nun dahin verbessert, daß nicht nur das zu entwässernde Gut für sich, sondern mindestens eine Elektrode, und zwar diejenige, bei welcher der Flüssigkeitsablauf erfolgt, also in der Regel die negative Elektrode, mit dem Gute vorwärts bewegt wird. Die zweite Elektrode kann sich ebenfalls gleichmäßig mit bewegen oder nicht; in letzterem Falle muß aber bei jeder Vorwärtsbewegung, welche dann periodisch zu erfolgen hat, ein Abheben der oberen Elektrode erfolgen. Zweckmäßig besteht der zur Ausführung dieses Verf. dienende App. aus zwei breiten, parallel laufenden oder gegeneinander geneigten, endlosen Bändern oder Ketten, welche durch damit verbundene Drahtnetze, Bleche oder dgl. in geeigneter Weise als Elektroden ausgebildet sind. Diejenige Elektrode, an welcher die Fl. abläuft — in der Regel also die negative — wird im allgemeinen durchlässig gestaltet, während die andere Elektrode infolge ihrer geneigten Stellung zu der erstern oder durch eine sonstige geeignete Vorrichtung zur Sicherung eines guten Kontakts, sowie auch zur Beförderung des Ablaufes der Fl. (W.) einen gewissen Druck auf das zu entwässernde Gut ausübt. Dieses wird an einem Ende der Vorrichtung ununterbrochen aufgegeben, von den bandförmigen Elektroden, ähnlich wie bei Förderbändern, mitgeführt und schließlich am anderen Ende des App. entwässert aus demselben entleert, während das entladene Band zur Aufgabestelle zurückkehrt. Bei sehr dünnfl. Gut wird durch entsprechend auf den und an den Elektroden angebrachte Quer- oder Längsleisten oder -kästen aus isolierendem Stoff ein Abfließen verhindert.

Kl. 85b. Nr. 163747 vom 3/2. 1904. [27/10. 1905].

Adolf Gutensohn, Southend on sea, Herstellungsverfahren für ein zum Weichmachen von harten Wasser dienendes Mittel. Das zum Weichmachen harten W. dienende Mittel ist eine Art *Kolophonium-(Harz-)seife*, die in Mischung mit kiesel-sauren, kohlen-sauren und Ätzalkalien zur Anwendung gelangt. Das *Kolophonium* wird nun vor seiner Verwendung von seinen flüchtigen Bestandteilen, den an-gelichen flüchtigen SS. *Pininsäure* und *Sylvinsäure*, durch Erhitzen auf 100° befreit, so daß nur noch die braune, am wenigsten flüchtige S., die *Kolopholsäure*,

zurückbleibt, und erst dieser Rückstand wird in bekannter Weise in dem Alkaligemisch unter Erhitzen aufgelöst. Um durch die hohe Temperatur und den hohen Dampfdruck des Dampfkessels etwa im Kesselwasser frei werdende Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, die die weichmachende Wrkg. dieser dem Kesselwasser zuzusetzenden Mischung verhindern würden, unwirksam zu machen, wird der Seifenlsg. eine Lsg. von Zinkoxydhydrat und kaustischer Soda zugesetzt. Solange Zink in dem Kesselwasser in Lsg. verbleibt, soll keine schädliche Korrosion eintreten.

Kl. 89 c. Nr. 164396 vom 30/12. 1903. [11/10. 1905].

H. R. Langen, Köln a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepressten Rübenschnitzeln*. Abgepresste oder einer stark verkürzten Diffusionsarbeit entnommene Rübenschnitzel, welche noch einen Zuckersaft von hohem Reinheitsgrad enthalten, werden, um diesen Zuckergehalt zu verwerten, mit verd. Zuckersaft niedriger Reinheit eingemaischt und dann einer weiteren Pressung unterworfen. Der hierbei gewonnene Presssaft ist eine Mischung des reinen Saftes der Presslinge und der angewendeten weniger reinen Zuckerlsg. (Melasse oder Sirup), und eine ebensolche Mischung bleibt in den Presslingen zurück. Das Verf. kann beliebig oft wiederholt werden, indem die aufgebesserte Lsg. weiter mit frischen Presslingen behandelt wird, so daß schliesslich eine Lsg. von nahezu derselben Reinheit, wie sie in den Presslingen vorhanden war, erhalten werden kann. Vorteilhaft wird das neue Verf. natürlich bei solchen Fabrikationsverf. angewendet, die zuckerreiche Presslinge liefern, wie das Saftgewinnungsverf. von STEFFEN. Es gelingt dann, dabei ganz ohne Nachproduktenerzeugung zu arbeiten.

