

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 26.

27. Dezember.

Apparate.

Heinrich Göckel, *Über Bergkristallgewichte*. Gewichte aus Bergkristall haben bei ihrer geringen Dichte von 2,66 den Vorteil, daß Substanzen von annähernd gleicher Dichte — z. B. die meisten Salze — direkt, ohne jede Reduktionsrechnung auf den luftleeren Raum, fast absolut genau abgewogen werden, weiter daß sie mit Bruchgrammen aus Metall von gleicher Dichte, z. B. aus Aluminium (D. 2,7) benutzt werden können. Diese Vorteile gehen verloren, und ihre Benutzung gibt zu Irrtümern Anlaß, weil die meisten Gewichtsstücke aus Bergkristall unter falschen Voraussetzungen justiert, nämlich einfach gegen Normalgewichte aus Messing in Luft von beliebiger Dichte abgestimmt werden, ohne daß die unerläßliche Reduktion auf den luftleeren Raum der in ihren Dichten so verschiedenen Gewichte vorgenommen wird. Es wird also der stets wechselnde Auftrieb in Luft vernachlässigt. Vf. fertigt Gewichtssätze aus Bergkristall, die den oben genannten Forderungen genügen und wirklich „Massensätze“ sind. (Ztschrift. f. chem. Apparatenkunde 1. 76—77; Apoth.-Ztg. 20. 944. 1/11. Berlin. Physik.-Chem. Inst. des Vf.)

BLOCH.

J. Olie jr., *Kryptolapparate*. Vf. macht nachdrücklich auf die gute Verwendbarkeit des unter dem Namen „Kryptol“ in den Handel gebrachten elektrischen Widerstandsmaterials bei Laboratoriumsverss. aller Art aufmerksam. (Chemisch Weekblad 2. 738—40. 11/11. [Oktober.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

H. Gerdien, *Neuer Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft*. Der Verfasser hat früher einen Apparat angegeben (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1903. 382; 1904. 277), mit dem man gleichzeitig eine absolute Messung der spezifischen Leitfähigkeit der Luft u. der spezifischen Ionengeschwindigkeit ausführen kann. Verzichtet man auf die letztere Bestimmung, so kann die erstere bedeutend empfindlicher gemacht werden. Hierzu ist es erforderlich, das Verhältnis der Gesamtkapazität des geladenen Systems zu der auf den Cylinderkondensator entfallenden Kapazität möglichst klein zu machen. Der App. besteht im wesentlichen aus einem Cylinderkondensator, in den mittels eines Aspirators die Luft eingesaugt wird, und einem Blättchenelektroskop, das durch eine ZAMBONISCHE Säule aufgeladen wird. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Der ganze App. ist leicht transportabel und wiegt nur 8 kg.

In einer 2. Abhandlung wird über mit diesem App. während einer Ballonfahrt ausgeführte Messungen berichtet. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 240—51. 258—70; Physikalische Ztschr. 6. 800—1. [3/6.*] Göttingen, Geophysik. Inst.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Van Iterson jun., *Ableitung einiger bekannten Formeln aus einer allgemeinen Zustandsgleichung.* Unter der Annahme, daß die Stoffe einer Zustandsgleichung mit 3 gegenseitig unabhängigen Konstanten genügen, werden Beziehungen zwischen den kritischen Größen, eine Formel für die Verdampfungswärme abgeleitet, ferner unter Benutzung des Gesetzes vom geraden Durchmesser eine Formel für das spezifische Volumen beim absol. Nullpunkt u. für das Mol.-Gew.. Die Arbeit ist rein mathematisch. (Z. f. physik. Ch. 53. 633—40. 7/11. Delft.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Piccini, *Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems. Bemerkungen zu einer Arbeit von Prof. Werner* (cf. S. 190). Vf. lehnt die Unterbringung der seltenen Erden und der Metalle der 8. Gruppe, wie sie WERNER vorschlägt, ab. Das WERNERSche System wird mit dem letzten von MENDELEJEFF verglichen. WERNER zerstört das alte, ohne ein neues aufzubauen. Die große Zahl von noch unbekanntem Elementen, die BRAUNER annimmt, ist zum mindesten überraschend. (Gaz. chim. ital. 35. II. 417—21. 2/11. [3/5.]) W. A. ROTH-Berlin.

H. Happel, *Zustandsgleichung einatomiger Stoffe.* Von VAN DER WAALS und BOLTZMANN ist für Gase und Fl. die allgemeine Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v} \right)^3 \dots \right) - \frac{a}{v^2}$$

berechnet worden. Wie Vf. früher gezeigt hat (Ann. der Physik [4] 13. 340; C. 1904. I. 705), gilt diese Gleichung nicht für mehratomige Stoffe; dagegen wird nun ihre Anwendbarkeit für die einatomigen Stoffe *Argon*, *Krypton*, *Xenon* und *Quecksilber* bewiesen. Hierzu war es erforderlich, die Koeffizienten α zu berechnen. α_1 ist von verschiedenen Forschern übereinstimmend $= \frac{5}{3}$ gefunden worden. Mit Hilfe einer Abänderung einer BOLTZMANNschen Berechnungsweise (Vorlesungen über Gastheorie II. S. 143—151), die im Referat nicht wiedergegeben werden kann, wird α_2 zwischen den Grenzen 0,202 und 0,385 eingeschlossen. Ein früher von BOLTZMANN nach einer anderen Methode gefundener Wert liegt ebenfalls zwischen diesen Grenzen. Bricht man die Gleichung mit der 3. Potenz von $\frac{b}{v}$ ab, so steht sie in

Übereinstimmung mit den Verss. von RAMSAY und TRAVERS und OLSZEWSKI für *Argon*, *Krypton* und *Xenon*, und zwar nicht nur für den Gasdruck, sondern auch für den Dampfdruck der verflüssigten Gase, wenn man von den tiefsten Temperaturen absteht. Für 0° gilt sie für Hg nicht, da ja diese Temperatur als eine sehr tiefe reduzierte Temperatur aufzufassen ist. Für höhere Temperaturen muß sie dagegen auch für Hg zutreffen, da früher gezeigt wurde, daß Hg mit den Edelgasen korrespondiert. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 282—306. [25/2.*].)

SACKUR.

Philip Blackman, *Neue Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten.* Isotonische Lsgg. verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel haben den gleichen Dampfdruck. Stehen daher zwei Lsgg. im Gleichgewicht mit ihrem gemeinsamen Dampf, so verhalten sich ihre Volumina umgekehrt wie die Mol.-Geww. der gel. Stoffe. Dieser Gedanke gestattet eine einfache und bequeme Molekulargewichtsbest. 2 kalibrierte Röhren werden mit den Lsgg. gefüllt, durch ein umgekehrtes U-Rohr, welches oben in einen Rückfluskkühler ausläuft, verbunden und nebeneinander in ein Bad gesetzt, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Kp. des Lösungsmittels

gehalten wird. Nach einiger Zeit ist Gleichgewicht eingetreten, und die beiden Volumina werden abgelesen. Vorbedingung ist, daß die beiden gel. Stoffe nicht mit dem Dampf des Lösungsmittels flüchtig sind. Auf diese Weise wurde eine große Zahl von Molekulargewichtsbest. in Ä. ausgeführt. Die gefundenen Zahlen stimmten mit den berechneten vorzüglich überein. (Proceedings Chem. Soc. 21. 228; J. Chem. Soc. London 87. 1474—80. Oktober. East London Techn. College.)

SACKUR.

Peter Nell, *Studien über Diffusionsvorgänge wässeriger Lösungen in Gelatine*. Vf. weist auf die überraschenden Verss. von BROWN u. ESCOMBE hin (Proc. Royal Soc. London 67. 122; C. 1900. II. 1172), nach denen durch viele kleine Öffnungen mehr Gas hindurchtritt, als durch eine einzige ebenso große, wenn das Gas unterhalb der Öffnung total absorbiert wird (Anwendung auf die Absorption der CO_2 in der Pflanze u. die Wrkg. der Spaltöffnungen). Es bilden sich über der Öffnung gebogene Oberflächen oder Schalen, in denen das Gas die gleiche D. hat. Analoges läßt sich mit gelatinirten Salz-Lsgg. darstellen, doch differieren die von den Vf. aus ihren Verss. berechneten Zahlen für die Diffusionskoeffizienten stark von den sonst gefundenen Werten. Vf. nimmt die Methode auf. Auf eine gelatinirte NaCl-Lsg. wird in einer Schale ein kreisrund durchlochstes Glimmerblatt gelegt; die Schale wird mit den Öffnungen nach unten in eine große Schale mit destilliertem W. getaucht; das W. wird analysiert u. die Schale in neues W. gebracht. In die Formel für den Diffusionskoeffizienten geht die Dicke des Glimmerblattes, die Größe der Öffnung, die diffundirte NaCl-Menge, der Querschnitt der Schale ein. Die NaCl-Analysen bei Ggw. von Gelatine müssen derart bewerkstelligt werden, daß die Substanz mit Cl-freiem CaO geglüht u. dann erst gefüllt wird. Vf. findet, daß bei engen, kreisrunden Öffnungen die Diffusionsmenge dem Durchmesser der Öffnung proportional ist, und daß die Menge des pro Zeiteinheit diffundierenden Salzes stets abnimmt, so daß sich keine Diffusionskonstanten berechnen lassen. Gelatine übt — im Gegensatz zu der Ansicht anderer Forscher — einen hemmenden Einfluß auf die Diffusion u. auf die Leitfähigkeit aus. Beide Größen werden aber nicht im gleichen Verhältnis vermindert.

Vf. stellt ähnliche Verss. über Diffusion von gelatinirten AgNO_3 - u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen an, wie MORSE und PIERCE (Z. f. physik. Ch. 45. 589; C. 1904. I. 2) (LIESEGANGSche Ringe); er kann der OSTWALDSchen Erklärung nicht beipflichten. (Ann. der Physik [4] 18. 323—47. 7/11. [9/8.] Physik. Institut Univ. Bonn.)

W. A. ROTH-Berlin.

Alex Findlay, *Die Viskosität flüssiger Mischungen bei ihren Siedepunkten*. Vf. will die Viskosität einer Anzahl binärer Mischungen bei ihren jeweiligen Kp.-Temperaturen bestimmen und glaubt, auf diese Weise innige Beziehungen mit anderen physikalischen Konstanten auffinden zu können u. vor allem auch eine wichtige Beziehung zwischen der Kurve: Viskosität-Zus. und der Kurve: Kp.-Zus. Für die Fälle Bzl.- CCl_4 , Bzl.-A., Aceton-Chlf., Bzl.-Methylalkohol ist diese Beziehung schon erwiesen, für andere Fälle stehen die Verss. noch aus. (Chem. News 92. 206. 3/11.)

LEIMBACH.

Reinhold Frederick Korte, *Feste Lösungen*. Um neues Material zur Aufklärung der Natur fester Lsgg. herbeizuschaffen, untersucht Vf. zunächst die Mengen Fe, die durch BaSO_4 mitgerissen werden. Zu stets 5 cem einer H_2SO_4 -Lsg. wurden wechselnde Mengen einer schwach sauren FeCl_3 -Lsg. hinzugefügt und darauf die gesamte H_2SO_4 kochend durch BaCl_2 -Lsg. gefällt. Der Nd. wurde nach 4-, bezw. 16-stdg. Stehen filtriert, auf dem Filter und dann nach dem Glühen nochmals gewogen. Beim Glühen nahm das Gewicht stets ab. Die mitgerissene Menge des Fe-Salzes steht in keinem konstanten Verhältnis zu seiner Konzentration in der Lsg. Bei einem gewissen Gehalt der letzteren wird der Betrag des mit-

gerissenen Fe konstant. Da beim Glühen stets etwas SO_3 entweicht, kann jedoch keine reine feste Lsg. vorliegen. Ähnliche Verss. wurden mit *Calciumoxalat* und *Magnesiumoxalat* bei Ggw. von überschüssigem Ammoniumoxalat ausgeführt. Der bei Ggw. wechselnder Mengen von MgC_2O_4 erzeugte Nd. von CaC_2O_4 wurde stets gleichmäßig gewaschen, in verd. HNO_3 gel. und die Oxalsäure mit Permanganat titriert. Sind Ca und Mg in gleichen Mengen anwesend, so werden nur etwa 2% Mg eingeschlossen. Bei höherem Mg-Gehalt steigt die mitgerissene Menge etwa proportional mit diesem. Von einem Verhältnis von 36 Mg auf 5 Ca wird Mg-Oxalat selbst in beträchtlichen Mengen niedergeschlagen, und zwar um so mehr, je länger der Nd. in der Lsg. steht. Ein in der Kälte erzeugter Nd. reißt etwas mehr Mg zu Boden als der in der Hitze gefällte. Beim Ausfällen von Fe_2O_3 aus einer gemeinsamen Lsg. mit Mn-Salz bei Ggw. von überschüssigem NH_4Cl wird stets Mn_2O_3 mitgerissen, doch erreicht die okkludierte Menge bald einen Grenzwert. Hier scheint eine gesättigte feste Lsg. vorzuliegen; sie ist erreicht, wenn das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}$ in der wss. Lsg. = 5 : 1 ist. Aus einer sehr verd. Mn-Lsg. werden 95% des Mn mit dem Fe niedergerissen. Bei Abwesenheit von Fe erzeugt NH_3 jedoch nur einen minimalen Nd. Auch NiO wird durch NH_3 mit dem Fe_2O_3 ausgefällt, u. zwar ebenfalls, bis eine gesättigte feste Lsg. entstanden ist. Die Sättigung tritt ein, wenn die wss. Lsg. die Zus. 5,9 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 1$ NiO hat. Auch Al_2O_3 reißt Metalloxyde mit sich, doch konnten mit diesen Stoffen keine vergleichbaren Resultate erzielt werden. PbSO_4 dagegen fällt meistens völlig frei von Beimengungen aus. (Proceedings Chem. Soc. 21. 229—30; J. Chem. Soc. London 87. 1503—15. Okt. London. Univ. College.)

SACKUR.

B. Luther, Über die Zählung der Elektrodenpotentiale. Die Frage nach dem Nullpunkte der Potentialzählung ist lediglich eine Zweckmäßigskeitsfrage. Es ist dringend wünschenswert, daß alle Forscher ihre Messungen über Potentiale so veröffentlichten, daß ihre Versuchsanordnung jederzeit nachgebildet werden kann. Bei der Tabellierung der Resultate bietet die Messung von „Halbelementen“ gegen ein und dieselbe „Normalelektrode“ große Vorteile. Als Normalelektrode sind die *Kalomelektrode* und die *Wasserstoffelektrode* vorgeschlagen worden. Die Kalomelektrode verdient aus experimentellen Gründen den Vorzug, weil sie sich rasch einstellt, bequem reproduziert werden kann und einen Elektrolyten enthält, dessen Überführungszahl nahe = $\frac{1}{2}$ ist. Daher werden die Diffusionspotentiale mit anderen Elektrolyten meistens klein. Als Zahlenwert der Kalomelektrode wird von NERNST der Wert 0,283 Volt vorgeschlagen, der die Differenz gegen die Normal-Wasserstoffelektrode bedeutet. Dieser Wert ist jedoch auch nicht hypthesenfrei, da wir eine Lsg., die genau 1-n. für H^+ -Ionen ist, nicht kennen und nicht wissen, ob in ihr die Gasgesetze gelten. Daher ist es empfehlenswerter, ihr den Wert 0,560 Volt, die Differenz gegen das OSTWALDSche Nullpotential der Tropfelektrode, oder den Wert 0 selbst beizulegen. Die letztere Festsetzung wäre völlig hypthesenfrei. Gegen die Wahl der Zahl 0,283 spricht auch die Unsicherheit, mit der diese bestimmt ist. Würde diese einmal als falsch erwiesen, so müßten sämtliche Tabellen umgerechnet werden. Ebenso wichtig wie die Frage nach dem Nullpunkt ist die nach dem Vorzeichen. Es erscheint zweckmäßig, dann ein + Zeichen vor den Zahlenwert zu setzen, wenn die gemessene Elektrode positiv gegen die Nullpunktelektrode ist. (Z. f. Elektrochemie 11. 777—80. 10/11. [3/6.*] Leipzig.) SACKUR.

F. Krüger, Über die Zählung der Elektrodenpotentiale. (Vergl. vorsteh. Ref.) Da die Wasserstoffelektrode nach einer Reihe von neueren Untersuchungen ebenso gut reproduzierbar ist wie die Kalomelektrode, so empfiehlt es sich, sie experimentell dann zu verwenden, wenn sie kleinere Diffusionspotentiale gibt als diese,

also vor allem in sauren Lsgg., besonders bei der Messung von Oxydations-Reduktionsketten. In neutraler Lsg. wäre dann die Kalomelektrode vorzuziehen. Zur Berechnung empfiehlt es sich, die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt zu wählen und die Kalomelektrode mit 0,283 Volt in Rechnung zu ziehen. Dieser Wert ist schon jetzt auf $\pm 0,001$ Volt genau bestimmt und daher für die bei Potentialmessungen meist erreichte Genauigkeit ausreichend gut bekannt. Der große Vorteil dieses Nullpunktes gegenüber dem von LUTHER verteidigten liegt vor allem in der großen Anschaulichkeit. Jedem Chemiker ist die Stellung des Wasserstoffs in der Elementenreihe genau bekannt, und die Potentialmessungen haben doch im wesentlichen den Zweck, die chemischen Beziehungen der Stoffe zueinander aufzudecken, während der Nullpunkt der Kalomelektrode von der Löslichkeit des Kalomels abhängt, die doch in keiner Beziehung zu anderen chemischen Größen steht. Die Unsicherheit des Wertes 0,5600 Volt liegt in der 2., die des Wertes 0,2830 Volt dagegen erst in der 4. Dezimale. Durch den Nullpunkt der Wasserstoffelektrode werden die Oxydations- und Reduktionsmittel eindeutig geschieden und außerdem die Metalle in 2 ungefähr gleiche Gruppen zerlegt, die sich als W. zersetzende und W. nicht zersetzende leicht unterscheiden lassen. (Z. f. Elektrochemie 11. 780 bis 784. 10/11. [3/6.*] Göttingen.) SACKUR.

J. J. Thomson, *Die Schnelligkeit der Wiedervereinigung und die Größe der gasförmigen Ionen*. Um sich wieder zu vereinigen, müssen sich zwei Ionen auf $1,4 \cdot 10^{-6}$ cm nähern. Die Zahl der Wiedervereinigungen pro Ion pro Sekunde ist $n \pi r^2 V$, wenn n positive u. n negative Ionen pro Volumeneinheit vorhanden sind, und wenn V die Geschwindigkeit der Verschiebung des einen Ions gegenüber dem anderen ist. $\alpha = \pi r^2 V$, als der Koeffizient der Wiedervereinigung berechnet sich zu $6,1 \cdot 10^{-12}$ V, wobei angenommen ist, daß V für das H-Ion geringer ist als für das H-Molekül. In der Tat zeigt die nahe Übereinstimmung von Theorie und Vers., daß die Masse des Ions kein hohes Multiplum der des Moleküls ist. Wird die kinetische Energie des Ions nicht durch die Temperatur, sondern durch ein elektrisches Feld bestimmt, so zeigt sich, daß der Wert α sich sehr schnell verringert, wenn die Feldstärke zunimmt. Ist N die Zahl der Moleküle, n die Zahl der Ionen pro Volumeneinheit, so berechnet sich die Zahl der komplexen Ionen, die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit gebildet werden, zu $\pi N n \cdot (2,7 \cdot 10^{-9})^2 V$, wobei sich die Kleinheit des Faktors $\pi (2,7 \cdot 10^{-9})^2$, der nur der 2,5 $\cdot 10^3$ -te Teil des Faktors für die Wiedervereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen ist, damit erklärt, daß die Zahl der Ionen nur der etwa 12. Teil der Zahl der Moleküle ist.

Ist a , der Radius einer ungeladenen Kugel, $= 10^{-8}$, so kann der Radius des Ions, wie Vf. aus der Arbeit zur Trennung des Moleküls vom Ion berechnet hat, nicht mehr als dreimal so groß sein. Ist $a = 10^{-7}$, so kann der Radius des Ions höchstens das Zweifache des Radius des Moleküls sein. Je größer also das Molekül, um so näher an Größe wird es dem Ion stehen. Wenn die kinetische Energie bei hoher Temperatur größer als bei niedriger ist, so wird die Anlagerung der Moleküle an die Ionen bei hoher Temperatur früher zum Stillstand kommen, so daß die Ionen bei hohen Temperaturen einfacher als bei niedrigeren sein müssen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 170—73. 25/10. [1/5.]) LEIMBACH.

J. Stark, T. Retschinski und A. Schaposchnikow, *Untersuchungen über den Lichtbogen*. Die Vf. geben eine ausführliche Theorie des Lichtbogens, auf die hier nur hingewiesen werden kann, und beschreiben eine Anzahl von besonders gestalteten Lampen (cf. STARK und KÜCH S. 532). Sie resümieren ihre experimentellen Resultate folgendermaßen: Das Spannungsgefälle in der Lichtbogensäule ist für eine Gasatmosphäre aus H_2 größer als für CO_2 ; für Cu-Pole ist der Unterschied

größer als für C-Pole. Die Erscheinung erklärt sich aus der Abkühlung der Elektroden u. der Lichtbogensäule durch die umgebende Gasatmosphäre. Der Kathodenfall der unselbständigen Strömung in verd. Hg-Dampf, der aus dem Lichtbogen kommt, ist ca. 10mal größer als der Anodenfall. Das Gleiche gilt für den unselbständigen Querstrom im Lichtbogen in verd. Hg-Dampf u. im Lichtbogen zwischen C-Polen in freier Luft. Aus diesem großen Unterschied zwischen dem Anoden- u. Kathodenfall der unselbständigen Strömung ist auf einen großen Unterschied der Geschwindigkeiten und der MM. der positiven und negativen Ionen im Inneren des Lichtbogens zu schließen. Der Kathodenfall des Lichtbogens im Hg-Dampf an einer Hg-Kathode ist von der Stromstärke unabhängig. Der Anodenfall des Lichtbogens ist abhängig von einer Reihe von Faktoren. Er wächst im allgemeinen etwas mit der Stromstärke, wenn die Anode ganz von der Strömung bedeckt ist.

In der Anodenschicht an kalter Anode ist der Anodenfall größer als in dem kathodischen Lichtbündel an kalter Kathode, kleiner als in der Anodenschicht an heißer Anode. Im letzteren Falle steigt er mit der Temperatur der Anode u. sinkt mit steigender D. des Dampfes vor der Anode. Der Anodenfall in der Anodenschicht ist abhängig von dem Anodenmaterial. Die Resultate stehen durchweg in Übereinstimmung mit den Folgerungen der Ionentheorie des Lichtbogens. (Ann. der Physik [4] 18. 213—51. 7/11. [Juli.] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

Herm. Thiele, *Luftdruckbestimmung durch Messung des Luftauftriebes*. Vf. wendet sich gegen einige Punkte bei STRZODA, S. 1004, gegen eine Überschätzung der erreichbaren Genauigkeit bei chemischen und physikalischen Methoden u. die dieserhalb angebrachten Korrekturen. (Chem.-Ztg. 29. 1181—82. 11/10.) BLOCH.