Bibliographie.

- Buchetti, J.**, La Fonderie de Cuivre actuelle (Bronzes, Laitons, Aluminium etc.; procédés, outils, matériel). Paris 1905. gr. in-8. X et 214 pg. av. 180 figures et atlas. Mark 25.
- Ciamician, G.**, I Problemi chimici del secolo nuovo. 2. edizione. Bologna 1905. 8. VII e 72 pg. Mark 1,80.
- Cowper-Coles, S.**, Elektrolytische Verzinkung. Übersetzt von E. ABEL. Halle 1905. gr. 8. V und 37 SS. mit 36 Figuren. Mark 2.
- Erp, H. v.**, Beginselnen der Chemie, in verband met Technologie, Mineralogie, Geologie en Fysiologie. (In 3 deelen.) Deel II: Anorganische Chemie: Metalen. Bussum 1905. 8. VI und 216 pg. mit 2 Spektraltafeln und 55 Figuren. Mark 4,50.
- Escales, B.**, Die Explosivstoffe, mit Berücksichtigung der neueren Patente. (7 Hefte.) Heft II: Die Schiefsbaumwolle (Nitrocellulosen). Leipzig 1905. gr. 8. VIII und 308 SS. mit 96 Figuren. Mark 10.
- Fritsch, R.**, Anleitung zur qualitativen Analyse der elektropositiven Elemente (Kationen). Wien 1905. 8. Mark 1.
- Gattermann, L.**, Die Praxis des organischen Chemikers. 7., verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. XII und 352 SS. mit 1 Tabelle und 91 Figuren. Leinenband. Mark 7,50.
- Gmelin-Kraut**, Handbuch der anorganischen Chemie. 7., gänzlich neu bearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von **A. Hilger** u. **C. Friedheim**. (70—80 Lieferungen.) Heidelberg 1905. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 1,80.

- Grassi, U.**, Notizia sulla teoria degli Ioni negli soluzioni acquose. Pisa 1905. 8. 274 pg. Mark 6,50.
- Groth, P.**, Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntnis der wichtigsten Substanzen. 4., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. XIV und 820 SS. mit 3 Farbendrucktafeln und 750 Figuren. Mark 19.
- Grünbaum, F.**, und **Lindt, R.**, Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers. Theorie und Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. Leipzig 1905. 8. XVI u. 386 SS. mit 123 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Günther, E.**, Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Halle 1905. gr. 8. XII und 246 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 10.
- Hasenclever, P.**, Über die Anwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse. Wiesbaden 1905. 8. 94 SS. Mark 0,80.
- Hofman, H. O.**, Outline of the Metallurgy of Iron and Steel. Boston 1904. 8. VII and 233 pg. with tables and diagrams. cloth. Mark 15.
- Jäger, G.**, Theoretische Physik. 3., verbesserte Auflage. Teil II u. III: Licht u. Wärme; Elektrizität und Magnetismus. Leipzig 1905. 12. 153 und 149 SS. mit 80 Figuren. Leinenband. Mark 1,60.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Teile, 1904—1905, 152, 153 u. 149 SS. mit 99 Fig. Leinenband. Mark 2,40.
- Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie**, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1904. Jahrgang 50 (Neue Folge. Jahrg. 35). Bearbeitet von **F. Fischer**. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1905. gr. 8. XXVII und 278 SS. mit 73 Figuren. Mark 14.
Jahrg. 50, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 655 u. 605 SS. mit 297 Fig. Mark 28.
- Johnson, W. H.**, Cultivation and Preparation of Para Rubber. London 1905. 8. with illustrations. cloth. Mark 7,80.
- Kershaw, J.**, Die elektrolytische Chloratindustrie. Übersetzt von **M. HUTH**. Halle 1905. gr. 8. IX und 124 SS. mit 39 Figuren. Mark 6.
- Klein, J.**, Chemie. Organischer Teil. 3., verbesserte Auflage. Leipzig 1905. 12. 194 SS. Leinenband. Mark 0,80.
Anorganischer Teil. 4. Aufl. 1904. 157 SS. Leinenband. Mark 0,80.
- Kohlrausch, F.**, Lehrbuch der praktischen Physik. 10., vermehrte Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. Leipzig 1905. gr. 8. XXVIII u. 256 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Lachmann, A.**, Spirit of Organic Chemistry. New edition. London 1905. 8. cloth. Mark 6,80.
- Le Neve Foster, C.**, and **Haldane, J. S.**, The Investigation of Mine Air. Account of several authors of nature, significance and practical methods of measurement of impurities met with Air in Collieries and Metalliferous Mines. London 1905. 8. 204 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.
- Lockemann, G.**, Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie in Umrissen skizziert. Heidelberg 1905. 8. VIII u. 48 SS. mit 1 Tabelle. Mark 1.
- Männer der Wissenschaft**. Eine Sammlung zur Geschichte der wissenschaftlichen Forschung u. Praxis. Herausgegeben von **J. Ziehen**. Heft 2: **Ostwald, W.**, **R. W. BUNSEN**. Leipzig 1905. 8. 40 SS. mit 1 Bildnis. Jedes Heft Mark 1.
- Mehner, H.**, Über Gleichgewichtszustände bei der Reduktion der Eisenerze. Ein-