C. v. Rechenberg und W. Weißwange, *Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen*. In Bezug auf die theoretischen Ableitungen und die experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Schlussfolgerungen sind in dem Berichte von SCHIMMEL & Co. (vgl. S. 1341) enthalten. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 478—88. 30/10.) BLOCH.

K. Schwarzschild und W. Villiger, *Über die Helligkeitsverteilung des ultravioletten Lichtes auf der Sonnenscheibe*. Aus der rein astrophysikalischen Arbeit sei ein Lichtfilter für ultraviolettes Licht erwähnt, das für chemische Unters. nützlich werden kann. Das SCHOTTsche Glaswerk in Jena stellt Gläser dar, die selbst in mehreren cm Dicke ultraviolettes Licht bis $0,30 \mu$ hindurchlassen. Dünne Ag-Schichten reflektieren Licht unter $0,34 \mu$ nicht mehr, sondern lassen es hindurch. Belegt man also ultraviolett-durchlässiges Glas mit einer dünnen Ag-Schicht, so wird nur ein dünner Spektralstreif zwischen $0,320$ u. $0,325 \mu$ (bei starker Überexposition $0,317$ — $0,327 \mu$) durchgelassen. (Physikalische Ztschr. 6. 737—44. 1/11. [Sept.] Göttingen und Jena.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Elster u. H. Geitel, *Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung*. Die spontane Ionisierung abgeschlossener Gase geht so vor sich, als stände das Gas unter der Einw. sehr schwacher Becquerelstrahlen; dabei sind 2 Komponenten nachzuweisen, eine von den Gefäßwänden ausgehende und eine zweite von außen kommende mit großem Durchdringungsvermögen. Steinsalz übt gegen diese Strahlung eine Schirmwrkg. aus und besitzt selbst keine, noch so geringe, von Ggw. von Ra zeugende Radioaktivität. Die Spuren Ra, die aus den natürlichen Gesteinen in das Meer kommen könnten, sind beim Eintrocknen des Meerwassers mit dem Gips ausgefallen. Die Vf. stellen im Steinsalzbergwerk von Hedwigsburg bei Wolfenbüttel (in 330 m Tiefe

in einem von reinem NaCl umgebenen Raume) Messungen über die Leitfähigkeit der Luft an. Während der Zerstreungskoeffizient ca. 1,3% pro Minute ist, finden sie dort 0,2%. Die Vff. konstruieren einen Zerstreungsapp. mit vollständig abgeschlossenem Luftvolumen, bei dem Zerstreungsraum u. Elektroskop getrennt sind. Der App. ist für schwierigen Transport u. lange Versuchsdauer eingerichtet. Mit diesem App. finden die Vff., daß die Ionisierung der Luft in dem geschlossenen Al-Cylinder um den Zerstreungskörper sich um ca. 28% vermindert, wenn er von der Erdoberfläche in einen von Steinsalz in dicken Schichten umgebenen Raum gebracht wurde. Das Steinsalz schirmt also die von außen kommenden ionisierenden Strahlen ab.

Es scheint, daß in Salzbergwerken ganz geringe Mengen von Thoriumemanation vorhanden sind. Auch die Salzquellen der Wolfenbütteler Gegend geben schwach aktive Sedimente, die Thoriumemanation entwickeln. (Physikalische Ztschr. 6. 733—37. 1/11. [Okt.] Wolfenbüttel.)
W. A. ROTH-Berlin.

C. Zakrzewski u. C. Kraft, *Die Hauptrichtungen in doppelbrechenden Flüssigkeiten bei ihrer Bewegung*. Der eine der Vff. hatte gefunden, daß bei den Ölen die Hauptrichtungen einen Winkel von 45° mit der Richtung der Bewegung bilden; bei *Kolloidium* dagegen ist dieser Winkel von 45° verschieden und variiert mit der Geschwindigkeit der Bewegung. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1904.) Das Gleiche ergab sich für *Gelatine*, *Gummi arabicum*, *Dammarlack*, *Kopallack*, während sich *Metaphosphorsäure*, *Kanadabalsam* und *Terpentin* wie die Öle verhielten. Für die erste Körperklasse ergab sich eine Abhängigkeit des Winkels α , welchen eine der Hauptrichtungen mit der Richtung des Strahles, der durch die beobachteten Punkte geht, bildet, u. die Tourenzahl des drehenden Motors n zu $\cotang 2\alpha = A + Bn$. Die betreffenden Fl. bestehen durchweg aus kolloidalen Lsgg. und opaleszenten Fl., welche das Licht ebenso wie die kolloidalen Lsgg. polarisieren. Auf ihrer inhomogenen Natur beruht offenbar die Differenz des Winkels α von 45°. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 506—20. Juli.)
SACKUR.

Balthasar Hartmann, *Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Assmannschen Methode zur experimentellen Bestimmung des Verhältnisses $c_p/c_v = \alpha$ der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen von Gasen*. ASSMANN bringt in ein teilweise mit Hg gefülltes U-Rohr das betr. Gas; bringt man das Rohr aus der Ruhelage, so pendelt das Hg hin und her. Kann man die innere Reibung der Gase vernachlässigen, so kann man aus dem Verhältnis der Schwingungsdauern bei geschlossenem und offenem Rohr α berechnen. Die Methode hat Fehler, die sich nicht eliminieren lassen; der Einfluß der Reibung läßt sich ausschalten, der des Wärmeaustausches zwischen Gas und Glaswand nicht, so daß die Methode nicht zu sicheren Werten führt. (Ann. der Physik [4] 18. 252—98. 7/11. [5/8.] Phys. Inst. Univ. Göttingen.)
W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

W. Matthies, *Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod*. Vf. hat das Problem gleichzeitig und unabhängig von BODE (S. 1218) behandelt als Forts. einer ähnlichen Arbeit über die Merkurihaloide (Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 3. 189; C. 1905. I. 1632). Die Halogene, N₂ und die Merkurihaloide verhalten sich ähnlich, nur weisen die Halogene größere Potentialgradienten auf als N₂. Der Gradient ist keine lineare Funktion des Drucks. Die n. Kathodengefälle wachsen nahezu proportional mit dem Molekulargewicht und sind von Druck u. Stromstärke unab-

hängig. Der Kathodenfall ist in Cl₂ kleiner als in Luft. Potentialgradient und Kathodenfall sind bei den Halogenen kleiner als in den entsprechenden Merkurisalzten. BODE findet etwas höhere Kathodenfälle als der Vf. (Physikalische Ztschr. 6. 729—30. 1/11. [16/10.] Phys. Inst. Univ. Erlangen.) W. A. ROTH-Berlin.

Carl Barus, *Die Eigenschaften von Kondensationskernen und ihre atmosphärische Verteilung*. Vf. unterscheidet die großen, durch Filtrationen zurückgehaltenen Kondensationskerne, die meist Fremdkörper sind, u. die kleineren, die auch gegenüber den Ionen klein sind, „kolloidale Luftmolekeln“. Der Bestand an diesen Kernen bleibt konstant. Mit Hilfe von X-Strahlen oder β - und γ -Strahlen des Ra lassen sich ohne Hinzutragen von Fremdkörpern, Veränderungen der Kernbildung hervorrufen. Schwache X-Strahlen bilden kleine Kerne und erfordern eine Luftverdünnung, die nur wenig unter der „Nebelgrenze“ für nicht bestrahlte Luft liegt. γ -Strahlen sind schwache Ionisatoren, aber starke Kernbildner. Der Rückgang erfolgt nicht nach dem gewöhnlichen Exponentialgesetz, sondern in der für die gegenseitige Einw. zwischen Ionen charakteristischen Art. Mit starken X-Strahlen sind die Kerne groß u. noch stundenlang nach dem Aufhören der Strahlung beständig. Die beständigen Kerne sind etwa von der Größe der staubförmigen Nuklei (vgl. S. 1482). Wartet man das Absetzen nicht ab, sondern erhöht den Druck sofort nach der ersten Koronabildung, so bleiben relativ viele von den sonst zerfließenden Kernen beständig. Unter gewissen Umständen treten periodisch große und kleine Koronen auf, die sich um Wassernuklein bilden. Der die X-Strahlenröhre umgebende Raum ist mit Strahlung erfüllt, die sich durch Pb-Schirme nur bis zu einem gewissen Grade abschirmen läßt. Die abschwächende Wrkg. der Entfernung ist bei X-Strahlen sehr gering, bei γ -Strahlen sehr bedeutend, die Schirmwrkg. von dickem Pb ist bei γ -Strahlen unbedeutend. Schüttelt man W. oder andere Fl. oder Lsgg. mit Luft, so ist die Zahl der gebildeten Kerne deutlich vom Lösungsmittel u. den gel. Substanzen abhängig. Die gewöhnliche staubfreie Luft ist ein Aggregat von Kernen. Man kann die Nebelteilchen auf einem Film klebrigen Öls auffangen und unter dem Mikroskop photographieren. Die Zahl der Kerne in filtrierter Luft hängt von der Filtriergeschwindigkeit ab. In unfiltrierter Luft ist die Kernzahl eine deutliche Funktion der Jahreszeit und ist ferner von den lokalen Verhältnissen abhängig. (Physikalische Ztschr. 6. 718—726. 26/10. [Juli.] BROWN-Univ. Providence R. J.) W. A. ROTH-Berlin.

Robert Whytlaw Gray, *Das Atomgewicht des Stickstoffs*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 14.) Der von vielen Forschern für Stickstoff gefundene Wert differiert, je nachdem die experimentellen Daten auf physikalischem (14,007) oder chemischem (14,040) Wege gewonnen worden sind. Um diese Differenz aufzuklären, bestimmt Vf. das At.-Gew. von neuem, indem er ein u. dasselbe Gas auf physikalischem u. chemischem Wege untersucht. Er wählt hierfür äußerst reines Stickoxyd, das durch fraktionierte Dest. des verflüssigten Gases gewonnen wurde. Der hierfür benutzte App. ist im Original abgebildet. Nach der physikalischen Methode wurde das Gewicht dieses Gases mit dem eines gleichen Volumens reinen Sauerstoffs verglichen. Hierbei wurde für das At.-Gew. des Stickstoffs im Mittel 14,006 gefunden. Für die chemische Methode wurde dasselbe Gas mit allen Vorsichtsmaßregeln durch glühendes, reines Nickel zerlegt. Auf diese Weise wurde das At.-Gew. im Mittel zu 14,010 gefunden. Das Mittel aus sämtlichen Bestst. ist 14,0085. Die früheren chemischen Bestst. sind also als fehlerhaft zu betrachten. (J. Chem. Soc. London. 87. 1601—20. Oktober. Chem. Inst.) POSNER.

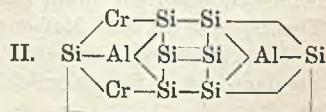
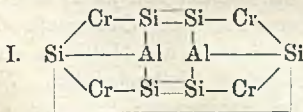
E. Aschkinass, *Elektrische Leitungsfähigkeit und Reflexionsvermögen der Kohle*.

Aus der elektromagnetischen Lichttheorie ergeben sich Beziehungen zwischen dem Leitvermögen für Elektrizität und dem Reflexionsvermögen für groÙe Wellenlänge, die für Metalle geprüft sind. Die im sichtbaren Spektralgebiet als typisch schwarz bekannte Kohle verhält sich gegen HERTZsche Wellen wie ein blankes Metall, wie die Theorie verlangt. Man kann aus Kohlestäben das bekannte HERZsche Drahtgitter herstellen, ebenso aus Bleistiften. Vf. untersucht verschiedene Kohlensorten bezüglich ihres Reflexionsvermögens vom Ultrarot bis ins sichtbare Spektralgebiet. Für Gaskohle sinken die reflektierten Prozz. von 56,5 ($\lambda = 51,2 \mu$) bis 4,4 (Na-Licht). An der Grenze des sichtbaren Gebietes steigt die Reflexion enorm an. Beim Anthracit ist der Anstieg geringer, ebenso das Leitvermögen. Für $\lambda = 9$ cm berechnet sich für Anthracit ein Brechungs exponent von 2,2, für Diamant berechnet sich 2,3; da der Widerstand der Kohle mit wachsender Temperatur abnimmt, wird die Reflexion zunehmen. Bei höherer Temperatur wird daher der relative Anteil der unsichtbaren Strahlungsenergie in der Gesamtemission eines Kohlefadens noch geringer sein, als sich nach den Messungen bei Zimmertemperatur berechnet. Daher steigt voraussichtlich mit wachsender Temperatur die Ökonomie einer solchen Lichtquelle weit stärker, als die eines absolut schwarzen Körpers. (Ann. der Physik [4] 18. 373—86. 7/11. [Aug.] Physik. Inst. d. Technischen Hochschule Charlottenburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

W. Manchot u. A. Kieser, *Über Konstitutionsbestimmung von Siliciden. Zweite Mitteilung über Aluminiumdoppelsilicide.* Bei den Siliciumverb. der Metalle läßt sich nur selten aus den empirischen Zuss. die Konstitution erkennen. In einzelnen Fällen kann man eine experimentelle Grundlage für die Konstitutionsbest. finden, wenn man die H-Menge mißt, die beim Zersetzen mit SS. entwickelt wird. Dies tun die Vf. für die in der ersten Abhandlung (LIEBIGS Ann. 337. 353; C. 1905. I. 334.) beschriebenen *Aluminiumchromsilicide*, die sich unter H-Entwicklung glatt in HF lösen. Da jedes Metallatom der Verb. (im Original steht, wohl irrtümlich, jedes Atom der Verb. D. Ref.) doppelt so viele Atome H produzieren muß, als seine Wertigkeit beträgt, so müssen von der Verb. Cr_2AlSi_3 14 Atome H in Freiheit gesetzt werden (Cr ist hier zweiwertig, da die unter Luftabschluss bereitete Lsg. blau ist). In Wirklichkeit findet man aber die 19 Atomen entsprechende H-Menge. Da nun die Gesamtmenge der vom Mol. entwickelten H-Atome eine gerade sein muß, so ist die Formel Cr_2AlSi_3 zu verdoppeln. Der Forderung, daß die Verb. $\text{Cr}_4\text{Al}_2\text{Si}_6$ 2 mal 19 Atome H entwickelt, entspricht die Formel I.

Das Silicid, AlCr_2Si_4 , ergibt 22 Atome H, d. h. durch den Zuwachs von einem Atom Si ist die H-Menge nur um 3 vermehrt worden; die Substanz muß also untereinander verkettete Si-Atome haben, deren Bindung durch HF nicht gelöst wird. Diese Bindungen werden durch nachträgliches Behandeln mit Alkalilauge gelöst. Hierdurch wächst die H-Menge auf 23 Atome H. Der ungeraden Anzahl wegen muß also auch diese Formel verdoppelt werden. Für diese Verb., $\text{Al}_2\text{Cr}_4\text{Si}_8$, gibt die Formel II. ein Bild. Die Beobachtungen von SIMMONDS (Proceedings Chem.



Soc. 19. 218; 20. 91; C. 1904. II. 292) über die Reduktionsprodd. von Bleisilikat fanden die Vf. nicht bestätigt und wenden sich daher gegen die dort gezogenen Folgerungen. (LIEBIGS Ann. 342. 356—63. 25/10. [19/9.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. W. Witkowski, *Über die Ausdehnung des Wasserstoffs.* Das bei 0° und

dem Druck $p_0 = 1$ Atmosphäre gemessene Gasvolumen v_0 wird unter dem Druck p bei 0° zu $v = \eta_0 \cdot \frac{p_0 v_0}{p}$, bei demselben Druck p aber u. geänderter Temperatur Θ zu $v = \eta_0 (1 + \alpha_{p,\Theta} \cdot \Theta) \frac{p_0 v_0}{p} = \eta_\Theta \cdot \frac{p_0 v_0}{p}$, wenn $\eta_\Theta = \eta_0 (1 + \alpha_{p,\Theta} \cdot \Theta)$. Der Gegenstand der vorliegenden Unters. ist der Koeffizient $\alpha_{p,\Theta}$, der eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist und vom Vf. bestimmt wurde, indem er einen Behälter vom Volumen s_0 , der auf 0° gehalten war, und einen vom Volumen s , der auf eine beliebige Temperatur Θ erwärmt oder abgekühlt wurde, gleichzeitig mit dem unter dem Druck p stehenden Gas füllte und dann die Füllungen bei gewöhnlicher Temperatur u. gewöhnlichem Druck verglich. Es war dann die Gasmenge:

$$M_0 = \frac{p s_0}{\eta_0}, M = \frac{p s}{\eta_\Theta (1 + \alpha_{p,\Theta} \cdot \Theta)}, \text{ woraus } \alpha_{p,\Theta} = \frac{M_0 s}{M s_0 \Theta} - \frac{1}{\Theta},$$

$$\eta_\Theta = \eta_0 (1 + \alpha_{p,\Theta} \cdot \Theta).$$

Ohne weiter auf die Einzelheiten der vorliegenden Arbeit einzugehen, für die auf das Original verwiesen werden muß, sei hier die Tabelle wiedergegeben, in der Vf. die Hauptresultate seiner Unterss. zusammenstellt:

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs von 0° bis Θ° unter konstantem Druck p .

Druck: p Atmo- sphären	Temperatur Θ°								
	+100°	+20°	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°
	Werte von $10^5 \cdot \alpha_{p,\Theta}$.								
1 . .	366,1	—	—	—	—	—	367,2	—	—
5 . .	365,5	365,5	365,8	366,1	366,6	367,4	367,8	368,5	369,1
10 . .	364,6	364,7	365,2	365,6	366,7	368,0	368,5	370,1	371,1
15 . .	363,7	363,9	364,6	365,2	366,8	368,8	369,6	371,7	373,2
20 . .	362,9	363,1	364,0	364,8	366,9	369,7	370,7	373,4	375,4
25 . .	362,0	362,3	363,5	364,4	367,0	370,4	371,6	375,1	377,4
30 . .	361,1	361,5	362,9	364,0	367,0	371,0	372,4	376,6	379,2
35 . .	360,2	360,8	362,3	363,5	366,9	371,5	373,1	377,9	380,8
40 . .	359,4	360,1	361,8	363,1	366,8	372,1	373,8	378,9	382,1
45 . .	358,5	359,3	361,3	362,6	366,6	372,4	374,2	379,6	383,0
50 . .	357,6	358,6	360,8	362,1	366,3	372,7	374,6	380,2	383,5
55 . .	356,7	357,8	360,2	361,6	365,9	372,8	374,8	380,6	383,8
60 . .	355,8	357,1	359,6	361,1	365,4	372,8	374,9	380,8	384,1

Unter Benutzung der Werte $\alpha_{p,\Theta}$ der Tabelle berechnet Vf. dann die Koeffizienten der Zusammenpressbarkeit $\eta_\Theta = \eta_0 (1 + \alpha_{p,\Theta} \cdot \Theta)$ und stellt auch darüber eine Tabelle auf, bespricht daran anschließend die Minima von $p v$ u. kommt dabei zu der Theorie, daß in dem Maße, wie die Temperatur des Wasserstoffs sich dem kritischen Punkt nähert, eine schrittweise Polymerisation der Moleküle stattfindet, welche zu der B. von Doppelmolekülen im kritischen Zustand führt. Weiterhin läßt sich dann die Änderung des Druckes bei konstantem Volumen aus dem Diagramm der Kurven für die Zusammenpressbarkeit ableiten und liefert die Gleichung:

$$p = p_0 (1 + \beta \cdot \Theta) - \frac{l(\Theta)}{v} - \frac{m(\Theta)}{v^2}, \text{ worin } \beta = 0,003\,6612 + \frac{0,000\,000\,984}{v},$$

während l und m etwas verwickelte Funktionen allein der Temperatur sind.

Die charakteristische Gleichung des Wasserstoffs ist dann, soweit die Dichten nicht das 60-fache der normalen Dichte überschreiten, schliesslich:

$$pv = \left(0,999\,384 + \frac{0,000\,6154}{v} + \frac{0,000\,000\,706}{v^2} \right) \left\{ 1 + \left(0,036\,612 + \frac{0,000\,000\,984}{v} \right) \theta \right\} - l(\theta) - \frac{m(\theta)}{v}.$$

Bei Temperaturen über -100° kann man $l = m = 0$ setzen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 305—38. Juni. [5/6.*.] LEIMBACH.

The Svedberg, *Elektrische Darstellung einiger neuen kolloidalen Metalle*. Nach verschiedenen Verss. fand Vf. folgende Verff. zur Darst. kolloidaler Metalle. I. Das zu zerstäubende Metall wird als Folie in einer Fl. suspendiert; als Elektroden dienen Fe oder Al, als Potentialdifferenz ca. 110 Volt. Unter lebhafter Bewegung und intensiver Funkenbildung zerstäubt das Metall. Die Stromstärke ist dabei kaum messbar. Die Methode ist brauchbar für die Herst. von kolloidalem Sn, Au, Ag, Pb, versagt aber z. B. bei Al.

II. An die Sekundärleitung eines Funkeninduktors von 12 cm Schlagweite wurde ein Glaskondensator von 225 qcm Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole an Elektroden, die in eine Porzellanschale eingetaucht waren, geführt. In letzterer befand sich das Metall granuliert oder als Draht und darüber Fl. Bei Schliessung des Stromes entstand unter Funkenbildung das Sol. Zweckmässig hält man die eine Elektrode in Bewegung.

Vf. erhielt nach diesen Verff. folgende Metalle in kolloidaler Lsg. Mg in ab-sol. Ä. olivgrün, leicht koagulierend. — Zn in Ä. braune Fl., schwarzes Koagulum. — Al aus zerschnittenem Draht nach II. — Sn in Methylalkohol tiefbraunes Sol u. schwarzes Koagulum. — Sb bildet in Ä. schwarzes Sol mit grober Suspension. — Fe in Ä. als braunschwarze Lsg., setzt bei Ggw. von Elektrolyten magnetisches Koagulum ab. — Ni dem Fe sehr ähnlich. — Na violett in Lg. u. Lg.-Naphtalin und Ä., sehr wenig stabil. — K in denselben Lösungsmitteln blauviolett. — Cu in Ä. blaugrün. — Cu-Zn-Legierung, braunes Methylalkosol. — Ag in Methyl- u. Äthylalkohol olivgrün. — Au in beiden Alkoholen blauviolett. — Pb in Methylalkohol dichroitisches Sol. — Bi braunes Sol in Ä. Die Lsgg. sind in dünnen Schichten völlig klar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3616—20. 11/11. [2/11.] Upsala. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

J. J. Thomson, *Emission negativer Korpuskeln durch die Alkalimetalle*. Es ist bekannt, dass die Alkalimetalle bei der Bestrahlung mit Licht negative Elektronen aussenden; Vf. hat gefunden, dass sie es auch im Dunkeln tun. Ein Goldblatt-elektroskop wird nach der DEWARschen Methode völlig luftleer gepumpt. Unter den Blättchen befindet sich Rb oder eine fl. Legierung von Na und K mit möglichst reiner Oberfläche. Das ganze System ist völlig gegen Licht geschützt, nur während der jedesmaligen sehr kurzen Beobachtungszeit (1—2 Sekunden) fällt rotes Licht in das Elektroskop. Sind die Blättchen negativ geladen, so tritt keine Entladung durch die Ggw. des Metalls ein, dagegen erfolgt diese bei positiver Ladung. In einem starken Magnetfeld bleibt sie aus; daraus folgt, dass von dem Alkali-metall negative Elektronen auch im Dunkeln ausgehen. Die Anwesenheit auch geringer Mengen von H₂ verstärkt die Entladung; Licht und CO₂ sind wirkungslos. Bei Pb, Ag und Hg wurde keine Ausstrahlung beobachtet. Doch dürfte dies mit einer empfindlicheren Methode vielleicht möglich sein.

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die Ausstrahlung negativer Elektronen keine äussere, sondern nur eine innere Energiequelle haben

kann, daß also eine dauernde Veränderung der Atome eintreten muß. Vielleicht hängt damit die sog. „Ermüdung“ zusammen, die z. B. bei der Bestrahlung von Metallen durch ultraviolettes Licht beobachtet wurde. Demnach ist die Energieabgabe solcher Metalle nicht durch die Energie des elektromagnetischen Feldes der Licht- oder Röntgenstrahlen gegeben. Bei den radioaktiven Elementen ist die Transformation der inneren Energie in die kinetische der ausgestoßenen Korpuskeln unabhängig von den äußeren Einflüssen, bei den anderen Metallen offenbar nicht.

Geht stets eine Verwandlung von innerer Energie in kinetische vor sich, und wird diese im Inneren einer Kugel in Wärme verwandelt, so muß das Centrum heißer sein als die Oberfläche. Für eine Kugel vom Radius der Erde und ungefähr ihrem thermischen Leitungsvermögen wird zwischen Mittelpunkt und Oberflächen eine Differenz von 3000° berechnet, wenn in 100 Millionen Jahren im eem weniger als 1,5 kal. entwickelt würden. Sind die Atome andauernd in glühendem Zustande, so müssen sie eine andere innere Energie besitzen, als wenn sie sich in der Kälte befinden. Trotzdem hat man zwischen den Spektrallinien auf der Sonne und auf der Erde keine merkwürdigen Differenzen gefunden. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß eine Reihe von Eigenschaften des Atoms unverändert bleibt, selbst wenn seine innere Energie abnimmt. (Philos. Mag. [6] 10. 584—90. Nov.)

SACKUR.

A. Ries, *Über einige Salze der Chlor-, Brom- und Jodsäure. Kaliumchlorat*, KClO_3 . Monoklin prismatisch, $0,8331 : 1 : 1,2673$ $\beta = 109^{\circ} 42'$. Rhomboederähnlich, tafelig oder leistenförmig. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{110\}$. Optisch zweiachsig, negativ doppelbrechend. — *Kaliumbromat*, KBrO_3 . Hexagonal (ditrigonal pyramidal) $\alpha = 85^{\circ} 57'$. Optisch einachsig, negativ. — *Kaliumjodat*, KJO_3 . Monoklin prismatisch, $1,0089 : 1 : 1,4394$, $\beta = 90^{\circ} 45'$. Würfelförmig. Optisch zweiachsig, starke, negative Doppelbrechung. — *Ammoniumjodat*, NH_4JO_3 . Rhombisch bipyramidal, $0,9951 : 1 : 1,4299$. Optisch zweiachsig, positiv, stark doppelbrechend. — *Rubidiumjodat*, RbJO_3 . Isomorph dem Ammoniumsalz. Starke Doppelbrechung. (Z. f. Kristall. 41. 243—50. 17/10. Bamberg.)

ETZOLD.

Joseph H. Goodwin, *Elektrolytisches Calcium*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1403—15. November. — C. 1905. II. 1154.)

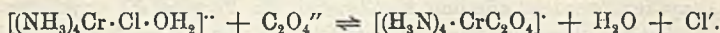
BLOCH.

Hugo Ditz, *Die Ansicht von Tarugi über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks*. Nach TARUGI (Gaz. chim. ital. 34. II. 254; C. 1904. II. 1531) kommt dem Chlorkalk die Formel $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu. Diese Formel ist unrichtig, da nach jeder Best. sich ein Überschuss von 1 Atom O herausrechnet. Die von TARUGI gemachten Fehler sind, daß er stillschweigend annahm, daß im Chlorkalk sämtliches Kalkhydrat chloriert wird, und daß er bei Aufstellung seiner Hypothesen die Verunreinigungen des Chlorkalks (Verunreinigungen des ursprünglichen Kalkhydrats, überschüss. W., die durch Nebenrkk. gebildeten CaCl_2 und CaCl_2O_8) nicht in Betracht zog. Die Einw. von Quecksilber auf Chlorkalk kann keinesfalls quantitativ nach der Gleichung $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg} = \text{CaO}_2 + \text{HgCl}_2$ verlaufen. Auch hat er keinen Vers. gemacht, das Verhalten des Chlorkalks in der Wärme, seine Zers. unter Abgabe von W., Cl und O nach seiner Formel zu erklären. Seine Literaturangaben sind zum Teil, besonders was des Vf. Theorie betrifft, unrichtig. (Z. f. angew. Ch. 18. 1690—93. 27/10. [29/7.] Brünn, Chem.-technol. Lab. der deutschen techn. Hochschule.)

BLOCH.

P. Pfeiffer u. S. Basci, *Chemie der Tetramminchromsalze*. Zunächst versuchte Vf. für die durch FRÉMY, CLEVE, JÖRGENSEN bekannt gewordenen Tetrammin-

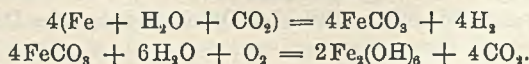
chromsalze, besonders für die Chloro-aquosalze, $[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl}]\text{X}_2$, eine bequeme Darstellungsmethode ausfindig zu machen. Dann zeigt er die Überführung dieser Salze in die Oxalatotetramminchromsalze. Zur Darst. der Chloro-aquotetramminsalze löst man grünes Chromchloridhydrat in Pyridin u. erhält nach bekannter Rk. auf Zusatz von W. basisches Dipyridinchromchlorid, $[\text{Py}_2\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, als Pulver. Man bringt es durch NH_3 in Lsg. u. setzt konz. HCl in bestimmter Menge hinzu. Darauf erhält man aus der Lsg. rote Kristalle des Chloro-aquochlorids. 100 g grünes Chromchloridhydrat gaben im Durchschnitt 7 g reines Tetramminsalz. Eine wss. Lsg. des Salzes scheidet auf Zusatz von NH_4 -Oxalat bei gewöhnlicher Temperatur ein rotviolettcs Oxalat der Formel $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$, in dem C_2O_4 als Ion mit CaCl_2 sofort reagiert, aus. Erwärmt man aber die violette Lsg. beider Salze, so wird sie allmählich orange, und aus ihr lassen sich eine Reihe orange gefärbter Verbb. mit dem Radikal $[(\text{NH}_3)_4\text{CrC}_2\text{O}_4]'$ ausfällen. Die Cl -Verb. unterscheidet sich von der violetten dadurch, daß sie mit CaCl_2 nur beim Kochen, mit AgNO_3 sofort reagiert. Die Oxalatosalze gehen beim Kochen wieder in die Chloro-aquosalze über gemäß der Gleichung:



Experimentelles. *Chloro-aquotetramminchromchlorid*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 10 g basisches Dipyridinchromchlorid erwärmt man mit 56 ccm 25% ig. NH_3 auf 45–48°, bis der Lösungsprozess beendet ist. Dann filtriert man und versetzt das Filtrat in einer Schale mit 68 ccm HCl von D. 1,19. In 4–5 Stunden erhält man rote Prismen des Salzes. — *Chloro-aquotetramminchromsulfat*, $[(\text{NH}_3)_4\text{CrCl}(\text{OH}_2)]\text{SO}_4$. — *Chloro-aquotetramminchromoxalat*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl}]\cdot\text{C}_2\text{O}_4$, violette Kriställchen. — *Bromo-aquotetramminchrombromid*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$. — *Oxalatotetramminchromjodid*, $[(\text{NH}_3)_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{J} + \text{aq.}$, orangefarbene Prismen. — *Oxalatotetramminchrombromid*, $[(\text{NH}_3)_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Br} + \frac{1}{2} \text{aq.}$ B. aus dem Nitrat mit konz. HBr , orangefarbene Blättchen. — *Oxalatotetramminchromchlorid*, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. — *Oxalatotetramminchromnitrat*, $[(\text{H}_3\text{N})_4\cdot\text{Cr}\cdot\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 + \text{aq.}$ Vergl. das Original wegen der Darst. u. der Rkk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3592–3601. 11/11. [21/11.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

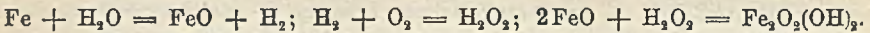
Wyndham Rowland Dunstan, Hooper Albert Dickinson Jowett u. Ernest Goulding, *Das Rosten des Eisens*. Nach den Unterss. von CRACE CALVERT und CRUM BROWN wurden für das Rosten des Fe die folgenden Reaktionsgleichungen als gültig angenommen:



Die schützende Wrkg. der Alkalien beruht dann darauf, daß sie den Zutritt von CO_2 zum Fe verhindern. DUNSTAN hat jedoch schon früher nachgewiesen (Proceedings Chem. Soc. 19. 150; C. 1903. II. 14), daß auch bei gänzlicher Abwesenheit von CO_2 Rosten eintritt. Die ausführlichen Verss. der Vff. machen es wahrscheinlich, daß beim Rosten des Fe intermediär *Wasserstoffsperoxyd* auftritt, und zwar nicht nach der HOPPE-SEYLERschen Theorie durch Oxydation des W., sondern nach TRAUBE durch Oxydation von H_2 , der aus dem W. infolge Reduktion durch Fe frei gemacht wird. Ohne die Ggw. von Metall wird auch im Licht niemals aus O_2 und H_2O H_2O_2 gebildet. Bei Anwesenheit von l. Stoffen, welche H_2O_2 zerstören, bleibt das Rosten aus. Auch die Theorie von WHITNEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 314; C. 1903. I. 1243) steht mit den Tatsachen nicht im Einklang, da für Fe auch nicht die geringste Löslichkeit in W. festgestellt werden konnte.

Ähnlich wie Fe verhalten sich andere Metalle; auch ihre Oxydation ist an dieselbe Zwischenreaktion geknüpft wie die des Fe.

Von den zahlreichen experimentellen Ergebnissen sind die folgenden hervorzuheben. Durch trockne oder feuchte Gase tritt bei konstanter Temperatur von 34° keine sichtbare Oxydation ein; wird die Temperatur jedoch nicht konstant gehalten, so daß unter Umständen eine Kondensation von W. am Fe stattfinden kann, so wird Rost gebildet. In Lsg. verhindern die folgenden Stoffe auch bei mehrjähriger Einw. die Oxydation: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, H_2CrO_4 , K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pt-Schwarz, MnO_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Tierkohle oxydieren in Berührung mit Fe dieses nur langsam. In verd. Lsg. von NaHCO_3 (<1%) tritt Rost auf, in konzentrierter dagegen nicht. In Lsgg. von NaCl , KCl , FeSO_4 , KNO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. Na_2SO_4 wird Rostbildung beobachtet. Bei der Einw. von W. und Luft auf Cu, Hg, Ag, Pb, Bi, Sn, Zn konnte das Entstehen von H_2O_2 analytisch nachgewiesen werden, bei Fe jedoch nicht. Wird Fe in eine Lsg. getaucht, in der es nicht rostet, und H_2O_2 hinzugefügt, so wird dieses lebhaft zers., jedoch es tritt keine Oxydation des Fe ein. Diejenigen Metalle, die von H_2O_2 oxydiert werden, nämlich Fe, Zn, Cd, Bi, Pb und Al, oxydieren sich an der Luft, diejenigen dagegen, die wie Ag, Cu, Pt, Au, Ni und Sb nicht oxydiert werden, nicht. Die Oxydation der Metalle der ersten Gruppe in Lsgg. wird durchweg verhindert durch Stoffe, welche H_2O_2 zers. Ozon oxydiert Fe genau so viel oder so wenig wie gewöhnlicher Sauerstoff; ebensowenig kann N_2O ein stärkeres Rosten hervorrufen. Bei Ggw. von Nitroäthan, Hydroxylamin und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tritt auch bei Abwesenheit von O_2 Oxydation ein. Bei Ersatz des W. durch Ä. wurde dagegen keine Rostbildung beobachtet. Alle diese Verss. führen zu den Reaktionsgleichungen:



Die Analysen des Rostes ergaben stets fast völlig die dieser Formel entsprechende Zus. Bei Temperaturen über 100° verhüten Alkalien die Oxydation nicht. Verss. mit CO_2 ergaben, daß diese keine wesentliche Rolle spielt.

Wenn das Fe andere Metalle als Verunreinigungen enthält, so kann Elektrolyse eintreten. Daher wurden entsprechende Verss. angestellt. Von einem Fe-Zn-Paar wurde auch in Lsgg., in denen Zn nicht durch Luft oxydiert wird, das Zn als Anode oxydiert und H_2 am Fe entwickelt. Bei einem Fe-Pt-Paar dagegen setzte sich Rost nur an der Stelle an, wo das Fe das Pt berührte. Rost wird elektrolytisch durch Berührung mit Zn reduziert. Bei dem gewöhnlichen Rosten des Fe spielen elektrolytische Vorgänge keine Rolle. (Proceedings Chem. Soc. 21. 231; J. Chem. Soc. London 87. 1548—74. Oktober. Scientific Department. Imperial Inst.)

SACKUR.

G. Malfitano, Über die Zusammensetzung des kolloidalen Eisenhydrochlorids in Beziehung zum Chlorwasserstoffgehalt der Lösung. Wie gezeigt (S. 1660), kann man dem Kolloid $\text{H} \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2)\text{Cl}$ durch Waschen HCl entziehen. Andererseits kann man durch Hinzufügen einer an HCl reichen Lsg. die Zahlen verkleinern. Das Kolloid nimmt um so mehr HCl auf, je ärmer es selbst daran ist. Die Zus. des Kolloids strebt dann dem Grenzwert $\text{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2)\text{Cl}$ zu, ohne daß man eine völlige Gleichartigkeit der Kolloidteilchen erreichen kann. Durch Temperaturerhöhung wird der Gehalt an HCl im Kolloid verkleinert, selbst wenn die Lsg. an diesem konz. ist. Beim einstündigen Erhitzen auf 130° tritt Ausflockung ein. Die ausfallende Wrkg. des HCl beruht wahrscheinlich darauf, daß sie die Dissociation des noch im Kolloid befindlichen HCl verhindert und dadurch die Energie des Systems vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 680—83. [30/10.*].)

SACKUR.

K. Honda und S. Shimizu, *Magnetisierung und magnetische Veränderung der Länge von ferromagnetischen Metallen und Legierungen bei Temperaturen zwischen -186 u. $+1200^{\circ}$* . (Philos. Mag. [6] 10. 548—74. November. — C. 1905. I. 212.)

SACKUR.

W. H. Bragg, *Die α -Teilchen des Radiums*. RUTHERFORD hat kürzlich gezeigt (S. 447, 607 u. 957), daß die α -Strahlen des Ra ihr Ionisierungsvermögen einbüßen, wenn ihre Geschwindigkeit auf weniger als 60% ihres Anfangswertes gefallen ist. Daher bedürfen die vom Vf. und KLEEMANN (S. 1013) gegebenen Rechnungen einer kleinen Korrektur. Bei richtiger Berechnung der Versuchsergebnisse folgt, daß die Energie, welche ein mit großer Geschwindigkeit fliegendes Teilchen einem anderen, in relativer Reihe befindlichen, durch Ionisation erteilt, umgekehrt proportional dem Quadrate seiner Geschwindigkeit ist. (Philos. Mag. [6] 10. 600 bis 602. November. [20/9.] Adelaide. Univ.)

SACKUR.

B. Walter u. R. Pohl, *Über das Eigenlicht des Radiumbromids*. (Vgl. S. 428 und HIMSTEDT und MEYER, S. 1661). Das Ehepaar HUGGINS (Proc. Royal. Soc. London 72. 409; C. 1904. I. 12) konnte nicht nachweisen, daß der N_2 noch in einiger Entfernung vom $RaBr_2$ leuchtet. Die Vf. weisen es folgendermaßen nach. Das Präparat steht neben einem dicken Pb-Schirm, der von einer Quarzplatte durchbrochen ist, so daß der untere Rand der Quarzplatte höher als das $RaBr_2$ steht. Auf der anderen Seite des Schirmes liegt schräg eine photographische Platte, so daß ihr unterer Rand gleichhoch ist wie der untere Rand des Quarzstückes. Die Platte ist mit schwarzer Pappe und verschiedenen Lichtfiltern (Quarz, Glas von verschiedenen Farben und Ultraviolett durchlässigkeiten) belegt. Nach 42 Stunden Exposition im Dunkeln ist die Platte hinter den Lichtfiltern in derselben Abstufung geschwärzt, wie bei den Vers. mit Radiotellur. Ferner ist eine schwache Wrkg. von Sekundärstrahlung zu bemerken. Die Vf. trocknen die Luft nicht, wie HIMSTEDT und MEYER, bei deren Vers. übrigens auch die α -Strahlen mitgewirkt haben müssen. (Ann. der Physik [4] 18. 406—9. 7/11. [Sept.] Phys. Staatslab. Hamburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

Roy D. Hall und Edgar F. Smith, *Einige Bemerkungen über Columbium (Niobium)*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1369—1403. November. — C. 1905. II. 1161.)

BLOCH.

Organische Chemie.

Joh. Plotnikow, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen*. Unterhalb 0° sind kaum Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen, weil keine geeigneten Rkk. bekannt sind. Vf. findet, daß sich Äthylen mit Chlor und Brom in Petroleumäther (Kp. $+40^{\circ}$) gel. auch bei -80° genügend schnell vereinigen, um Messungen zu gestatten. Eine kalorimetrische Verfolgung der Rk. ist ungenau, eine titrimetrische unangänglich, doch läßt sich die Rk. dilatometrisch verfolgen. Vf. arbeitet mit Äthylen und Brom zwischen -78 und -100° . Das Reaktionsgefäß endet in eine horizontale, kalibrierte Kapillare. Die Lsg. wird elektromagnetisch von außen gerührt. Die Temperatur wird mittels eines Petrolätherthermometers bestimmt. Schwankungen der Temperatur werden an der Kapillare eines „Korrektionsgefäßes“, das den gleichen Inhalt wie das Reaktionsgefäß besitzt, beobachtet und in Abzug gebracht. Temperaturen unterhalb -78° werden durch Zutropfen von fl. Luft zu Ä. $+CO_2$ erzeugt und sind bei regelmäßiger Zufuhr von fl. Luft konstant zu erhalten. Äthylenbromid ist bei -78° in Petroläther so gut wie unl. Die Analyse der Lsgg. geschieht durch Titration des überschüssigen oder unterschüssigen Broms. Die

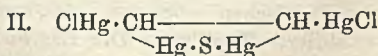
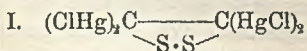
Reaktionswärme wird so schnell abgeleitet, daß sie nicht stört. Bei großem Überschuss eines der reagierenden Stoffe verläuft die Rk. nach der ersten Ordnung. Bei etwa gleichen Mengen Äthylen und Brom ergibt sich scharf, daß die Rk. nach der zweiten Ordnung verläuft: $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$.

Bei tieferer Temperatur zeigt die Rk. anfangs unerklärt Unregelmäßigkeiten, die rechnerisch eliminierbar sind. Zwischen -80 und -98° gilt die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeiten k : $\log k = 0,079 T + C$, woraus folgt $kT + 10$: $kT = 6,2$. Für -78° würde $k = 0,66$ sein, während $6,6$ beobachtet wurde. In den ersten Versuchsreihen bei -78° war anderes Material verwendet worden, als bei den späteren. Wahrscheinlich hat das aus $A. + H_2SO_4$ dargestellte Äthylen eine katalysierende Verunreinigung enthalten, die dem aus $Zn + 2C_2H_4Br$ dargestellten fehlte. (Z. f. physik. Ch. 53. 605—32. 7/11. [1/8.] Phys.-chem. Inst. Univ. Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

Paul Lebeau, *Über die Verwendung der Metallammoniumverbindungen in der organischen Chemie: Darstellung der Methankohlenwasserstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1089—91. 5/11. — C. 1905. I. 1526.) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Verwendung der Metallammoniumverbindungen in der organischen Chemie: Bildung der primären Amine.* (Bull. Soc. Chim Paris [3] 33. 1092—94. 5/11. — C. 1905. II. 25.) DÜSTERBEHN.

K. A. Hofmann und H. Feigel, *Umsetzungen von Äthanmerkarbid mit Alkalisulfiden und Chlorschwefel.* Explosivität ist die Fähigkeit der Komponenten einer Mischung oder Verb., sich unter Energieaustritt rapide in einer Richtung umzusetzen, es liegt die Annahme nahe, daß solche Systeme, die im Sinne einer zwischen ihren Bestandteilen sich abspielenden Rk., also gewissermaßen in sich selbst labil sind, auch gegen chemische Einw. von außen wenig Widerstand leisten. In Widerspruch dazu steht das Verhalten des *Oxyhexamerkuriäthans* (Äthanmerkarbids), $C_2H_2O_4Hg_6$ (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1904; 33. 1328; C. 98. II. 490; 1900. I. 1267). Seiner Explosion muß nicht, wie früher angenommen, die B. eines Anhydrids $C_2O_3Hg_6$, bei höherer Temperatur vorausgegangen sein, auch bei gewöhnlicher Temperatur kann es im trockenen Zustande beim Reiben zwischen Papier heftig explodieren. — Oxydationsmittel ermöglichen keinen Abbau, mit HNO_3 , H_2CrO_4 , $HClO_4$ u. $HClO_2$ entstehen nur Salze unter Beteiligung von 2OH-Gruppen der Verb., bei längerer Einw. können 3 Säureäquivalente aufgenommen werden. — Das Nitrat, $C_2H_2O_4Hg_6(NO_3)_2$, zers. sich beim trocknen Erhitzen ruhig, das Chromat und Perchromat verpuffen leicht, das Chlorat und Bromat explodieren durch Reibung oder Erhitzung sehr heftig, bleiben aber, feucht oder trocken aufbewahrt, unverändert und widerstehen starkem NH_3 sehr lange, ohne S. zu verlieren. — Das Merkarbid leistet spezifischen Hg-Reagenzien zähen Widerstand; durch mehrtägiges Schütteln mit 10%ig. Chlorschwefelbenzolmischung bildet es jedoch unter Austritt von $HgCl_2$ die Verb. $C_2S_2Cl_4Hg_4$ (I.); kleine, gelbe Kriställchen; bei ihrem Erhitzen verflüchtigen



sich $HgCl$ und eine lauchartig riechende Substanz, heiße $NaOH$ liefert ein dunkelgelbes Prod., das sich beim Erhitzen ohne Detonation verflüchtigt; HCl verändert die Verbindung nicht; durch wässriges $AgNO_3$ werden die Cl -Atome abgespalten. — In dem Merkarbid werden durch konz. methylalkoh. Ammoniumpolysulfid nur 2 O-Atome gegen S ausgetauscht, die entstehende Verb. $C_2H_2O_2S_2Hg_6$ bildet ein gelbes Pulver. — Durch längeres Erwärmen des Merkarbids mit wss. KCN entsteht

das *Cyanid des Tetramerkuriäthans* (*Cyanotetramerkuriäthan*), $\text{CN} \cdot \text{Hg}(\text{Hg} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{Hg})) \cdot \text{Hg} \cdot \text{CN}$, das nun leicht mit Polysulfiden reagiert.