- führung in die neuere Physikochemie für praktische Techniker. Berlin 1905. gr. 8. Mark 1,50.
- Meijer, H. A. J.**, Beknopt Leerboek der anorganische Chemie. Lieferung 1. Groningen 1905. 8. pg. 1—112 mit Figuren.
Preis des vollständigen Bandes Mark 4.
- Montgomery, J.**, and **Smith, R. B.**, Laboratory Manual of elementary Chemistry. Ann Arbor, Mich., 1904. 8. VI and 401 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.
- Moore, R. M.**, Laboratory Chemistry. Philadelphia 1904. 8. 195 pg. with figures. cloth. Mark 3,50.
- Moses, A. J.**, and **Parsons, C. L.**, Elements of Mineralogy. Crystallography and Blowpipe Analysis from a practical standpoint. 3., enlarged edition. New-York 1905. 8. VII and 144 pg. with figures. cloth. Mark 12,50.
- Piltz, E.**, Kleine anorganische Chemie. Systematische Übersicht des elementar-chemischen Unterrichtsstoffes. 2., verbesserte Auflage. Jena 1905. 8. VI u. 106 SS. Gebunden. Mark 1,60.
- Pozzi-Escot, E.**, Progrès récents des Industries de Fermentation. Paris 1905. 8. 72 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Progrès, Les récents, de la Chimie.** Conférences faites au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous la direction de A. HALLER. Paris 1904. 8. 321 pg. Mark 4,50.
- El Radium y la Radiografía.** Barcelona 1904. 8. 157 pg. av figures. Mark 1,50.
- Raudnitz, W.**, Sammelreferat über die Arbeiten aus der Milchchemie im Jahre 1904, 2. Semester. Wien 1905. gr. 8. Mark 1.
- Revista de Chimica pura e applicada.** Fundada por A. J. FERREIRA DA SILVA, A. D'AGUIAR e F. P. SALGADO. Porto. — Année 1905 (12 nos.).
- Rosenbusch, H.**, Mikroskopische Physiographie der Mineralien u. Gesteine. Hilfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien. 4., neu bearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band I: Die petrographisch wichtigen Mineralien, von H. Rosenbusch und E. A. Wülfing. 2. Hälfte: Spezieller Teil. Stuttgart 1905. gr. 8. VIII u. 402 SS. mit 7 Tabellen, 20 Tafeln und 206 Figuren. Mark 20.
Band I, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1904—1905. 482 und 410 SS. mit 7 Tabellen, 37 Tafeln (2 kolor.) und 462 Fig. Mark 40.
- Scherer, B.**, Das Kasein, seine Darstellung u. technische Verwertung. Wien 1905. 8. mit 11 Figuren. Mark 4.
- Schmatolla, O.**, Die unbegrenzte Teilbarkeit der Masse, der Aufbau der Körper. Berlin 1905. 8. Gebunden. Mark 3.
- Semmler, F. W.**, Ätherische Öle. Chemie ihrer Bestandteile mit Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil. Methanderivate. (12 Lieferungen.) Leipzig 1905. gr. 8. — Liefg. 1: SS. 1—192. Jede Liefg. Mark 7,50.
- Strasburger, E.**, **Noll, F.**, **Schenck, H.**, und **Karsten, G.**, Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 7., umgearbeitete Auflage. Jena 1905. gr. 8. VIII und 598 SS. mit 752 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 7,50.
- Vogtherr, M.**, Die Chemie. Neudamm 1905. gr. 8. VII u. 847 SS. mit 5 Farbedrucktafeln u. 421 Figuren. Leinenband. Mark 7,50.
- Warburg, E.**, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 8., verbesserte und vermehrte Auflage. Tübingen 1905. gr. 8. XX u. 422 SS. mit 424 Figuren. Mark 7.