Die aus Äthanmerkarbid und starker HCl entstehende Verb. $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{Hg}_6$ wird von Chlorschwefel nicht angegriffen, von wss. Kaliumpolysulfid aber in die *Verbindung* $\text{C}_2\text{H}_4\text{SCl}_4\text{Hg}_4$ (II.) übergeführt, die, mit W., A., CS_2 und Ä. gewaschen, lebhaft gelbe Nadeln bildet, beim Kochen mit HCl einen unangenehm ziebelartigen Geruch entwickelt und dabei ein weisses, kristallinisches Pulver entstehen läßt, das mit h. NaOH gelb wird u. sich beim trocknen Erhitzen ohne Explosion verflüchtigt. NH_3 -Wasser wirkt nicht ein, durch AgNO_3 -Lsg. wird das Cl abgespalten, durch h. konz. H_2SO_4 ein weisses Sulfat gebildet. — Verb. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SHg}_4 = (\text{Hg} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Hg})_2\text{S}$, aus dem Cyanid des Tetramerkuriäthans und wss. Kaliumpolysulfid; hellgelbes Pulver. — Verb. $\text{C}_2\text{H}_4\text{SHg}_2$, aus Cyanotetramerkuriäthan bei längerer und wiederholter Einw. von methylalkoh. Ammoniumpolysulfid; gelb. — Aus *Mercurioxyd* und *Chlorschwefelbenzolmischung* bildet sich unter Erwärmung HgCl_2 , aus *Mercurisulfid* (l. in Schwefelalkalien) bei nachträglichem Erwärmen mit Ä. HgCl_2 und freier S. Im Gegensatz dazu beweist die grosse Beständigkeit der beschriebenen Quecksilbercarbide, dafs das Hg-Atom sehr fest an den C gebunden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3654—59. 11/11. [23/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

BLOCH.

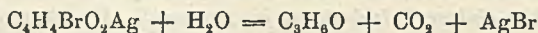
James Wallace Walker u. Frederick Murray Godschall Johnson, *Elektrische Leitfähigkeit einiger Salzlösungen in Acetamid*. Die Analogie zwischen den Amidn u. NH_3 macht es wahrscheinlich, dafs auch die ersteren ein grosses Dissoziationsvermögen besitzen. Nach WALDEN (Z. f. physik. Ch. 43. 388; C. 1903. I. 1208) besitzt mehrfach destilliertes *Acetamid* das hohe Eigenleitvermögen von $29 \cdot 10^{-5}$. Durch 2malige Kristallisation aus Bzl. wurde ein Prod. vom Leitvermögen $4,3 \cdot 10^{-6}$ erhalten. Dieser Wert wurde von den für Salze gefundenen Werten abgezogen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der üblichen Methode bei 100° ausgeführt. Die D. der Fl. bei dieser Temperatur betrug 0,983. Zur Unters. gelangten HgCl_2 , KJ, KCN u. KCl. Die Werte μ des Molekularleitvermögens zeigten in W. und Acetamid einige Ähnlichkeiten. In beiden Lösungsmitteln sind sie für KCl gröfser als für HgCl_2 , während die 3 K-Salze sich annähernd gleich verhalten. In W. bei 18° ist der μ -Wert bedeutend gröfser als in Acetamid bei 100° . Bei den 3 K-Salzen erreicht er bei einer Verdünnung von 30—40 l ein Maximum. HgCl_2 und KJ bilden kristallisierte Verbb. mit Acetamid. Die letztere hat die Formel $\text{KJ} \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2$ und schm. bei 54° . 2 Überführungsverss. mit KJ-Lsg. ergaben übereinstimmend für das Anion die Überföhrungszahl 0,60, während sie in W. 0,5 beträgt. Daraus folgt, dafs die Überföhrungszahl mit dem Lösungsmittel variiert. (Proceedings Chem. Soc. 21. 233; J. Chem. Soc. London 87. 1597—60. Oktober. MACDONALD Chem. and Mining Building, MC GILL Univ.)

SACKUR.

W. Lossen, *Beiträge zur Kenntnis halogener aliphatischer Säuren*. (Forts. von S. 1578.) Oscar Gerlach, α - und β -Bromisobuttersäure, Methakrylsäure. Zers. man α -Bromisobuttersäure bei Zimmertemperatur mit W. (Dauer 18 Monate), so entsteht nur Oxyisobuttersäure, mit W. beim Kochen daneben ca. 8% Methakrylsäure, mit 1 Mol. n. NaOH bei 80° 14,8% letzterer, mit 4 Mol. 25% ig. NaOH-Lsg. 75% letzterer. Aus β -Bromisobuttersäure wurde bei allen Verss. nur Methakrylsäure erhalten. Diese Tatsachen stimmen nicht mit der WISLICENUSschen Theorie überein (vergl. die früheren Reff.) weil gerade die α -Säure nur in einer für die Methakrylsäurebildung günstigen Konfiguration existiert. Folgende Salze der Methakrylsäure wurden neu dargestellt. $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Zn}$, ll. in W. Prismen beim Verdunsten. Polymerisiert sich beim Erhitzen leicht. — $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cd}$. Kleine Aggregate, ll. in W.

— $(C_4H_5O_2)_2Sr$. Nadeln, ll. in W. — $(C_4H_5O_2)_2Pb$. Prismen oder Tafeln, l. in W., polymerisiert sich beim Erhitzen. — $(C_4H_5O_2)_2Cu$. Hellblauer Nd., unl. in W.

Fritz Morschöck u. Carl Dorno, *Brommethakrylsäure und Isobrommethakrylsäure*. Die Darstellung der *Brommethakrylsäure* geschieht aus Citradibrombrenzweinsäure durch 4-stdg. Kochen mit 3 Tln. Wasser. *Brom- und Isobrommethakrylsäure* erhält man durch Erwärmen einer neutralisierten Lsg. von Mesadibrombrenzweinsäure auf 60° unter beständiger Neutralhaltung. Erstere scheidet sich aus oder wird mit PAe., letztere dann mit Ä. ausgeschüttelt. Die Isosäure kristallisiert aus CS_2 in Blättchen vom F. 68° . Beide SS. zerfallen beim Erhitzen hauptsächlich in HBr, CO_2 und Allen. Bei kürzerem Kochen wird die Isosäure zuerst in Brommethakrylsäure umgewandelt. Beim Kochen mit W. werden beide SS. kaum zers. Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge werden beide zers., u. zwar die Isosäure langsamer, beide hauptsächlich unter Bildung von *Allylen*. Eine Umwandlung der einen S. in die andere scheint vorher nicht stattzufinden. Beim Erhitzen der trockenen Ca-Salze entsteht *Allen* und *Allylen*. Hierbei wird das Salz der Isosäure zuerst in das der Brommethakrylsäure umgewandelt. Eine Umwandlung von Isosäure in die andere findet auch statt, wenn man die Chlf.-Lsg. mit ganz wenig Brom dem Sonnenlicht aussetzt. Das Ag-Salz der Brommethakrylsäure zersetzt sich beim Kochen mit W. sehr langsam unter B. von AgBr, Ag, CO_2 u. Propionaldehyd. Das Ag-Salz der Isosäure wird viel schneller, und zwar glatt nach der Gleichung:



gespalten. Von Permanganat werden beide SS. gleichmäÙig unter B. von Eg. zers. Bei der Reduktion wie bei der Elektrolyse zeigten beide SS. das gleiche Verhalten. Diese Tatsachen stehen zwar teilweise in Einklang, teilweise aber auch in Widerspruch mit der Theorie von WISLICENUS.

Anhang: **Carl Dorno**, *Zur Kenntnis des Allens*. Die Hg-Verb., die beim Einleiten von *Allen* in Sublimatlg. entsteht, hat die Zus. $C_6H_8Hg_8Cl_6O_3$. Sie ist anscheinend identisch mit derjenigen, die nach KUTSCHEROFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 13) auch aus *Allylen* u. Sublimatlg. entsteht. Zur Unterscheidung beider Gase dienen folgende Rkk. *Allylen* fällt ammoniakal. Silber- und Kupferoxydullösung, *Allen* nicht. *Allylen* gibt mit alkal. Hg-Lsg. einen Nd. von $(C_3H_5)_2Hg$, *Allen* nicht. Das Tetrabromid des *Allylens* ist fl., dasjenige des *Allens* erstarrt bei -18° und wird erst bei 0° wieder fl. (LIEBIGS Ann. 342. 157—90. 25/10.) POSNER.

Utz, *Über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen*. Nachträglich (vgl. Chem.-Ztg. 29. 363; C. 1905. I. 1373) ersieht Vf., daß J. PAESSLER (D. Gerber-Ztg. 43. Nr. 45. 50—53 u. 55) sich schon von der Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen überzeugt hat. (Chem.-Ztg. 29. 1174. 8/11. Würzburg.) BLOCH.

E. E. Blaise und A. Luttringer, *Charakterisierung der Laktone mittels Hydrazin*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 1221.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des α -Methyl- γ -n.-amylbutyrolaktons, $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_{11} \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O}$, behandelt man Acetessigester mit Caproylchlorid und spaltet das Gemisch der C- und O-Acidylderivate mit NH_3 -Gas in Acetessigester, Caproylessigester, Acetamid und Caproamid. Hierauf kondensiert man den durch fraktionierte Dest. isolierten Caproylessigester in Ggw. von Na-Äthylat mit Brompropionsäureester und verseift den resultierenden α -Methyl- α' -caproylbernsteinsäureäthylester, $C_{15}H_{28}O_5$, Kp₂₁. 187° , mittels sd. 30%ig. Kalilauge zur β -Caproylsobuttersäure, $C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, sehr hygroskopische Kristalle aus

PAe., F. 33°, Kp₃₃. 190°, löslich in den meisten Lösungsmitteln; *Semicarbazon*, C₁₁H₂₁O₃N₃, F. 138° unter Zersetzung. Durch Reduktion dieser γ -Ketonsäure erhält man das gewünschte α -Methyl- γ -amylbutyrolakton, Kp₁₃. 138°, Geruch minzenartig. — In analoger Weise entsteht das α -Methyl- δ -butylvalerolakton, C₄H₉·

CH·CH₂·CH₂·CH(CH₃)·CO·O, Kristalle aus PAe., F. 36°, Kp₁₃. 139—140°. Man läßt n. Valerylchlorid auf Acetessigester einwirken, zers. das Gemisch der C- und O-Valerylacetessigester durch NH₃-Gas und isoliert den *Valerylessigsäureäthylester*, C₉H₁₆O₃, Kp₁₅. 111°, durch fraktionierte Dest. Mit diesem Valerylessigester wurde *Methakrylsäureäthylester*, Kp₁₈. 30°, welcher durch Einw. von Diäthylanilin auf Bromisobuttersäureester gewonnen worden war, in Ggw. von Na-Äthylat kondensiert u. der resultierende α -Methyl- α' -valerylglytarsäureäthylester, C₆H₉·CO·CH(COOC₂H₅)·CH₂·CH(CH₃)·COOC₂H₅, Kp₁₈. 185°, verseift und reduziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1095—1104. 5/11.) DÜSTERBEHN.

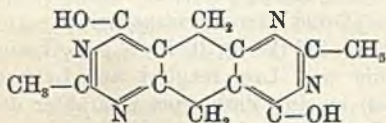
Emil Fischer u. Karl Raske, *Verwandlung der β -Vinylakrylsäure in Diaminovaleriansäure*. Ähnlich der Sorbinsäure (FISCHER, SCHLOTTERBECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2357; C. 1904. II. 423) nimmt auch β -Vinylakrylsäure bei 20stünd. Erhitzen mit wss. bei 0° gesättigtem NH₃ auf 150° 2 Mol. NH₃ auf zu einer *Diaminovaleriansäure*, C₅H₁₃O₂N₂, welche wieder über das Phosphorwolframat (voluminösen oder körnig dichten, wl. Nd.) gereinigt wird. Sie bildet, aus dem Phosphorwolframat durch Baryhydrat auf dem Wasserbad freigemacht, nach der Sättigung des Filtrats mit CO₂ und nach dem Eindampfen der filtrierten Lsg. unter vermindertem Druck, Aufnahme durch CH₃OH und Abdunsten dieses Mittels, einen dunkelgelben Sirup, der ll. ist in W. und CH₃OH, wl. in A., unl. in Ä., dessen wss. Lsg. stark alkal. reagiert, u. dessen salzsaure Lsg. keine Fällung mit Au- oder Pt-Salzen gibt; ihre Salze mit Mineralsäuren sind von schlechten Eigenschaften. Sie bildet anscheinend 2 Pikrate, das Dipikrat, C₆H₁₂O₂N₂·(C₆H₅O₇N₃)₂, entsteht mit etwas weniger als 1 Mol. Pikrinsäure; gelbe Kristalle (aus W.), F. 185° (korr.); das Monopikrat, C₅H₁₂O₂N₂·C₆H₅O₇N₃ (?), entsteht aus 2 g S. und 4 g Pikrinsäure; Kristalle, blähen sich bei 130° auf und schmelzen zwischen 160 und 170°. Möglicherweise stellt der Sirup der S. auch ein Gemisch von Isomeren dar. Erhitzt man ihn 2—3 Stdn. lang auf 150°, bis die NH₃-Entw. nur noch sehr schwach ist, so erhält man nach der Dest. unter 1 mm Druck *Aminopentensäureanhydrid*, C₅H₇ON, farblose Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 51—53° (korr.), ll. in W., A., Essigester, Bzl., Pyridin, l. in Ä., swl. in k. Lg.; die wss. Lsg. reagiert auf Lakmus schwach sauer. Wird durch Kochen mit Basen in eine Verb. vom Charakter der Aminosäuren verwandelt, doch nicht in α -Pyrrolidincarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3607—12. 11/11. [26/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

K. A. Hofmann u. F. Resenscheck, *Über die blauen Eisencyanverbindungen und die Ursache ihrer Farbe*. (Dritte Mitteilung.) (Vgl. S. 889.) Nach den früheren Unterss. der Vff. lassen sich die blauen Eisencyanide auffassen als Derivate des Ferrocyankaliums, in dem die K-Atome teilweise oder vollständig durch dreiwertiges Eisen ersetzt sind. Dies gilt nicht nur für die aus Ferrocyanalkalium und Ferrisalz, sondern auch für die aus Ferricyanalkalium u. Ferrosalz entstehenden Verbb. Wenn aber Ferrosalz und Ferrocyanalkalium zusammentreffen, dann entstehen Verbb., die auch durch nachträgliche Oxydation nicht in die vorerwähnten Stoffe übergehen. So ist das aus dem Rückstand der Blausäurebereitung Fe^{II}Cy₆Fe^{III}K₂ durch Oxydation entstehende *Williamson'sche Violett*, (Fe^{II}Cy₆)Fe^{III}K + W. von dem lösl. *Berlinerblau* trotz gleicher Analysenformel total verschieden, aber identisch mit dem aus 1 Mol. Ferrocyanalkalium u. 1 Mol. Ferrosalz in h., mineral-saurer Lsg. nach schließlicher

Oxydation entstehenden Blau. Wirken aber die eben erwähnten Reagenzien in neutraler Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht ein drittes Blau, das bisher mit dem gewöhnlichen löslichen Blau aus 1 Mol. Ferrocyankalium und 1 Mol. Ferrisalz verwechselt worden ist. Dasselbe entsteht, wenn man eine Lsg. von 24 g Eisenvitriol in 1 l W. in eine Lsg. von 42 g Ferrocyankalium in 1,5 l W. einfließen läßt und den Nd. durch Zusatz von neutralem verd. H_2O_2 oxydiert. Das bei Zimmertemperatur getrocknete neue Blau ist mit grünlichblauer Farbe in W. l., beständig gegen 5%ige Ammoniumcarbonatlsg., völlig unl. in gesättigter Oxalsäurelsg. Von NH_3 (4%ig.) wird es schnell zers. Aus der wss. Lsg. fällt verd. H_2SO_4 ein unl. Blau. Das neue Blau hat die Zus. $FeCy_6FeK + 1H_2O$, also die gleiche wie das WILLIAMSONsche Violett. Als Strukturformel für das neue Blau ergibt sich $FeCy_6(Fe^{III}OH)KH$.

Als Ursache der blauen Farbe ergibt sich für alle Verbb. dieser Klasse der Zusammenhang von Ferricisen mit Ferrocyan, also das Vorhandensein von zwei- und dreiwertigem Eisen in demselben Mol. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei anderen Elementen. So enthält Mennige zwei- u. dreiwertiges Blei, so liefert Schwefel mit dem farblosen SO_2 zusammen das tief indigoblaue S_2O_3 , etc. Die Erklärung der Farbgebung durch Vereinigung verschiedener Oxydationsstufen desselben Elementes in einem Vol. auf Grund der modernen Vorstellungen über Lichtabsorption u. Valenz soll später besprochen werden. (LIEBIGS Ann. 342. 364—74. 25/10. [14/10.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) POSNER.

Marston Taylor Bogert und Arthur Wayland Dox, *Die Kondensation von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Acetamidin: 2,6-Dimethyl-4,8-dihydroxy-9,10-dihydro-1,3,5,7-naphtotetrazin*. (Vgl. S. 1239.) Die Annahme, daß andere Amidine sich ebenso, wie Guanidin, mit Succinylobernsteinsäureester zu Naphtotetrazinderivaten kondensieren lassen würden, konnte durch Verss. mit Acetamidin bestätigt werden. Wird das Na-Salz des Succinylobernsteinsäureesters in möglichst k. W. gel., die Lsg. schwach alkal. gemacht und Acetamidinhydrochlorid zugefügt, so scheidet sich nach 2—3 Minuten langem Schütteln als Na-Salz *2,6-Dimethyl-4,8-dihydroxy-9,10-dihydro-1,3,5,7-naphtotetrazin* aus. Die aus der wss. Lsg. durch die berechnete Menge S. erhaltene freie Base, $C_{12}H_{10}O_2N_4$ (vgl. nebenstehende Formel), bildet einen weißen Nd., ll. in überschüssiger Mineralsäure, l. in NH_3 mit blauer Fluoreszenz, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen u. ohne Entw. von NH_3 . Gibt kein Pt-Salz. Na-Salz,



$C_{12}H_{10}O_2N_4Na_2 \cdot 6H_2O$, farblose Nadeln, l. in h. W. zu einer farblosen, stark blau fluoreszierenden Lsg., verkohlt beim Erhitzen unter Entw. von NH_3 . (Journ. Amer. Chem. Soc. 27. 1302—5. Okt. [Juni.] Columbia Univ., HAVEMEYER Lab.) ALEX.

Julius Tröger u. Paul Vasterling, *Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen von arylsulfonierten Acetonitrilen*. Die Arylsulfonacetonitrile, $RSO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, geben mit 2 Mol. Natriumalkoholat leicht die entsprechenden Dinatriumverbb., schwieriger mit 1 Mol. Alkoholat die Mononatriumverbb. Aus den Dinatriumverbb. erhält man mit Methyljodid, Äthylbromid, Propylbromid, Benzylchlorid etc. die entsprechenden Substitutionsprodd., die mit alkoh. Schwefelammonium (vgl. TRÖGER, HILLE, J. f. pr. Chem. [N. F. 71. 201; C. 1905. I. 1134] u. Hydroxylamin (vgl. TRÖGER, VOLKMER, J. f. pr. Chem. [N. F.] 71. 236; C. 1905. I. 1137) nicht so glatt reagieren wie die Ausgangsprodd.

Die Darst. der Dialkylsubstitutionsprodd. erfolgt durch Lösen der Arylsulfon-

acetonitrile in 2 Mol. alkoh. Natriumäthylat und Erwärmen der Lsg. mit 2 Mol. Halogenalkyl auf dem Wasserbad oder im Rohr. — Homologe von Benzolsulfon. acetonitril: *Diäthylbenzolsulfonacetonitril*, $C_{12}H_{16}O_2NS = C_6H_5SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 78°. — *Dibenzylbenzolsulfonacetonitril*, $C_{22}H_{18}O_2NS = C_6H_5SO_2 \cdot C(C_7H_7)_2 \cdot CN$, lange, glänzende Nadeln (aus A.), F. 157 bis 157,5°; wl. in Ä. — *Diisopropylbenzolsulfonacetonitril*, braunes, zähes Öl. — Homologe von p-Chlorbenzolsulfonacetonitril: *Diäthyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril*, $C_{12}H_{14}O_2NCIS = ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, kleine Kristalle (aus A.), F. 81°. — *Dipropyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril*, $C_{14}H_{18}O_2NCIS = ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CN$, Öl. — *Diisopropyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril* = $ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]_2 \cdot CN$, Öl. — *Dibenzyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril*, $C_{22}H_{16}O_2NCIS$, weiße Nadeln (aus h. A.), F. 125°; zwl. in h. A. — Homologe von p-Brombenzolsulfonacetonitril: *Diäthyl-p-brombenzolsulfonacetonitril*, $C_{12}H_{14}O_2NBrS = BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, weiße, rhombische Kriställchen (aus A.), F. 94°. — *Dibenzyl-p-brombenzolsulfonacetonitril*, $C_{22}H_{18}O_2NBrS$, weiße Nadeln (aus A.), F. 145°. — Homologe von p-Jodbenzolsulfonacetonitril: *Dibenzyl-p-jodbenzolsulfonacetonitril*, $C_{22}H_{16}O_2NJS = JClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_7H_7)_2 \cdot CN$, kleine Nadeln oder seidenglänzende Flitter (aus A.), F. 166°.

Homologe von α -Naphthalinsulfonacetonitril: *Dimethyl- α -naphthylsulfonacetonitril*, $C_{14}H_{18}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$, weiße Flitter, F. 115°. — *Dibenzyl- α -naphthylsulfonacetonitril*, $C_{26}H_{21}O_2NS$, weiße, rhombische Kriställchen (aus h. A.), F. 180°. — Homologe von β -Naphthylsulfonacetonitril: *Dimethyl- β -naphthylsulfonacetonitril*, $C_{14}H_{18}O_2NS$, weiße, seidenglänzende Flitter, F. 115°. — *Diäthyl- β -naphthylsulfonacetonitril*, dunkelgelbes, durchsichtiges Harz. — *Dibenzyl- β -naphthylsulfonacetonitril*, $C_{26}H_{21}O_2NS$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 177°; wl. in A. — β -Naphthylsulfonacetonitril gibt mit je 1 Mol. Na-Äthylat und Benzylechlorid wahrscheinlich *Monobenzyl- β -naphthylsulfonacetonitril*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CN$; leichte, weiße Nadeln, F. 128°. — Aus ψ -Cumylsulfonacetonitril erhält man *Diäthyl- ψ -cumylsulfonacetonitril*, $C_{15}H_{21}O_2NS = C_6H_2(CH_3)_3 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot CN$, Öl. — Homologe von p-Phenetolsulfonacetonitril: *Diäthyl-p-phenetolsulfonacetonitril*, $C_{14}H_{18}O_3NS = C_6H_4(OCH_2C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, weiße, rhombische Kriställchen (aus A.), F. 81°. — *Dibenzyl-p-phenetolsulfonacetonitril*, $C_{24}H_{23}O_3NS$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 119°. — Homologe von o-Anisolsulfonacetonitril: *Diäthyl-o-anisolsulfonacetonitril*, $C_{13}H_{17}O_3NS = C_6H_4(OCH_3) \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, Öl. — *Dibenzyl-o-anisolsulfonacetonitril*, $C_{23}H_{21}O_3NS$, rhombische Kriställchen, F. 123°. — Aus p-Anisolsulfonacetonitril entsteht *Dibenzyl-p-anisolsulfonacetonitril*, rhombische Kriställchen, F. 119°.

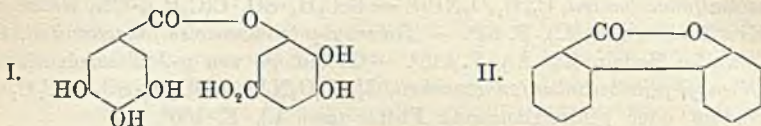
Durch Lösen der Arylsulfonacetonitrile in 1 Mol. alkoh. Na-Äthylat u. Fällen mit Ä. erhält man die festen Mononatriumverbb., die mit Benzylchlorid wahrscheinlich Monobenzyl derivative liefern. — *Mononatriumverb. des p-Chlorbenzolsulfonacetonitrils*, $ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHNa \cdot CN$, hygroskopisches, schmutzigweißes Pulver; gibt mit Benzylchlorid in Ä.-A. eine Substanz vom F. 117°. — *Mononatriumverb. des p-Brombenzolsulfonacetonitrils*, $BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHNa \cdot CN$, gelblichweißes, hygroskopisches Pulver. Mit Benzylchlorid in Ä.-A. entstehen kleine, gelbliche Kristalle, F. 104°.

Die Verseifbarkeit der arylsulfonierten Acetonitrile wird durch den Eintritt von Alkoholradikalen wesentlich erschwert. Während beim Erhitzen in Eg. mit rauchender HCl im Rohr Benzolsulfonacetonitril *Benzolsulfonessigsäure* (F. 112,5°), α -Naphthalinsulfonacetonitril *α -Naphthalinsulfonessigsäure* (F. 168°) liefert, u. p-Brombenzolsulfonacetonitril beim Erhitzen mit wss. NaOH in *p-Brombenzolsulfonessigsäure* (F. 143°) übergeht, wird Dimethyl- β -naphthalinsulfonacetonitril bei 1 tägigem Erhitzen mit nahezu konz. H_2SO_4 auf 120—150° nur partiell verseift und durch h., 40% ig. wss. NaOH nicht angegriffen. Längeres Erhitzen mit 15% ig. alkoh. NaOH bewirkt partielle Verseifung. — Diäthyl-p-brombenzolsulfonacetonitril wird durch k. oder h. alkoh. Schwefelammonium nicht verändert; Dipropylbenzolsulfonacetonitril gibt bei

1tägigem Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr *Dipropylbenzolsulfonthioacetamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(C_3H_7)_2CSNH_2$; gelblicher, voluminöser Körper. — Aus Dibenzylyl-p-anisolsulfonacetoneitril erhält man analog *Dibenzylanisolsulfonthioacetamid*, $C_{23}H_{23}O_3NS_2 = C_6H_4(OCH_3) \cdot SO_2 \cdot C(C_7H_7) \cdot CSNH_2$; kleine, lockere, gelblichweiße Kriställchen, F. 114°. — Dibenzylbenzolsulfonacetoneitril reagiert mit k. oder h. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 nicht. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 323 bis 340. 6/10. Braunschweig. Pharmazeut.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

BLOCH.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins*. Für die Auffassung des Tannins als Digallussäure (I.) spricht nunmehr auch das Resultat seiner Dest. mit Zinkstaub, welche Vf. auf Anraten von A. G. PERKIN unternommen hat. Es bildet sich dabei Diphenylmethan, also analog wie aus Verbb. der Konstitution II.



Fluoran entsteht (GRAEBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 212; C. 1903. I. 456; PERKIN u. NIERENSTEIN, S. 323 u. 1589). Ebenso entsteht aus dem *Salicylid* von EINHORN u. PFEIFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2951; C. 1901. II. 1002) Diphenylmethan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3641—42. 11/11. [21/10.] Aberystwyth. Univ. Coll. of Wales.)

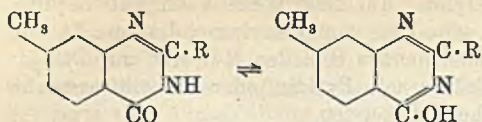
BLOCH.

Marston Taylor Bogert und **Alfred Hoffman**, *Einige Acylderivate des Homoanthranilsäurenitrils und aus diesen dargestellte 7-Methyl-4-ketodihydrochinazoline*. BOGERT u. HAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1031; C. 1903. I. 174) haben gezeigt, daß Anthranilsäurenitril leicht in Chinazoline übergeführt werden kann. In der vorliegenden Abhandlung teilen Vf. mit, daß die gleiche Methode (Erhitzen der Acylderivate mit alkal. H_2O_2 -Lsg.) mit ebensolchem Erfolge auf Homoanthranilsäurenitril angewendet werden kann.

Experimentelles. *m-Nitro-p-tolunitril*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)^2 \cdot (CN)^4$. B. aus *m-Nitro-p-toluidin* mittels der SANDMEYER'SCHEN Rk. Fast farblose Nadeln (aus W.), F. 99,8° (korr.). Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl *Homoanthranilsäurenitril*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (CN)^4$. Grofse, gelbliche Kristalle (aus CS_2), F. 94° (korr.). Die aliphatischen Acylderivate wurden durch Erhitzen des Aminonitrils mit dem Säureanhydrid erhalten. Das Formylderivat konnte nicht gefaßt werden, da es sofort in das Chinazolin übergeht. Bei den aromatischen Acylderivaten wurden Aminonitril und Säurechlorid gesondert in Pyridin gel. und die Lsgg. gemischt. — *Acetylhomoanthranilsäurenitril*, $CH_3C_6H_3(NHCOCH_3)(CN)$, farblose Nadeln (aus A.), F. 136° (korr.), ll. in A., Aceton, Chlf., l. in Bzl., Ä., wl. in CS_2 , Lg. — *Propionylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{11}H_{13}ON_3$, Nadeln (aus A.), F. 138° (korr.), ll. in A., Aceton, Chlf., l. in Bzl., Ä., wl. in CS_2 , Lg. — *i-Butyrylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{13}H_{15}ON_3$, F. 144° (korr.), ll. in Bzl., Eg., Aceton, Chlf., l. in A., wl. in CS_2 , Lg. — *i-Valerylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{13}H_{15}ON_3$, kleine Nadeln (aus A.), F. 139° (korr.), ll. in Bzl., CS_2 , Aceton, Eg., Ä., A., l. in Lg. — *Benzoylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{15}H_{17}ON_3$, feine Nadeln (aus Bzl.), F. 145° (korr.), ll. in Chlf., Bzl., CS_2 , A., Aceton, Eg., wl. in Ä., Lg. — *m-Nitrobenzoylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, farblose Nadeln, F. 218° (korr.), ll. in Aceton, Bzl., Chlf., A., wl. in CS_2 , Lg. — *p-Nitrobenzoylhomoanthranilsäurenitril*, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, farblose Nadeln, F. 223° (korr.), ll. in A., Eg., Aceton, l. in Bzl., Chlf., wl. in CS_2 , Ä., Lg.

Die aus den Acylhomoanthranilsäurenitrilen durch Erhitzen mit einem Gemisch

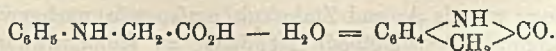
aus gleichen Teilen 10%iger wss. KOH-Lsg. und ca. 3%iger H₂O₂-Lsg. erhaltenen Chinazoline (nebenstehende Formeln) sind zum Teil schon von NIEMENTOWSKI (J. f.



pr. Chem. [2] 51. 566; C. 95. II. 300) aus Homoanthranilsäure oder deren Amid dargestellt worden. Neu sind das *i*-Butyl-, das Phenyl- u. das *m*- u. *p*-Nitrophenylderivat. 7-Methyl-4-ketodihydrochinazolin,

flockige Kristalle, F. 239° (korr.). Gibt ein durch W. leicht dissociierbares, kristallinisches Hydrochlorid u. ein kristallinisches Pt-Salz. — 2,7-Dimethyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₀H₁₀ON₂, flockige Nadeln (aus A.), F. 255° (korr.), ll. in Aceton, A., Eg., Chlf., wl. in Bzl., Lg., Ä., CS₂. — 2-Äthyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₁H₁₂ON₂, verfilzte Nadeln, F. 240° (korr.), ll. in A., Chlf., Eg., Bzl., Aceton, wl. in Lg., Ä., CS₂. — 2-Isopropyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₁H₁₄ON₂, verfilzte Nadeln, F. 228° (korr.), ll. in A., Eg., Bzl., Aceton, l. in Lg., Ä., Chlf., wl. in CS₂. — 2-Isobutyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₃H₁₄ON₂, verfilzte Nadeln, F. 219° (korr.), ll. in Aceton, Eg., Bzl., CS₂, Chlf., A., wl. in Lg. — 2-Phenyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₆H₁₃ON₂, Nadeln oder Platten, F. 243°, ll. in Chlf., Bzl., A., Eg., wl. in CS₂, Aceton, Lg., Ä. — 2-*m*-Nitrophenyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₅H₁₁O₃N₃, mikrokristallinisches Pulver, schmilzt scharf oberhalb 370°, ll. in Aceton, Chlf., A., Eg., wl. in Bzl., CS₂, Lg., Ä. — 2-*p*-Nitrophenyl-7-methyl-4-ketodihydrochinazolin, C₁₅H₁₁O₃N₃, schmilzt scharf oberhalb 370° u. gleicht auch sonst in seinen Eigenschaften seinem Isomeren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1293—1301. Okt. [April.] Columbia Univ., HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

E. Lippmann, *Zur Darstellung von Phenylglycin*. Man erhitzt 1 Mol. Chlor-essigester 6—7 Stdn. im Wasserbad mit 2 Mol. Anilin und wäscht mit W., bis kein Anilin mehr nachweisbar ist, trocknet und kristallisiert den *Phenylglycinester* aus Lg., F. 54—57°. Dessen Verseifung gelingt weder mit wss. Lauge, noch mit festem Alkali und wenig W., sondern dann, wenn man 21 g Ester, 12 g KOH von 82% und 100 g Weingeist 3 Stdn. auf dem Wasserbad digeriert, dann mit verd. HCl bis zu schwach saurer Rk. ansäuert, den Weingeist abdestilliert und nach dem Erkalten mit wenig verd. Lauge versetzt. — In der Mutterlauge des ausgeschiedenen Phenylglycins findet sich eine Substanz, farblose Nadeln, F. 120°, wahrscheinlich *Oxindol*, das nach folgender Gleichung entstehen könnte:



(Chem.-Ztg. 29. 1173—74. 8/11. Wien. III. Chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

Fritz Straus, *Zur Kenntnis der Acetylenbindung*. 1. *Zur Kenntnis des Phenylacetylenkupfers*. Vf. findet, daß das Phenylacetylenkupfer sich bei Luftabschlufs mit orangegelber Farbe in sd. Eg. löst, ohne daß merkliche Mengen des KW-stoffs entstehen. Aus dieser Lsg. kristallisiert aus oder wird durch Eiswasser gefällt ein sehr oxydables *Doppelsalz*, C₆H₅·C : C·Cu, CH₃·COOCu. Daneben entsteht ein KW-stoff der als *Diphenylbutenin*, C₆H₅·C : C·CH : CH·C₆H₅, nachgewiesen wurde (siehe unten), und ölige angenehm riechende Verbindungen, die nicht aufgeklärt werden konnten. Die Cu-Doppelverb. ist in den meisten organ. Lösungsmitteln l. und zers. sich bei Luftzutritt unter B. von Phenylacetylenkupfer. Sie wird von sd. Eg. nicht zers., leitet man aber gleichzeitig Luft durch, so entsteht daraus ebenfalls Diphenylbutenin. Diese Rkk. deuten darauf hin, daß im Phenylacetylenkupfer der KW-stoffrest bereits mehrfach enthalten ist.

Das Cu-Salz der *Phenylpropionsäure*, $(C_6H_5 \cdot C : C \cdot COO)_2Cu + 4H_2O$, ist swl. in k. W., auffallenderweise aber l. in Ä. Beim Erhitzen entsteht daraus Phenylacetylen, Phenylacetylenkupfer und etwas Diphenyldiacetylen. Auf diese Weise kann man bequem *Phenylacetylen* darstellen. Man versetzt eine Lsg. von phenylpropionsaurem Na mit Kupferchlorid und destilliert aus dem entstehenden Brei den KW-stoff mit Dampf. Aus dem Kupfersalz der Phenylpropionsäure mit Pyridin oder Chinolin entsteht fast nur Phenylacetylenkupfer und Diphenyldiacetylen.

2. *Die Bromierung des Diphenyldiacetylens.* (In Gemeinschaft mit Rud. Müller.) Diphenyldiacetylen addiert in Chlf. u. CS_2 4 Atome Br. Es entsteht ein Gemisch stereoisomerer *Tetrabromide*, $C_6H_5 \cdot CBr : CBr : CBr : CBr \cdot C_6H_5$, aus denen beim Kochen mit Zinkstaub und Aceton der KW-stoff regeneriert wird. Mehr als 4 Atome Br werden nicht addiert (vgl. GLASER, LIEBIGS Ann. 154. 160). Als Zwischenprod. konnte ein Dibromid isoliert werden, für das die Formel $C_6H_5 \cdot CBr : C : C : CBr \cdot C_6H_5$ angenommen wird. Das von HOLLEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3082) beschriebene Tribromid steht in keiner direkten Beziehung mehr zum Diphenyldiacetylen, sondern ist ein Tribromsubstitutionsprod. des α -Phenylnaphtalins. Es gelang jedoch nicht, von dem fertig gebildeten Tetrabromid aus zu dem Naphtalinderivat zu kommen.

3. *Die Addition von Wasserstoff an Diphenyldiacetylen und Tolan.* (Teilweise in Gemeinschaft mit Rud. Müller.) Das Diphenyldiacetylen wird leicht beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub u. A. unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff reduziert. Dabei entsteht ein *KW-stoff*, $C_{16}H_{14}$, der am Sonnenlicht in das bekannte (α -)*Diphenylbutadien* übergeht, also dessen labiles Stereoisomeres darstellt. Es sind also beide Acetylenbindungen angegriffen worden. Als Zwischenprodukt läßt sich ein öliger KW-stoff, $C_{16}H_{12}$, isolieren. Derselbe läßt sich in ein gut kristallisierendes Isomeres überführen, das sich als das bekannte *Diphenylbutenin* (siehe oben) erwies. Der ölige Kohlenwasserstoff ist also ein *Cis-trans-Isomeres* dieser Verbindung. Bei der Reduktion der stabilen Form entsteht das dritte mögliche Stereoisomere des vorher erwähnten *Diphenylbutadiens*, und zwar das labile, da es schon bei ganz kurzer Belichtung in die stabile Form übergeht. Das stabile Isomere liefert zwei raumisomere Tetrabromide, das labile außerdem noch eine dritte Form. Sämtliche Bromide regenerieren mit Zinkstaub und Aceton nur die stabile Form. Beide Butenine addieren HBr zu einem Gemenge von Mono- u. Dibrombromid. An das fertige Monohydrobromid läßt sich kein HBr mehr anlagern, wohl aber Br.

Die Hydrierung mittels A. und Zinkstaub muß, wie nachgewiesen ist, ohne Umlagerung erfolgen. Diese Methode ist daher zu Konfigurationsbestimmungen geeignet, wenn es sich nachweisen läßt, ob sich die H-Atome in *Cis-* oder *Trans-*Stellung addieren. Dieser Nachweis ist nötig, weil die Annahme von WISLICENUS, daßs Addition immer zu maleinoiden Derivaten führen muß, widerlegt ist. Nach der angegebenen Reduktionsmethode entsteht aus Tolan fast nur flüssiges *Isostilben*. Hierfür ließ sich die Addition in *Cis-*Stellung nachweisen. Nach der Methode von BRUNI ließ sich auch die Konfiguration der in dieser Arbeit erwähnten KW-stoffe festlegen. Die gemachten Erfahrungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenstellen: 1. In Δ^1 -Stellung zu zwei Phenylen werden konjugierte Acetylenbindungen von A. u. Zinkstaub bis zu einem System konjugierter Doppelbindungen reduziert. 2. Konjugierte Äthylenbindungen in Δ^1 -Stellung zu einem oder zwei Phenylen sind, wie die stärker ungesättigten Systeme der gleichen Kette von Natriumamalgam in der Kälte zu Δ^2 -Butenen reduzierbar. 3. Die einfache Äthylenbindung in Δ^1 -Stellung zu Phenyl ist gegen Natriumamalgam beständig, wird aber durch Na u.

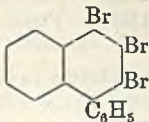
A. mit Ausnahme der Gruppierung: $\begin{matrix} C_6H_5 & & R \\ & \searrow & / \\ & C=C & \\ & / & \searrow \\ H & & R \end{matrix}$ zu gesättigten Benzolhomo-

logen reduziert. 4. Die einfache Äthylenbindung wird von Na und A. nicht angegriffen. 5. Die einfache Acetylenbindung in Δ^1 -Stellung zu Phenyl ist gegen Natriumamalgam beständig, von A. und Zinkstaub zur Äthylenbindung reduzierbar.

Wasserstoff- u. Bromaddition lassen die gegenseitige Beeinflussung konjugierter, ungesättigter Gruppen erkennen, die sich in einer schon von THIELE vermuteten stärkeren Reaktionsfähigkeit äußert, im Gegensatz zu HINRICHSSEN, der konjugierten Systemen eine Mittelstellung zwischen Äthylen- und Benzolderivaten gibt. Noch charakteristischere Resultate ergaben sich aus der Einw. von HBr und HJ. Unter Bedingungen, die eine quantitative Addition an die beiden Butenine veranlassen, bleibt Diacetylen unverändert, und wird Butadien nur wenig angegriffen.

In der allzu starken Stütze auf die quantitativen Affinitätsverhältnisse liegt vielleicht der Grund, weshalb der aus der THIELESchen Theorie sich ergebende Reaktionsverlauf dem Verhalten selbst relativ ähnlicher Körper nicht entspricht. Nur die Kenntnis der quantitativen und qualitativen Beziehungen gibt ein Bild von dem Verhalten einer Verb. Dies Bild kann vorläufig nur das Experiment, keine Theorie geben.

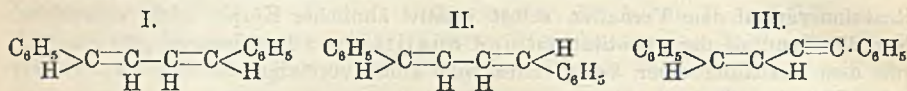
Experimenteller Teil. Darst. des *Phenylacetylen*s s. Einleitung. *Diphenyldiacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$. Phenylacetylenkupfer (20 g) wird mit Ferricyankalium (80 g), KOH (12,5 g) und W. (250 ccm) verrieben oder phenylpropion-saures Cu (30 g) wird mit Pyridin (100 ccm) gelinde erwärmt. Das Rohprod. wird erst aus Eg., dann aus Methylalkohol umkristallisiert. F. 86—87°. — *Diphenylbutenin*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$. Zu 250 ccm Eg. werden nach Verdrängung der Luft aus dem Kolben durch CO_2 20 g feingepulvertes Phenylacetylenkupfer gegeben und unter Schütteln zum Sieden erhitzt u. durch die sd. Fl. Luft gesaugt. Farblose Prismen aus Eg. oder Methylalkohol. F. 96,5—97°. Die Lsg. in Eg. gibt mit H_2SO_4 erst blaue, dann violettrote, dichroitische Färbung. — *Cu-Verb.*, C_6H_5Cu , $CH_3 \cdot COOCu$. Durch Erhitzen von Phenylacetylenkupfer in sd. Eg. unter völligem Luftabschlufs. Orange gelbe Blättchen. — *Tetrabromide des Diphenyldiacetylen*s, $C_6H_5 \cdot CBr : CBr : CBr : CBr \cdot C_6H_5$. Aus Diphenyldiacetylen (4 g) in CS_2 (100 ccm) mit einer Lsg. von Br (2 ccm) in CS_2 (50 ccm) bei -10° . Der CS_2 wird im Vakuum abdestilliert u. der Rückstand mit PAc. gewaschen. F. 120—140°. Das eine Tetrabromid vom F. 172° (HOLLEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3032) läßt sich durch Fraktionieren aus Essigester oder Lg. isolieren. — *Diphenyldiacetylen dibromid*, $C_{16}H_{10}Br_2$ ($= C_6H_5 \cdot CBr : C : C : CBr \cdot C_6H_5$?), entsteht ebenso mit der halben Brommenge. Gelbe, rhombenförmige Kristalle aus Essigester. F. 142°. — *Tribrom- α -phenylnaphtalin*, $C_{16}H_9Br_3$, von nebenstehender Formel entsteht aus 2 g Diphenyldiacetylen in 25 ccm Eg. beim Eingießen in überschüssiges unverdünntes Br (HOLLEMANN, l. c.). Gelbe Körner aus Essigester. F. 151°. Dasselbe liefert durch Reduktion mit A. u. Natriumamalgam *α -Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$, Kp_{17} . 192 bis 195°, u. dieses bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 *o-Benzoylbenzoesäure*. Beim Kochen mit Zinkstaub u. Eg. liefert das Tribromid *Dibrom- α -phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{10}Br_2$. Kristallisiert aus A. F. 111—111,5°.



Cis-cis-Diphenylbutadien (I.). Aus 10 g Diphenyldiacetylen in 200 ccm A. beim Kochen mit 10 g frisch verkupferten Zinkstaub unter Lichtabschlufs. Nadeln oder vierseitige Blättchen aus Methylalkohol. F. 70—70,5°. Lagert sich am Licht in *trans-trans-Diphenylbutadien* vom F. 142—145° um. Bei der Bromierung der cis-cis-Verb. in Chlf. entsteht ein Gemisch von *Tetrabromiden*, $C_{16}H_{14}Br_4$, aus dem zwei Verb. vom F. 255° (Blättchen aus Bzl., wl. in Chlf.) und vom F. 180° unter Zers. (Prismen aus Essigester, ll. in Chlf.) isoliert werden konnten. — *Cis-trans-Diphenylbutadien* (II.) entsteht aus *trans-Diphenylbutenin* (vom F. 97°) in A. beim

Kochen mit verkupfertem Zinkstaub unter Lichtabschluss. Blättchen aus Eg. F. 150—151°. — *Tetrabromide*, $C_{16}H_{13}Br_4 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Aus trans-Diphenylbutenin in Chlf. beim Bromzusatz. Weiße Blättchen aus Essigäther. F. unter Zers. ca. 197°. Daneben entsteht ein zweites in Essigäther II. Tetrabromid. Kristalle aus Bzn., zers. sich bei 157—158°. — *Diphenylbutadiëndibromid*, $C_{16}H_{14}Br_2$. Aus trans-Diphenylbutenin in einer HBr-Atmosphäre. Nadelchen aus Bzl. + PAe. F. 142° unter Zers. Daneben entsteht *Bromdiphenylbutadiën*, $C_{16}H_{13}Br$. Beim Verdunsten der Bzl.-PAe.-Mutterlauge. Nadelchen aus A. F. 113,5 bis 114°; II. in Bzl. Es entsteht besser in Eg.-Lsg. Es addiert in Chlf. 2 Atome Br zu *Bromdiphenylbutadiëndibromid*, $C_{16}H_{13}Br_3$, Nadeln aus Bzl. + Lg. F. ca. 145—147°.

Cis-Diphenylbutenin (III). Aus Diphenyldiacetylen in A. beim Kochen mit



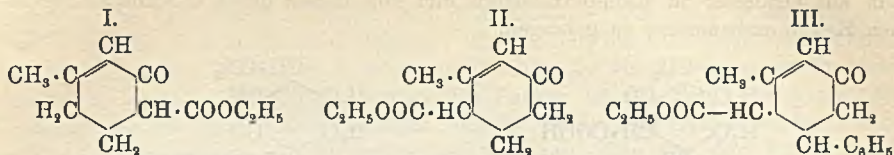
verkupfertem Zinkstaub unter Lichtabschluss. Gelbliches Öl. Kp_{12} . 187,5—188°. F. ca. 0°. Wandelt sich am Licht in die trans-Verb. um. Addiert 4 Atome Brom. Aus dem Gemisch der *Tetrabromide* liefsen sich Nadeln vom F. 205° unter Zers., Blättchen aus Methylalkohol vom F. 135—136° und Prismen aus Lg. vom F. 160° unter Zers. isolieren. Die beiden hochschmelzenden sind wahrscheinlich identisch mit den betreffenden Derivaten des trans-Isomeren (s. oben). Mit HBr entstehen dieselben Derivate wie aus dem trans-Isomeren.

Δ^2 -*Diphenylbuten*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wurde nach der Vorschrift von FREUND u. IMMERWAHR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2857) dargestellt. Nadeln aus Methylalkohol. F. 45—45,5°. Das Dibromid lieferte beim Erhitzen mit Chinolin Diphenylbutadiën. Bei der Oxydation des Diphenylbutens mit Permanganat bei 0° entsteht *1,4-Diphenyl-2,3-dioxybutan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Bzl. F. 125°. Dasselbe Diphenylbuten entsteht auch aus Diphenyldiacetylen in A. mit Natriumamalgam, sowie ebenso aus trans-Diphenylbutenin, trans-trans-Diphenylbutadiën u. cis-cis-Diphenylbutadiën. — Δ^2 -*Phenylbuten*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, entsteht analog aus Phenylbutadiën, während *Styrol* bei gleicher Behandlung nicht reduziert wird. Reduziert man *Phenylacetylen* mit A. und Zinkstaub, so entsteht Styrol u. Diphenylbutadiën, aus *Diphenyldiacetylen* mit Eg. u. Zinkstaub Gemische aller Hydrierungsstufen. *Tolan* wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Mit A. u. Zinkstaub entsteht *Isostilben*. Letzteres liefs bei der Oxydation nur *Benzoin* isolieren. Das feste *Stilben* liefert *Ischydrobenzoin*. (LIEBIGS Ann. 342. 190—265. 25/10. [9/5.] Strafsburg. i. E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Rudolf Wischin, *Die cyklischen Polymethylene des Erdöls*. Fortschritte in der Erforschung der Chemie der cyklischen Polymethylene (Naphtene) im Jahre 1904. Die synthetische Darst. von Derivaten wurde auferordentlich gefördert durch die GRIGNARDSche Rk. (Chem.-Ztg. 29. 1126—27. 25/10. Bukarest.) BLOCH.

Paul Rabe, *Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen*. Dritte Abhandlung. P. Rabe u. D. Spence, *Über einen vermeintlichen Fall von Desmotropie*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 313. 129; 332. 22; C. 1900. II. 1232; 1904. I. 1565.) Zu den in der Literatur beschriebenen desmotrop-isomeren Substanzen gehört der *Methylcyklohexanoncarbonsäureester* (I.) von HAGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 876) und CALLENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 639) der durch Natronlauge in in einen „aciden“ u. einen „neutralen“ Ester zerlegbar sein soll. Nach den Unterss. von RABE und RAHM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 969; C. 1905. I. 1014) besitzt

diese Verb. nicht die angegebene Struktur (I.), sondern ist *3-Methylcyklohexen-2-on-1-carbonsäureester-4* (II.). Eine Tautomerie am Carbonyl kommt hier nicht in Be-

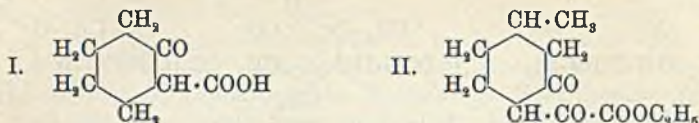


tracht, da man bisher keine dihydrierten Phenole kennt, möglicherweise aber eine solche am Carboxäthyl. Gegen eine Tautomerie spricht aber die Angabe, daß die beiden Tautomeren ohne jede Änderung ihrer Eigenschaften bei derselben Temperatur dest. sollen. Zur Aufklärung untersuchen die Vff. den gut kristallisierenden, bisher unbekanntem *Phenylmethylcyklohexanoncarbonsäureester* (III.), sowie den *Dimethylcyklohexanoncarbonsäureester*, der ebenfalls in zwei desmotropen Formen vorkommen soll (KNOEVENAGEL, LIEBIGs Ann. 281. 116; 288. 326. 334. 343; 297. 144). Sie finden durch chemische, sowie physikalische Methoden, daß die Angaben über die vermeintliche Desmotropie auf einem Irrtum beruhen, obwohl sich die Ester in Fraktionen zerlegen lassen, die graduelle Unterschiede im chemischen u. physikalischen Verhalten zeigen. Die Ursachen dieser Erscheinung sollen erst später besprochen werden.

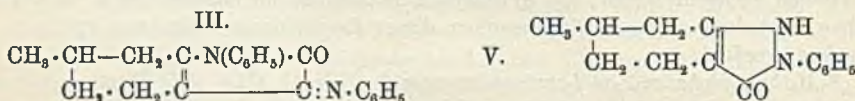
3-Methylcyklohexen-2-on-1-carbonsäureester-4, $C_{10}H_{14}O_3$ (II.). Die Darst. geschah aus Methylenjodid und Acetessigester (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 879) oder aus Methylcyklohexanolondicarbonsäureester (RABE, RAHM, l. c.). $K_{p_{19-21}}$. 157—159°; D^{20} . 1,0775—1,0783; Molekularrefraktion M_{Na} 48,96—49,02. Läßt sich durch Schütteln mit 10%ig. Natronlauge unter Kühlung in einen „neutralen“ Ester ($K_{p_{24}}$. 160—163°; D^{20} . 1,0701; M_{Na} 49,32) und einen „sauren“ Ester ($K_{p_{24}}$. 163°; D^{20} . 1,0856; M_{Na} 48,27) trennen, löst sich aber in stärkerer Lauge vollständig. Alle beide gaben Eisenchloridrk. Das Verhalten des Gemisches, des sauren u. des neutralen Esters, gegen Alkali zeigt keine durchgreifenden Unterschiede. — *3,5-Dimethylcyklohexen-2-on-1-carbonsäureester-4* (KNOEVENAGEL, l. c.). $K_{p_{13}}$. 153—154°; D^{20} . 1,0493; Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4773$. Bezüglich der Tautomerie verhält er sich ganz analog dem vorher beschriebenen Ester. Liefert bei der Behandlung mit Brom u. HBr-Abspaltung, wie schon NOYES (Amer. Chem. J. 20. 794) fand, *2,6-Dimethyl-p-oxybenzoesäureäthylester*, und daneben eine in Ä. wl. Verb., die NOYES für Dimethoxybenzoesäure, $C_9H_{10}O_3$, hielt, die aber in Wirklichkeit die Zus. $(C_9H_9O_2)_n$ hat (F. 253—254°). Der Ester ist entgegen der Angabe von NOYES durch alkoh. KOH leicht verseifbar u. liefert die richtige *2,6-Dimethyl-p-oxybenzoesäure*, $C_9H_{10}O_3$. Sechsstellige Täfelchen aus W. F. 185° unter Zers.; ll. in A., wl. in Bzl. u. Chlf. — *5-Phenyl-3-methylcyklohexen-2-on-1-carbonsäureester-4*, $C_{16}H_{18}O_3$ (III.). Aus Phenylmethylcyklohexanolondicarbonsäureester beim Erhitzen mit W. oder alkoh. Natriumäthylat. Vierseitige Tafeln aus Lg. F. 55°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in 10%ig. Natronlauge. Die alkoh. Lsg. gibt erst nach längerem Kochen Eisenchloridrk. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{21}O_3N_3$. Nadelchen aus verd. A.; F. 158—161°. Neben dem Ester entsteht ein noch nicht aufgeklärtes, öliges Prod. (LIEBIGs Ann. 342. 328—55. 25/10. [8/8.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Kötz u. L. Hesse, *Synthesen mit Carbonestern cyclischer Ketone*. Erste Abhandlung. *Synthese des Menthons aus Methylhexanon*. Da es sich voraussehen liefs, daß hydroaromatische β -Ketocarbonsäuren, wie die Hexanon-o-carbonsäure (I.) für synthetische Verss. von besonderem Wert sein würden, versuchten die Vff., derartige SS. bequem zugänglich zu machen. Dies gelang weder durch

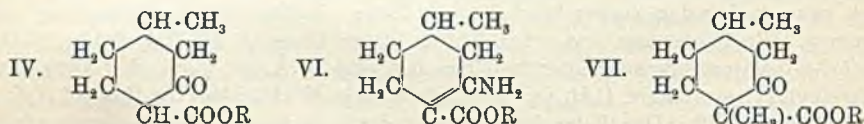
die intramolekulare Acetessigesterbildung aus Estern zweibasischer SS., noch aus den cyclischen Ketonen mit Kohlensäureester. Dagegen gelang es, von den Ketonen aus mit Oxalester zu Keto-o-oxalestern und von diesen durch CO-Abspaltung zu den Keto-o-carbonestern zu gelangen.



Methyl-1-hexanon-3-oxalsäure-4-ester (II.). In einer Lsg. von 22,5 g Methylhexanon und 30 g Oxalester in 700 ccm Lg. werden 4,6 g feiner Na-Draht eingetragen. Nach 24 Stdn. wird mit Eisw. versetzt und die wss. Lsg. angesäuert und ausgeäthert. Zur Reinigung wird das Cu-Salz umkristall. und in äth. Lsg. mit k. H_2SO_4 zers. Farblose Fl. $K_{P_{13}}$. 163°; D^{15} . 1,0903. Wird leicht verseift. — Cu-Salz, $C_{22}H_{30}O_8Cu$. Kristalldrusen aus Ä.; F. 153°. — *Semicarbazon*. F. über 245°. *Methyl-1-hexanon-3-oxalsäure*, $C_9H_{12}O_4$. Aus dem rohen Ester mit 10%ig. Natronlauge bei 36°. Kristalle aus Methylalkohol. F. 132° unter Zers.; wl. in W. und Lg., zll. in Ä. u. Bzl. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_4N_3$. F. über 245°. Erwärmt man



den Ester mit Anilin, so entsteht eine *Pyrrolidonverb.*, $C_{21}H_{22}ON_2$ (III.). Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 162,5°. Sehr beständig gegen Alkalien oder Säuren. — *Methyl-1-hexanon-3-carbonester-4*, $C_{10}H_{16}O_3$ (IV.). Durch Erhitzen des am Anfang beschriebenen Oxalesters im Vakuum auf 150—220°. Farbloses Öl. $K_{P_{13}}$. 123,5°; $K_{P_{100}}$. 165°. — Cu-Salz. Olivgrünes Pulver. F. 155°. Mit Phenylhydrazin liefert dieser Ester eine *Pyrazolonverb.*, $C_{14}H_{16}ON_2$ (V.). Elfenbeinfarbige Kristalle aus Methylalkohol. F. 243—245°. Mit Ammoniak liefert der Ester in der Kälte *Tetramethylanthranilsäureester*, $C_{10}H_{17}O_2N$ (VI.). Kristalle aus Methylalkohol. F. 67°; ll. in SS. — *Methyl-1-hexanon-3-methyl-4-carbonester-4*, $C_{11}H_{18}O_3$ (VII.). Aus



dem vorher beschriebenen Ester durch Alkylierung mit Natriumäthylat und CH_3J . $K_{P_{12}}$. 120—122°; D^{19} . 1,0189. — *Methyl-1-hexanon-3-isopropyl-4-carbonester*, $C_{13}H_{22}O_3$ (Analog VII.). Entsteht analog mit Isopropyljodid. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 nicht verseift. $K_{P_{10}}$. 135—137°; D^{14} . 1,009. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}O_3N_5$. F. 144—145°. Erleitet beim Kochen mit alkoh. KOH Verseifung und CO_2 -Abspaltung unter B. von *Menthon*. K_p . 206—208°. *Semicarbazon*. F. 184—185°. Das erhaltene Menthon ist schwach rechtsdrehend. (LIEBIGS Ann. 342. 306—28. 25/10. [3/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

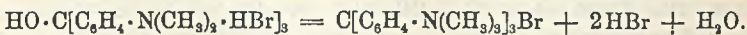
H. Haensel, *Über ätherische Öle*. Der Bericht enthält außer den üblichen Mitteilungen über die geschäftliche Lage der äth. Öle eine Angabe über ein neues *ätherisches Cardamomöl* aus den Früchten von *Amomum Koronarina di Pereira*, welche bei der Dest. 1,72% eines fein riechenden Öls, D^{15} . 0,903, $\alpha_D = -6,82^\circ$; VZ. 50 und nach der Acetylierung 107; l. in gleichen Teilen 80%igen und 17 Tln. 70%igen A.; gaben. (Geschäftsbericht Mai—Sept. 1905.) HESSE.

A. Tschirch und A. B. Stevens, *Über den Japanlack (Ki-urushi)*. Vff. berichten zunächst über die Gewinnung des Japanlackes u. über die Resultate früherer Arbeiten von ISHIMATSU, YOSHIDA und BERTRAND. — Der Lack ist hellgraugelblich u. hat die Konsistenz eines Balsams. Er dunkelt, der Luft ausgesetzt, schnell. An der Oberfläche bildet sich bald eine undurchlässige Haut, die weitere Veränderungen verhindert. Das Dunkelwerden des Lackes ist die Folge der Einw. der Lakkase auf die Primärharze in Ggw. von W. und Luft. Auch andere Mittel, z. B. Alkalien, können ein Dunkelwerden bewirken. Das von den Vff. benutzte Prod. enthielt 21,20 % W., war zu 72,40 % l. in A., zu 4,05 % l. in W. u. hinterließ 2,35 % unl. Rückstand. Die Unters. ergab, daß der von YOSHIDA untersuchte und analysierte Körper, die *Urishinsäure* oder *Lacksäure*, d. h. der in A. l. Anteil des Lackes, ein Gemisch ist, daß sich durch PAe., Holzgeist, Ä., Bleiacetat, Bleiessig und Alkalien in mehrere Anteile trennen läßt. Keiner der Anteile aber war kristallinisch zu erhalten, und alle zeigten das Bestreben, sich zu verändern, und in Lösungsmitteln, in denen sie früher l. waren, unl. zu werden. Besonders Alkalien veränderten die Substanzen rasch. Der unoxydierte Teil des Harzanteiles wird von den Vff. mit *Urushin*, der oxydierte als *Oxyurushin* bezeichnet, da die Fällbarkeit durch Metallsalze kein ausreichender Grund ist, die Körper als SS. anzusprechen. Legt man die Analysen der in A. l. Körper zu Grunde, die nicht mit Alkalien in Berührung gekommen waren, so gelangt man zu einer — vorläufigen — Formel $C_{102}H_{133}O_{19}N_2$; jedenfalls sind das Urushin und Oxyurushin die ersten, den Vff. bekannt gewordenen Harzkörper, welche N enthalten. Die wertvollen Eigenschaften des Japanlackes, namentlich seine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen nahezu alle Agenzien, finden ihre Erklärung in der Eigenart des Oxyurushins. Der Lack enthält außerdem Essigsäure.

Der in PAe. l. Anteil des Lackharzes enthält eine giftige Substanz, die wahrscheinlich mit derjenigen des *Rhus toxicodendron* identisch oder doch nahe verwandt ist und *Verniciferol* genannt werden könnte. Eine Reindarst. dieses öligen Körpers gelang nicht; er ist mit dem Lackharz so innig verbunden, daß er durch Bleiacetat nicht davon zu trennen ist. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß das Gift nicht flüchtig ist, durch Erwärmen nicht unwirksam wird und nur lokal wirkt, daher rasch und gründlich von den Stellen entfernt werden muß, wohin es gelangt.

Bezüglich des Gummis (*Lackgummis*) und der *Lakkase* sei auf das Ref. S. 408 verwiesen. Vff. bringen eine eingehende Übersicht über das einschlägige Gebiet und machen den Vorschlag, die mit gummiartigen Stoffen vergesellschafteten Oxydasen vorläufig *Gummasen* zu nennen. Die Lakkase wäre also eine *Lackgummase*. (Arch. der Pharm. 243. 504—53. 6/11. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

J. Sand, *Salze der Kristallviolettgruppe*. Das nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 753; C. 1900. I. 908) aus Kristallviolettcarbinol und HBr-Gas entstehende *Carbinoltrisal*, $HO \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]_3$, zersetzt sich in Lsg. mit melsbarerer Geschwindigkeit in das Monofarbsalz und HBr nach der Gleichung:



Mischungen aus Kristallviolettllsgg. mit HCl zeigen bei sorgfältig konstant gehaltener Temperatur einen beträchtlichen, zeitlichen Leitfähigkeitsrückgang von einem Anfangswert bis zu einem bestimmten Minimalwert, es stellt sich hier langsam ein Gleichgewicht zwischen Farbmonosalz, Salzsäure und einem dritten Elektrolyten, den Vf. „*Trisalz* β “ nennt, zum Unterschied von dem durch HANTZSCH (l. c.) aus Kristallviolettcarbinol und HBr in Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten *Trisalz*, $C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3Br \cdot (HBr)_2$, von dem Vf. „*Trisalz* α “ genannt, mit

dem es auch, abgesehen vom Anion, nicht identisch ist. Seine Zusammensetzung ausser der Hydratation ist durch die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Farbmonosalz}][\text{HCl}]^2}{[\text{Farbtrisal} \beta]} = 1,12 \cdot 10^{-3},$$

aus den Leitfähigkeitsendwerten von 7 Verss. bewiesen, $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Br}_3$, seine Konstitution vorläufig noch unbekannt. Das „Trisal α “ lagert sich beim Lösen in W. wie Leitfähigkeitsmessungen zeigten, so gut wie augenblicklich in das Farbsalz um, und der Wert der zahlenmäfsig gar nicht zu bestimmenden Zerfallskonstanten k liegt jedenfalls sehr hoch, dagegen ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion Trisal $\beta \rightarrow$ Farbmonosalz + 2HCl $k_2 = 5,8 \cdot 10^{-3}$, also sicher sehr verschieden von k .

Dafs das Trisal β auch nicht mit dem Carbinoltrisal von HANTZSCH identisch sein konnte, ergab die für die Rk. Farbmonosalz + 2HCl + H₂O \rightleftharpoons Carbinoltrisal nach Messungen von HANTZSCH auf umständlichem Wege berechnete Zerfallskonstante des Carbinoltrisalz $k_3 = 2 \cdot 10^{-2}$, die also 3 mal gröfser als k_2 des Trisalzes β ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3642—54. 11/11. [1/10.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) LEIMBACH.

Marston Taylor Bogert u. Ralph Garrigue Wright, *Einige Versuche über die Nitroderivate des Fluoresceins*. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. haben eine Unters. der Nitro- u. Aminoderivate des Fluoresceins vorgenommen, um zu ermitteln, welchen Einflufs sowohl die Anzahl dieser Gruppen, als auch ihre Stellung im Molekül auf die Fluoreszenz des Fluoresceins ausübt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs im Phtalsäurekern vorhandene Gruppen die Fluoreszenz in anderer Weise beeinflussen, als ähnliche Gruppen im Resorcinkern. (Vgl. dazu die von R. MEYER, Z. f. physik. Ch. 24. 468; C. 97. 931 u. von HEWITT, Z. f. physik. 34. 1; C. 1900. II. 308 über die Ursachen der Fluoreszenz aufgestellten Theorien.) In der vorliegenden Abhandlung werden einige Nitrofluoresceine u. deren Verhalten bei der Reduktion beschrieben. Aus 3- u. aus 4-Nitrophthalsäure und Resorcin wurden die entsprechenden Mononitrofluoresceine dargestellt. Beide lösen sich in Alkali mit gelbroter Farbe und schwacher, aber deutlicher grüner Fluoreszenz. Bei Verss. zur Darst. des sogen. „Tetranitrofluoresceins“ erhielten Vff. ein Prod., das sich, wie BEYER (LIEBIGS Ann. 183. 29) angibt, aus Aceton als weifse, deutlich gelbgrün fluoreszierende Verb. ausscheidet, aber nach den Analysenergebnissen wahrscheinlich ein Pentanitroderivat ist. Dies mufs jedoch noch durch weitere Verss. sichergestellt werden. Die Reduktion der Nitrofluoresceine bot in einigen Fällen erhebliche Schwierigkeiten. Das aus 4-Nitrofluorescein erhaltene Aminofluorescein löst sich in Alkalien mit grüner Fluoreszenz. Beim 3-Nitro- und Pentanitrofluorescein konnten keine Reaktionsprodd. isoliert werden. Diaminofluorescein scheint ein guter Indikator zu sein. Es gibt mit Alkalien hellpurpurrote, mit SS. strobgelbe Färbung. Die Lsgg. desselben fluoreszieren.

Experimentelles. *Mononitrofluorescein aus 3-Nitrophthalsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$. B. Gleiche Gewichtsmengen 3-Nitrophthalsäure und Resorcin werden im Ölbad auf 195° erhitzt, bis die M. fest wird. Dunkelbraunrote Kristalle (aus A.), F. 215° (vgl. REVERDIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 334). Analog wurde das *Mononitrofluorescein aus 4-Nitrophthalsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$, erhalten. Gelbbraunes Kristallpulver, sintert und schwärzt sich oberhalb 300° (vgl. KALLE & Co., DRP. 139428). — *Dinitrofluorescein* (vgl. HEWITT u. PERKIN, J. Chem. Soc. London 77. 1324; C. 1900. II. 1241), rote Kristalle (aus A. + CS₂), F. 152—153°. Bei Einw. von NH₃-Gas auf eine alkoh. Lsg. entsteht ein NH₄-Salz, rote Kristalle mit grünem Metallglanz, F. 243—244°. — *Pentanitrofluorescein* (vgl. Tetranitrofluorescein, BAEYER, LIEBIGS Ann. 183. 29), $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_{16}\text{N}_5$ (?). Wird auf Zusatz von W. oder an feuchter Luft hellrot. Mehrstündiges Erhitzen auf 110° verändert diese Färbung nicht. Beim

Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird ein *Tetraacetylderivat*, $C_{28}H_{17}O_{20}N_5$ (?), gebildet. Weißes Kristallpulver, das, wie das Pentanitrofluorescein selbst, sehr explosiv ist. — *4-Amino fluorescein* (nicht analysiert), gelbes Pulver, F. 281° (scharf). — *Diamino fluorescein*. B. durch Reduktion der Dinitroverb. mit $SnCl_4$ und HCl in Eg. Graublau Platten mit starkem, bronzegrünem Glanz (aus A.), F. $198-199^\circ$, wl. in Ä., Eg. Die Lsgg. besitzen starke, grüne Fluoreszenz, die hellpurpurroten, alkal. Lsgg. fluoreszieren violett. Bei der Reduktion der Dinitroverb. mit $SnCl_4$ und HCl in alkoh. Lsg. wurde eine in hellgelben Kristallen kristallisierende Verb., F. 249° , erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1310—16. Okt. [Juni.] Columbia Univ., HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

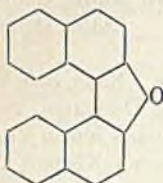
Paul Levy, *Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums*. Nach den Molekulargewichts-, Titrationsbest. und den vom Vf. dargestellten Derivaten kommt der bei der trockenen Dest. des amerikanischen Kolophoniums nach einem Vorlauf (W., niederen Fettsäuren, Pinen, Dipenten und einem indifferenten Körper) übergehenden *Abietensäure* die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ von TROMMSDORF (LIEBIGS Ann. **13**. 169; vgl. auch FAHRION, Z. f. angew. Ch. **14**. 1197; **17**. 239; C. **1902**. I. 120; **1904**. I. 1011), nicht die Formel $C_{30}H_{48}O_2$ von MACH zu (Monatshefte f. Chemie **14**. 186; **15**. 627; C. **93**. II. 205; **95**. I. 431). Demgemäß sind auch die Konstitutionsformeln von TSCHIRCH und STUDER (Arch. der Pharm. **241**. 495 u. 588; C. **1903**. II. 1178. 1179), von EASTERFIELD und BAGLEY (J. Chem. Soc. London **85**. 1238; C. **1904**. II. 107. 1308) und von ENDEMANN (S. 251), welche auf der MACHSchen Formel basieren, nicht richtig. — Versetzt man das glasartige Destillat des Kolophoniums (Kp_{13} . $255-258^\circ$, $Kp_{9,5}$. $248-250^\circ$) mit CH_3OH , so entstehen rasch Kristalle der *Abietensäure*, F. 182° , aus CH_3OH ; ll. in Ä. und Bzl., l. in Aceton, A. und CH_3OH , wl. in Pae., unl. in W.; schwache, einbasische S. Die Salze sind zumeist in Ä. (außer dem Na-Salz) und in Terpentinöl l. — K-Salz bildet beim Verdunsten der Lsg. in CH_3OH eine halb feste, schmierseifenähnliche M. — $C_{30}H_{50}O_2Na$, aus der alkoh. Lsg. der S. und der berechneten Menge Na-Methylat oder Äthylat; weiße Nadeln, l. in A. und W.; mit viel W. tritt hydrolytische Spaltung ein; die wss. Lsg. wird durch CO_2 zers.; swl. in Ä. — $C_{40}H_{68}O_4Ca$; l. in Ä. und Terpentinöl, fällt aus der ätherischen Lsg. nach kurzer Zeit wieder aus. — $C_{30}H_{50}O_2Ag$, aus der äth. Lsg. des Salzes durch A. gefällt; weißes, amorphes Pulver, wird, fest oder in äth. Lsg., am Licht schnell reduziert unter B. von Silberspiegeln. — *Methyl ester*, $C_{21}H_{39}O_2$, aus dem Na- oder Ag-Salz und CH_3J ; dicke, farb- und geruchlose Fl., Kp_{13} . $220-221^\circ$. — *Äthylester*, $C_{22}H_{40}O_2$, farb- und geruchlose, dicke Fl., $Kp_{17,5}$. $236-238^\circ$. — Aus der S. und PCl_5 entsteht das *Chlorid*, das sich bei der Dest. im Vakuum zersetzt und durch Abspaltung von CO und HCl in einen KW-stoff übergeht, der identisch scheint mit dem oben erwähnten indifferenten Destillationsprod. des Kolophoniums. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1739—41. 3/11. [21/8.] Aachen. Organ. Lab. der techn. Hochschule.)

BLOCH.

L. Rosenthaler, *Über das Saponin der weißen Seifenwurzel*. Durch die Widersprüche in den Ergebnissen der von anderer Seite ausgeführten Unterss. veranlaßt, hat Vf. das Studium des Gypsophylasaponins wieder aufgenommen. Als Ausgangsmaterial diente das von E. MERCK in den Handel gebrachte, aus levantischer Seifenwurzel hergestellte Saponin, das nach dem Barytverf. weiter gereinigt wurde. Auf Grund seiner Elementaranalysen, Molekulargewichtsbest. und Spaltungsverss. kommt Vf. zu folgendem Resultat. 1. Die Zus. des *Gypsophylasaponins* entspricht nicht den geltenden Angaben. Wahrscheinlich ist das Saponin ein Gemenge zweier Homologen, $C_{18}H_{32}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$. — 2. Die ROCHLEDERSche Spaltungsformel ist unrichtig. Bei der Spaltung entstehen zu ungefähr gleichen Teilen *Sapogenin*,

eine *Arabinose* und noch ein anderer Zucker. (Arch. der Pharm. 243. 496—504. 6/11. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Oskar Eckstein, *Über Dinaphtylenoxyde*. Die Literaturangaben über die Existenz eines Isonaphtylenoxyds (aus β -Dinaphtol und ZnCl_2) neben dem β -Dinaphtylenoxyd (aus β -Naphtol und PbO) sind unzutreffend, da eine genaue Vergleichung der Eigenschaften beider Stoffe und ihrer Pikrinsäureverb. vollkommene Übereinstimmung ergab. Auch die Divergenzen in den Angaben der FF. der



letzteren konnten aufgeklärt und die Konstitution des gewöhnlichen β -Dinaphtylenoxyds auf die des β -Dinaphtols zurückgeführt werden, indem letzteres als 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphtyl, ersteres wie nebenstehend aufzufassen ist.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des β -Dinaphtylenoxyds wurde β -Naphtol mit PbO trocken destilliert, die übergegangene gelbliche Masse mit NaOH ausgekocht, der Rückstand aus A. umkristallisiert und über die Verb. mit 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure gereinigt. F. 158,5°. Die Pikrinsäureverb. wurden durch Vermischen der Bzl.-Lsgg. der Komponenten dargestellt: *Monopikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, dunkelrote Kristalle, F. 163—163,5°, zers. sich an der Luft, rascher beim Lösen in A. oder W. — *Dipikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, ziegelrotes Kristallpulver, F. 168,5° (aus wasserfreiem Benzol).

Die Darst. von β -Dinaphtol aus β -Naphtol durch Oxydation der alkal. Lsg. mit FeCl_3 gab die reichlichsten Ausbeuten, das folgende Verf. das reinste Prod.: Zu einer sd. 1%ig. wss. Lsg. von β -Naphtol werden 15 g Cu -Acetat, dann 5 g NH_3 -Lsg. und nach 1½ stünd. Erhitzen überschüssige NaOH gegeben. Nach dem Abfiltrieren des CuO wird das β -Dinaphtol mit HCl gefällt und mit sd. W. gewaschen. F. 117°. Die Überführung in *Dinaphtylenoxyd* geschah zweckmäßig mittels PCl_3 oder POCl_3 an Stelle des ZnCl_2 . Doch wurde bei der Dest. mit PCl_3 nur eine Ausbeute von 30% erzielt, während beim vorsichtigen Erwärmen mit POCl_3 in quantitativer Ausbeute ein gelbes Sublimat entstand, aus welchem nach dem Reinigen über die Pikrinsäureverb. farbloses Dinaphtylenoxyd, F. 158,4°, gewonnen wurde. — *Monopikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, dunkelrote Kristalle, F. 163°. — *Dipikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, ziegelrotes Kristallpulver, F. 167,5°.

Die FF. der beiden Dinaphtylenoxyde und ihrer Pikrinsäureverb. weichen also kaum voneinander ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3660—63. 11/11. [8/10.] Chicago u. Genf. Org.-chem. Lab. d. Univ.) HAHN.

St. Opolski, *Über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologe*. II. Teil. (Forts. von Anz. Akad. Wiss. Krakau 1904. 727; C. 1905. I. 1255.) Wie α -Methyl- und α -Äthylthiophen liefert auch α -Butylthiophen (also alle untersuchten α -Alkylthiophene) beim Chlorieren und Bromieren im direkten Sonnenlicht wie auch bei höherer Temperatur fast ausschließlich Kernsubstitutionsprod., und zwar α -substituierte, nur spurweise Seitenkettenschloride und -bromide, bei β -Methylthiophen dagegen findet, besonders in der Wärme, überwiegend Substitution in der Seitenkette statt. — Der Charakter der Thiophenverb. ist ein „hyperaromatischer“, die chemische Energie gegenüber den Halogenen ist daher bei den α -Homologen fast ausschließlich auf den Kern konzentriert, während bei den β -Homologen die Seitenkette vom S-Atome weiter entfernt ist, und das „hyperaromatische“ Übergewicht des Kernes nicht so in Erscheinung tritt. — Bei Darst. der Thiophenhomologen nach der *Fittigschen Reaktion*, besonders bei größerem Überschuss von Na und stärkerem Erhitzen, blieb in den Retorten eine braune M. von explosiven Eigenschaften, die mit W. *Acetylen* und H ent-

wickelte und wahrscheinlich ein *Natriumcarbid* darstellte, dessen B. sich auch bei Verss. mit Brombenzol u. C_6H_5Br durch spurweise Isolierung von Acetylen nachweisen liefs. — Die berechneten *Molekularrefractionen* der dargestellten Thiophenverb., besonders von β -Methylthiophen, weichen von den theoretischen ziemlich stark ab. Die Ursache liegt wohl an den Bindungsverhältnissen des S im Kerne, und die auf 7,65 berechnete Zahl mufs wohl für Thiophenverb. herabgemindert werden.

Experimenteller Teil. *Thioxen*, aus α -Brom- α -methylthiophen und CH_3J mit Na, Kp_{730} . 134° (korr.), D^{13}_4 . 0,99165, $n_D = 1,5157$, Mol.-Refr. 34,14 (theoretisch 34,478), oxydiert sich mit k. alkal. $KMnO_4$ zu α,α -Thiophendicarbonsäure (ist bei 300° noch nicht geschmolzen), mit 2 Mol. NaOH und $KMnO_4$ zu Oxalsäure und Essigsäure. — *Methylester* der Dicarbonsäure, F. $146-147^\circ$; *Äthylester*, F. 50° . — Aus α -Äthylthiophen (fl.) und Cl im Sonnenlicht oder bei Siedetemperatur entsteht α,α -Chloräthylthiophen, C_6H_7SCl , farblose, mild riechende Fl., Kp_{737} . $175,5^\circ$ (korr.), Kp_{37} . $85-88^\circ$, färbt sich am Licht gelblich, D^{12}_3 . 1,1629, $n_D = 1,5330$, Mol.-Refr. 39,11 (theoretisch 39,42); gibt Indophenin- und LAUBENHEIMERSche Rk. schwer und undeutlich. — α -Butylthiophen, Kp_{740} . 182° (korr.). — α,α -Chlorbutylthiophen, $C_8H_{11}ClS$, farblose, mild riechende Fl., Kp_{88} . $117-118^\circ$ (korr.), wird im Licht gelb, D^{17}_4 . 1,0842, $n_D = 1,5162$, Mol.-Refr. 48,66 (theoretisch 48,63); gibt die Farbenrk. mit Isatin und Phenanthrenchinon schwer und undeutlich. — α,α -Brombutylthiophen, $C_8H_{11}BrS$, farblose, mild riechende, im Licht gelb werdende Fl., Kp_{49} . $138,5^\circ$ (korr.), D^{20}_5 . 1,3369, $n_D = 1,5398$, Mol.-Refr. 51,40 (theoretisch 51,56); gibt die Farbenrk. mit Isatin und Phenanthrenchinon schwach und undeutlich.

β -Methylthiophen, Kp_{738} . 114° (korr.), D^{15}_3 . 1,0247, $n_D = 1,5218$, Mol.-Refr. 29,19 (theoretisch 29,87). — *Chlor- β -methylthiophen*, C_6H_5ClS , farblose, kernchlorierten Benzolen ähnlich riechende Fl., Kp_{783} . 154° (korr.), D^{19}_4 . 1,2197, $n_D = 1,5394$, Mol.-Refr. 34,06 (theoretisch 34,82); gibt mit Isatin und H_2SO_4 grüne Färbung, mit Phenanthrenchinon und H_2SO_4 in Eg.-Lsg. glänzend smaragdgrüne Rk. — *Brom- β -methylthiophen*, C_6H_5BrS , farblose, Benzolbromid ähnlich riechende, im Licht gelb werdende Fl., Kp_{730} . 175° (korr.), D^{17}_5 . 1,5844, $n_D = 1,5731$, Mol.-Refr. 36,83 (theoretisch 37,26); gibt mit Isatin grüne Indopheninfärbung, die nach einiger Zeit in eine blaue übergeht; gibt grüne LAUBENHEIMERSche Färbung. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 548-57. Juli. [10/7*.] Lemberg. Chem. Univ.-Lab. von Prof. RADZISZEWSKI.)

BLOCH.

Giacomo Ciamician, *Über die modernen Theorien der Doppelbindungen und über die Konstitutionsformel des Pyrrols*. Vf. hat bereits 1893 (vgl. Vf. u. ZANETTI, Gaz. chim. ital. 23. II. 420 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1711; C. 93. II. 425) darauf hingewiesen, dafs im Pyrrol der N ebenfalls dreiwertig ist, u. seine beiden anderen Valenzen sich in einem latenten Zustande befinden. An Hand der THIELESchen Theorie deutet Vf. nun die Konstitution von Thiophen, Pyrrol und Furan

in der Weise, dafs die Partialvalenzen des Komplexes $-CH:CH-CH:CH-$ durch die latenten Valenzen des Schwefels, des Stickstoffs und des Sauerstoffs mehr oder weniger neutralisiert werden, in dem Sinne, dafs der S die grösste, der O die geringste Wirkung hat. Vf. weist noch auf die Unterss. von MARCKWALD (LIEBIGS Ann. 274. 331; 279. 1; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 114. 1501; C. 95. I. 604; II. 444) hin, der das Pyrrol dem Diphenyl an die Seite stellt. Eine Entscheidung über die Konstitution des Pyrrols (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4200; C. 1905. I. 98) läfst sich heute, wo selbst der Begriff Valenz noch nicht festgelegt ist, natürlich nicht fällen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 384-93. 2/11. 1905. [Dezember 1904.] Bologna.)

ROTH-Breslau.

H. Beckurts, *Über die Einwirkung von Brom auf Strychnin*. (Vgl. Arch. der Pharm. 228. 313; C. 90. II. 60.) Auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer w. Lsg. von 10 g Strychninhydrobromid in 500 ccm W. fällt *Bromstrychnintribromid*, $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot Br_3$, als mikrokristallinischer, gelber Nd. aus, der verkohlt, ohne zu schm., in W. unl., in k. A. swl. ist. Durch Behandeln mit w. absol. A., durch Versetzen der alkoh. Lsg. mit Ä., durch Einw. von alkoh. Kalilauge, naszierendem H oder von H_2S geht das Bromstrychnintribromid in Bromstrychnin, bezw. Bromstrychninhydrobromid über. Durch Trocknen bei 105° oder durch Verreiben mit k. A. wird das Bromstrychnintribromid in *Bromstrychnindibromid* verwandelt, welches sich mit alkoh. Kalilauge, naszierendem H und H_2S in gleicher Weise zers. wie das Tribromid. (Arch. der Pharm. 243. 493—96. 6/11. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

H. Beckurts und G. Frerichs, *Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen* (vgl. BECKURTS u. NEHRING, Arch. der Pharm. 229. 591; C. 92. I. 328). Die 4 kristallisierenden Basen lassen sich auf Grund ihres Verhaltens gegen SS. leicht von den amorphen Basen trennen. Während letztere sich nur mit starken Minerals. verbinden, bilden erstere auch mit organischen SS. kristallinische Salze, die sich zwar beim Erhitzen ihrer wss. Lsgg. bereits zers. Man schüttelt den äth. Rindenauszug mit 20%ig. Weinsäurelsg. kräftig durch, wäscht den entstandenen gelben Kristallbrei mit Ä. ab und zers. ihn, ohne den anhaftenden Ä. vorher zu verjagen, mit NH_3 . Die Hauptmenge der sich ausscheidenden, kristallinischen Alkaloide besteht aus Cusparin und Galipidin, während Cusparidin und Galipin nur in geringer Menge vorhanden sind. Ausser diesen 4 in Ä. l. Basen liefs sich noch eine in Ä. unl. Base in sehr geringer Menge isolieren, die aus A. in farblosen Nadeln vom F. 160° kristallisierte. — Aus dem Gemisch der amorphen Basen konnte durch niedrig sd. PAe. ein weiteres kristallinisches Alkaloid, das *Cusparein*, $C_{24}H_{28}O_5N_2$, farblose Nadeln, F. 54° , gewonnen werden. Dieses Cusparein vermag nicht mehr mit SS. Salze zu bilden, sd. bei etwa 300° nahezu unzers. u. geht unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln in einen roten, teerartigen Farbstoff über. — Die amorphen Alkaloide bilden ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches unzers. destilliert u. bei der Einw. von verd. HNO_3 einen roten Farbstoff bildet.

Cusparin, $C_{20}H_{19}O_3N$: Die Base ist erst dann rein, wenn sie bei 90° schm. und mit SS. farblose Salze bildet; sie kristallisiert aus Lg. je nach der Konzentration der Lsg. in feinen oder warzenförmig zusammengelagerten Nadeln. Enthält eine Methoxylgruppe. $C_{20}H_{19}O_3N \cdot HNO_3 + 1,5H_2O$, mkr., gelbliche, an der Luft sich bald dunkler färbende, rechteckige Tafeln aus W. ($C_{20}H_{19}O_3N$) $_2H_2Cr_2O_7$, goldgelbe, rechteckige, am Licht sich braun färbende Blättchen aus W. Das Acetat ist sll. in W.; beim Eindunsten der wss. Lsg. hinterbleibt die freie Base. — *Mono-bromcusparin*, $C_{20}H_{18}O_3NBr$, durch Auflösen von 5 g Cusparin in salzsäurehaltigem W., Versetzen der k. Fl. mit einer konz. wss. Lsg. von 2,5 g Brom und Ausfällen mittels NH_3 ; derbe, weifse, monokline Säulen aus PAe. oder A., F. 91° , ll. in A., Ä., Chlf., weniger in PAe. $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot HCl$, mkr. weifse Nadeln. ($C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot HCl$) $_2PtCl_4$, mattgelbe Kristalle, F. $210-212^\circ$. $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln, F. $188-190^\circ$. — *Bromcusparintetradibromid*, $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot Br_4$, durch Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer bromwasserstoffhaltigen Cusparinlsg., amorphes, gelbes Pulver, F. $163-164^\circ$ unter Zers. Geht durch Verreiben mit k. absol. A. in *Bromcusparintribromid*, $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot Br_3$, gelbes, amorphes Pulver, F. $163-165^\circ$, beim Erhitzen auf 105° bis zum konstanten Gewicht in *Bromcusparindibromid*, $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot Br_2$, F. $163-166^\circ$, beim Erwärmen mit 1%ig. alkoh. Kalilauge, sowie bei der Einw. von naszierendem H oder von H_2S in Bromcusparin, bezw. dessen Bromhydrat über. Beim Umkristallisieren des Bromcusparintetra-

-tri- und -dibromids aus w. A. kristallisiert das Bromhydrat des Bromcusparins, $C_{20}H_{18}O_3NBr \cdot HBr$, in harten, schwach gelblich gefärbten, prismatischen Nadeln vom F. 239—241° aus. — Bei der Einw. von Brom auf Cusparin in Chloroformlsg. entsteht ein Nd. von Bromcusparindibromid, während Bromcusparinhydrobromid in Lsg. bleibt, bei der Einw. von gleichen Mengen Brom und Cusparin in Eg.-Lsg. ein Nd. von Bromcusparintribromid. — Durch tropfenweises Eintragen einer Lsg. von NaOCl in eine essigsäure Cusparinlsg. bildet sich *Dichlorcusparin*, $C_{20}H_{17}O_3NCl_2 \cdot 2H_2O$, schmutzig gelbes, amorphes Pulver. — *Cusparindijodidjodhydrat*, $C_{20}H_{16}O_3NJ_2 \cdot HJ + 2H_2O$, durch Einw. überschüssiger Jodjodkaliumlsg. auf eine salzsaure Cusparinlsg., mkr., dunkelgraugrüne Nadeln aus A. — Durch Erhitzen mit verd. HNO_3 wird Cusparin nicht verändert, beim Erhitzen mit 25%_{ig}. HNO_3 in *Nitrocusparin*, schwach gelb gefärbte Nadeln, verwandelt. — *Cusparinäthyljodid*, $C_{20}H_{19}O_3N \cdot C_2H_5J$, gelbe Nadeln, F. 201°, swl. in h. W., ll. in A. — *Äthylcusparin*, $C_{20}H_{19}(C_2H_5)_2O_3N$, weiße, durchsichtige, prismatische Nadeln, F. 193—194°, unl. in k. Bzl., Lg. u. Ä., ll. in h. Bzl., h. A., k. Eg. u. k. Chlf.; beim Umkristallisieren des Rohprod. aus A. wurden neben diesen Nadeln schwach gelb gefärbte, tafel- oder säulenförmige Kristalle eines Alkoholats, $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_2O_3N \cdot C_2H_5OH$, F. 116°, zerfallen in H_2SO_4 zu einem grauweißen Pulver, erhalten. $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_2O_3N \cdot HCl + H_2O$, durch Sättigen einer Lsg. von Äthylcusparin in Chlf. mit HCl-Gas, mkr., grüngelbe Kristalle. $(C_{20}H_{18}[C_2H_5]_2O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, mkr. hellgelbe Nadeln, F. 186° unter Zers. Goldcoppelsalz, rotbraune, mkr. Kristalle. — Verbb. des Cusparins mit Methylenjodid, Äthylenjodid, Äthylenbromid, Chlf., Jodoform oder Chloraceton ließen sich nicht erhalten, ebensowenig trat eine Reaktion mit Benzoylchlorid ein. — Bei der Kalischmelze liefert das Cusparin *Protokatechusäure* und *Pyrocusparin*, $C_{19}H_{16}O_3N$. Letztere Base, weiße, an der Luft schwach bräunlich werdende Nadeln, F. 250°, bildet mit SS. farblose Salze u. entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Cusparin mit der 3—4fachen Menge Harnstoff auf 220—250°; als Nebenprod. erhält man eine zweite Base, F. 142°, anscheinend das erste Umwandlungsprod. des Cusparins. Das Pyrocusparin liefert bei der Kalischmelze ebenfalls Protokatechusäure; letztere S. entsteht also bei der Kalischmelze des Cusparins erst als sekundäres Reaktionsprod. — Verss., das Cusparin ähnlich wie Narkotin zu spalten, mißlungen.

Galipidin, $C_{19}H_{19}O_3N$: Weiße, zu Blättchen vereinigte, rhombische Kristalle, F. 113°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Essigester. Bildet in reinem Zustande farblose Salze; die früher beobachtete hellgelbe Färbung rührt von der Ggw. sehr geringer Galipinmengen her, die durch naszierenden H entfernt werden können. $C_{19}H_{19}O_3N \cdot HCl + 2H_2O$, farblose Nadeln. $C_{19}H_{19}O_3N \cdot HBr$, weiße, mkr. Nadeln. $C_{19}H_{19}O_3N \cdot HJ$, zu Warzen vereinigte Nadeln, F. 166—167°, swl. in W. und A. $C_{19}H_{19}O_3N \cdot H_2SO_4$, durch Eindunsten einer alkoh., mit überschüssiger verd. H_2SO_4 versetzten Galipidinlsg., Blättchen, ll. in W. u. A.; auf Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 zu einer Lsg. des Galipidinchlorhydrats fällt ein Gemisch des neutralen u. sauren Sulfats aus. — Eine Lsg. des Galipidins in konz. H_2SO_4 wird durch etwas $K_2Cr_2O_7$ rotviolett, im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht rot gefärbt; durch einen Überschuss von $K_2Cr_2O_7$ wird die Färbung zerstört. Durch Eingießen der Reaktionsmasse in W., Aufnehmen des Nd. in NH_3 und Ausfällen der Lsg. durch HCl erhält man das Oxydationsprod. in Form farbloser, zu Büscheln vereinigter Nadeln. — Bei der Kalischmelze liefert das Galipidin Protokatechusäure. — Eine hydrolytische Spaltung des Galipidins gelang nicht. — Durch Einw. von überschüssigem Bromwasser auf eine bromwasserstoffhaltige Galipidinlsg. entsteht bromwasserstoffsaures *Galipidinpentabromid*, $C_{19}H_{19}O_3N \cdot Br_5 \cdot HBr$, in Form eines tiefgelb gefärbten Nd., der beim Waschen mit k. absol. A. 4Br, beim Trocknen bei 105° 3Br verliert. — *Galipidinmethyljodid*, $C_{19}H_{19}O_3N \cdot CH_3J$, mkr., tiefgelb gefärbte Nadeln, F. 142—143°. — *Galipidinmethylchlorid*, $C_{19}H_{19}O_3N \cdot CH_3Cl$, grün-

lichgelbe Nadeln. $(C_{10}H_{19}O_3N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, gelbes, amorphes Pulver, F. 187°. $C_{10}H_{19}O_3N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, rotbraunes, amorphes Pulver, F. 119°. — *Methylgalipidin*, $C_{19}H_{18}(CH_3)_3O_3N$, weiße Nadeln aus A., F. 166°. $C_{19}H_{18}(CH_3)_3O_3N \cdot HCl$, zu Drusen vereinigte Kristalle, swl. in W. $(C_{19}H_{18}(CH_3)_3O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, mkr., rötlichgelbe Nadeln, F. 200° unter Zers. — *Galipidinäthyljodid*, $C_{19}H_{19}O_3N \cdot C_2H_5J \cdot H_2O$, durch 12stündiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100°, mkr., tiefgelb gefärbte Nadeln aus W., beginnen bei 102° zu sintern und sind bei ca. 140—142° klar geschmolzen. $C_{19}H_{19}O_3N \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, gelbes, amorphes Pulver, F. ca. 142°. Das entsprechende Platindoppelsalz besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften. — Verbb. des Galipidins mit Methylenjodid, Äthylenjodid und Äthylenbromid ließen sich nicht erhalten. (Arch. der Pharm. 243. 470—93. 19/8. u. 6/11. Braunschweig. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Wyndham Rowland Dunstan und Albert Edward Andrews, *Beiträge zur Kenntnis der Akonium-Alkaloide. XVI. Indakonitin, das Alkaloid aus Aconitum Chasmanthum* (vgl. S. 1376). Die Extraktion des Alkaloids aus der feingepulverten Wurzel geschieht mit einer Mischung von Methyl- und Amylalkohol (5 : 1). Das *Indakonitin* ist l. in Chlf., A., Ä., unl. in PAe. u. W. Es wird am besten durch das Bromhydrat gereinigt und kristall. aus obigen Lösungsmitteln beim Versetzen mit PAe. in Nadeln oder hexagonalen Prismen. F. 202—203°; $[\alpha]_D^{21} = +18^\circ 17'$ (in A. c = 2,1—2,3). Es hat die Zus. $C_{34}H_{47}O_{10}N$ und besitzt 4 Methoxylgruppen. — Bromhydrat. Kristall. Pulver oder hexagonale Prismen aus W. F. 133—187°. Aus A. + Ä. kristall., hat es den F. 217—218°. $[\alpha]_D = -17^\circ 16'$ (in W. c = 2,991). — Chlorhydrat, $C_{34}H_{47}O_{10}N \cdot HCl + 3H_2O$. Platten oder Nadeln aus A. und Ä. F. (wasserfrei) 166—171°. $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ 50'$ (in W. c = 1,9206 berechnet für wasserfreies Salz). — Nitrat. Prismen aus A. + Ä. F. 202—203°. — $C_{34}H_{47}O_{10}N$, $HAuCl_4 \cdot CHCl_3$. Kristalle aus Chlf. + Ä. F. unbestimmt 147—152°; wl. in W. u. k. A., l. in Chlf. Die Hydrolyse des Indakonitins verläuft in 2 Phasen. Zuerst, beim Erhitzen einer wäss. Lsg. des Sulfats, wird eine Acetylgruppe abgespalten, dann zerfällt es in Benzoesäure u. Indakonin. Das bei der ersten Hydrolyse entstehende *Indbenzkonin*, $C_{32}H_{45}O_9N$, kristall. nur sehr schwierig aus Äther + Petroleum. Die Kristalle schm. bei 215—217°, die amorphe Base bei 130—133°. $[\alpha]_D^{23} = +33^\circ 35'$ (in A. c = 2,7—2,8). — Bromhydrat, $C_{32}H_{45}O_9N \cdot HBr + 2H_2O$. Rosetten aus A. + Ä. F. (wasserfrei) 247°. — Chlorhydrat. Nadeln oder Oktaeder aus A. und Ä. F. 242—244°. $[\alpha]_D^{25} = -8,08^\circ$ (in W. c = 2,887). — Golddoppelsalz. Orangegelbe Rosetten aus A. F. 180—182°. — Chlorgoldverb. Farblose Kristalle. F. 234—235°. Zers. sich am Licht. Hydrolysiert man Indakonitin mit alkoh. KOH in der Kälte, so entsteht *Indakonin*, $C_{26}H_{41}O_8N$. Kristall. mit 1 Mol. A. aus A. F. 94—95°. Aus Aceton erhält man Kristalle vom F. 86—87°; ll. in A., Chlf. und W., wl. in Ä. und PAe. $[\alpha]_D^{23} = +38^\circ 11'$ (in W. c = 2,7975 oder in A. c = 1,8233). Entfärbt Permanganat. Nach seinem ganzen Verhalten ist Indakonin identisch mit *Pseudakonin*.

Indakonitin sintert beim Erhitzen auf seinen F. Eg. und eine neue Base: *Pyroindakonitin*, die sich nicht kristallinisch erhalten liefs. $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ 55'$ (in A. c = 1,618). — Bromhydrat. Kristall. aus W. oder A. + Ä. F. 194—198°. $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ 43'$ (in W. c = 0,99). — Goldchloriddoppelsalz. Gelber Nd., ll. in A. und Chlf. Beim Erhitzen von Indakonitinchlorhydrat entsteht anscheinend ein isomeres (β -) *Pyroindakonitin*. Dasselbe läßt sich nicht kristallisieren. $[\alpha]_D^{30} = +58^\circ 55'$ (in A. c = 0,9758). — Bromhydrat, $C_{32}H_{43}O_8N \cdot HBr$. Nadelchen aus A. und Ä. $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ 2'$ (in W. c = 1,48).

Seinem ganzen Verhalten nach ist Indakonitin Acetylbenzoylpseudoakonitin.

(Proceedings Chem. Soc. 21. 233—34; J. Chem. Soc. London 87. 1620—36. Oktober. Imperial-Institute. Scientific Department.)

POSNER.

Wyndham Rowland Dunstan und Albert Edward Andrews, *Beiträge zur Kenntnis der Akonitalkaloide. XVII. Bikhakonitin, das Alkaloid aus Aconitum Spicatum.* Die Gewinnung geschieht ebenso, wie im vorhergehenden Ref. beschrieben. Das *Bikhakonitin* kristallisiert ziemlich schwierig aus verd. A. oder Ä. in weissen Körnern von der Zus. $C_{36}H_{51}O_{11}N, H_2O$. F. 113—116° (aus A.) oder 118 bis 123° (aus Ä.), ll. in Ä., A., Chlf., unl. in W. und PAe. $[\alpha]_D^{20} = +12,21^\circ$ (in A. c = 2,6, für die wasserfreie Verb.) Es enthält 6 Methoxylgruppen. — Bromhydrat, $C_{36}H_{51}O_{11}N, HBr (+5H_2O \text{ oder } +2C_2H_5OH)$. Kristalle aus W. oder A. + Ä. F. (trocken) 173—175°. $[\alpha]_D^{15} = -12,42^\circ$ (in W. c = 3—3,5, wasserfrei). — Chlorhydrat, $C_{36}H_{51}O_{11}N, HCl (+5H_2O \text{ oder } 2C_2H_5OH)$. Kristalle aus A. + Ä. F. (wasserfrei) 159—161°. $[\alpha]_D^{20} = -8,86^\circ$ (in W. c = 3,48, wasserfrei). — Jodhydrat, $C_{36}H_{51}O_{11}N, HJ, 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln aus W. F. (wasserfrei) 193—194°. — Nitrat. Nadeln aus A. F. 178—180°. — Goldchloriddoppelsalz, $C_{36}H_{51}O_{11}N, HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus Chlf. + A. F. 232—233°.

Die Hydrolyse des Bikhakonitins verläuft in zwei Phasen. Zuerst wird eine Acetylgruppe abgespaltet, und es entsteht *Veratroylbikhakonin* und dann unter Abspaltung von Veratratsäure *Bikhakonin*. *Veratroylbikhakonin*, $C_{34}H_{49}O_{10}N$, entsteht beim Erhitzen des Sulfats mit W. auf 130°. Wird durch das Golddoppelsalz gereinigt. Amorph. F. 120—125°. $[\alpha]_D^{20} = +29,9^\circ$ (in A. c = 2,787). — Jodhydrat. Nadeln aus A. oder W. F. 187—190°. — Nitrat, $C_{34}H_{49}O_{10}N, HNO_3$. Sechseckige Prismen aus A. F. 175—178°. — Goldchloriddoppelsalz, $C_{34}H_{49}O_{10}N, HAuCl_4 (+2C_2H_5OH \text{ oder } +5H_2O)$. Orangegelbe Prismen aus A. oder aus Chlf. + PAe. F. 145—148°. *Bikhakonin* entsteht am besten mit alkoh. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist amorph und l. in Ä., A., Chlf., W. u. Ä., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{22} = +33,85^\circ$ (in A. c = 2,3—2,5). — Nitrat, $C_{26}H_{41}O_7N, HNO_3, 2H_2O$. Tetragonale Prismen aus A. + Ä. oder W. F. 125—128°. $[\alpha]_D^{20} = +15,38^\circ$ (in W. c = 1,9—2,1). — Bromhydrat. Tetragonale Prismen aus A. + Ä. oder W. F. 145—150°. — Chlorhydrat. Prismatische Kristalle aus A. + Ä. F. 125—130°. — Goldchloriddoppelsalz, $C_{26}H_{41}O_7N, HAuCl_4, 3H_2O$. Rhombische Platten aus A. oder W. F. 129—132° oder 187—188° (wasserfrei).

Bikhakonitin zers. sich beim Erhitzen auf 200° in Eg. und eine neue Base: *Pyrobikhakonitin*. Amorph. Auch die Salze konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Das Goldchloriddoppelsalz schm. bei 115—123°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 234—35; J. Chem. Soc. London 87. 1636—50. Oktober. Imperial-Inst. Scientific Department.)

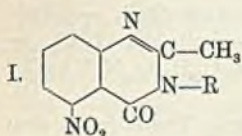
POSNER.

Wyndham Rowland Dunstan und Thomas Anderson Henry, *Beiträge zur Kenntnis der Akonitalkaloide. XVIII. Die Akonitingruppe der Alkaloide.* Die Alkaloide der Akonitumarten zerfallen chemisch und physiologisch in zwei scharfe Gruppen. Die erste oder Akonitingruppe enthält die sehr giftigen Alkaloide *Akonitin*, *Japakonitin*, *Pseudoakonitin*, *Bikhakonitin* und *Indakonitin*; die zweite oder Atisingruppe enthält die kaum giftigen Alkaloide *Atisin* und *Palmatisin*. Wahrscheinlich existieren zwei Akonitine, von denen aber bisher nur das eine genau bekannt ist. Die Alkaloide der Akonitingruppe liefern durch vollständige Verseifung die entsprechenden Akonine, von denen vielleicht einige identisch sind. Wahrscheinlich leiten sich alle Alkaloide der Akonitingruppe von einer gemeinschaftlichen Base $C_{21}H_{35}N$ oder $C_{21}H_{34}N$ folgendermassen ab. *Akonitin*, $C_{31}H_{47}O_3N(OAc.)$ (OBz)(OMe)₄. *Japakonitin*, $C_{31}H_{39}O_3N(OAc.)(OBz)(OMe)_4$. *Indakonitin*, $C_{21}H_{27}O_2N(OAc.)(OBz)(OMe)_4$. *Pseudakonitin*, $C_{21}H_{47}O_2N(OAc.)(OCO \cdot C_6H_5)(OMe)_4$. *Bikh-*

akonitin, $C_{31}H_{57}ON(OAc)(OCO-C_6H_3[OMe]_2)(OMe)_4$. (Proceedings Chem. Soc. 21. 235; J. Chem. Soc. London 87. 1650—56. Oktober. Imperial-Inst. Scientific Department.)
POSNER.

Marston Taylor Bogert u. Harvey Ambrose Seil, *Die Synthese von 2-Methyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolinen aus 6-Nitroacetylanthranil und primären Aminen*. BOGERT und CHAMBERS (S. 337) haben gezeigt, daß aus 6-Nitroacetylanthranil u. primären Aminen leicht Chinazoline erhalten werden können. Die Synthese wurde nur mit NH_3 und Anilin ausgeführt. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vff. die Darst. entsprechender Chinazoline unter Anwendung von Methylamin, Äthylamin, n- und i-Propylamin, i- und sek. Butylamin, i-Amylamin und Allylamin.

Experimentelles. Die durch Erhitzen von 6-Nitroacetylanthranil mit einer wss. Lsg. des betreffenden Amins erhaltenen Chinazoline (vgl. die nebenstehende



Formel) sind weisse, kristallinische Verb., die mit Ausnahme des mit NH_3 erhaltenen Derivats (I., $R = H$) in Alkali unl. sind. Sie sind im allgemeinen unl. oder wl. in W., CCl_4 , CS_2 , PAe., Bzl., Ä., ll. in h. A., h. Aceton, Chlf., Essigester. — 6-Nitroacetylanthranilsäureamid, $O_2N^{\cdot}C_6H_3(CO NH_2)^1 \cdot (NHCOCH_3)^2$, konnte in einem Falle bei der

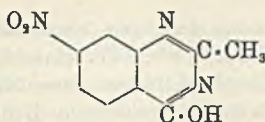
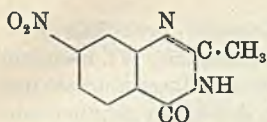
Darst. von 2-Methyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin (aus Nitroacetylanthranil und NH_3) als Zwischenprod. gefast werden. Weisse, kristallinische Substanz, F. 218 bis 219° (korr.), l. in verd. Alkalien, beim Erhitzen der alkal. Lsg. wird es in das Chinazolin übergeführt. — 2,3-Dimethyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{10}H_9O_3N_3$ (I., $R = CH_3$), aus Nitroacetylanthranil und CH_3NH_2 , F. 203° (korr.). — 2-Methyl-3-äthyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (I., $R = C_2H_5$), aus Nitroacetylanthranil u. $C_2H_5NH_2$, F. 208° (korr.). — 2-Methyl-3-n-propyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{12}H_{13}O_3N_3$ ($R = C_3H_7$), F. 204—205° (korr.). — 2-Methyl-3-i-propyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, F. 219—220° (korr.). — 2-Methyl-3-i-butyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, F. 202—203° (korr.). — 2-Methyl-3-sek-butyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, F. 209—210° (korr.). — 2-Methyl-3-i-amyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, F. 213—214° (korr.). — 2-Methyl-3-allyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $C_{12}H_{11}O_3N_3$, F. 160—161° (korr.). Ist dimorph, rhombische Platten oder lange Nadeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1305—10. Okt. [Juni.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)
ALEXANDER.

Marston Taylor Bogert und S. H. Steiner, *Die Synthese von 7-Nitro-2-alkyl-4-ketodihydrochinazolinen aus 4-Nitroacetylanthranilsäure und aus 4-Nitroacetylanthranil*. Von den 4 möglichen Bz-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolinen ist nur die 7-Nitroverb. noch nicht bekannt (vergl. BOGERT und CHAMBERS, S. 338). In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vff. die Synthese dieser Verb. Auch 4-Nitroacetylanthranil wurde dargestellt. Es verhält sich im allgemeinen wie die 6-Nitroverb. (vgl. BOGERT und CHAMBERS, l. c.).

4-Nitro-2-acetaminobenzoessäure, $O_2N^{\cdot}C_6H_3(CO_2H)^1(NHCOCH_3)^2$ (vgl. WHEELER und BARNER, Amer. Chem. J. 20. 219; C. 98. I. 938). B. o-Toluidin wird bei Gegenwart überschüssiger konz. H_2SO_4 nitriert, das entstandene 4-Nitro-2-toluidin acetyliert und das Nitroacetoluidin mit $KMnO_4$ oxydiert. Weniger gute Resultate werden erhalten, wenn o-Toluidin zuerst acetyliert und dann nitriert wird. Wird die Nitroacetylanthranilsäure 5—10 Min. lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gelinde erwärmt, so wird 4-Nitroacetylanthranil, $O_2N^{\cdot}C_6H_3 \begin{matrix} CO \\ \swarrow \\ NCOCH_3 \end{matrix}$, erhalten.

Hellgrüne Würfel, F. 137—138° (korr.). Wird durch W. leicht in die Nitroacetylanthranilsäure zurückverwandelt. Mit primären Aminen kondensiert es sich zu

substituierten Anthranilamiden und Chinazolinen. — 4-Nitro-2-acetaminobenzamid, $O_2N \cdot C_6H_3(CONH_2)(NHCOCH_3)^2$, entsteht bei Einw. von NH_3 auf 4-Nitracetylanthranil. Krusten hellgelber Nadeln (aus A.). Bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei ca. 218—223° (korr.), wird dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 275 bis 277°. Wl. in Eg., etwas l. in NH_3 , ll. in h. A. Beim Erhitzen über den F., besser durch Erwärmen mit verd. Alkali wird das Amid in 2-Methyl-7-nitro-4-keto-



dihydrochinazolin (2-Methyl-7-nitro-4-oxychinazolin), $C_9H_7O_3N_3$ (nebenst. Formel), umgewandelt. Wurde auch aus nitroacetylanthranilsaurem

NH_4 durch Erhitzen auf 225° dargestellt. Lange, hellgrüne Nadeln (aus A.), F. 255 bis 277°, wl. in Eg., l. in h. W., h. A., NH_3 , ll. in Alkalien. Hydrochlorid, $C_9H_7O_3N_3 \cdot HCl$, wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine möglichst konz. Lsg. des Chinazolins in h. Essigester erhalten. Grünlichweiße, seidenglänzende Nadeln, die bei ca. 230° sintern, bei ca. 275° dunkel werden und gegen 290—295° (unkorrigiert) schmelzen. — 2,3-Dimethyl-7-nitro-4-ketodihydrochinazolin, $O_2N \cdot$

$C_6H_3 \begin{cases} N=C \cdot CH_3 \\ CON \cdot CH_3 \end{cases}$, entsteht beim Erwärmen von 4-Nitroacetylanthranil mit wss. Methylaminlg. Hell gelblichgrüne Kristalle, F. 144—145° (korr.), l. in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1327—31. Okt. [Juni.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

J. O. Wakelin Barratt, *Die Addition von Säuren und Alkalien durch lebendes Protoplasma*. In einer früheren Unters. konnte Vf. durch Best. der relativen Leitfähigkeit zeigen, daß SS. und Alkalien mit dem lebenden Protoplasma von *Paramecium aurelia* eine chemische Verb. eingehen (Zeitschr. f. allgem. Physiol. 4. 438). In der vorliegenden Arbeit ist dieses Ergebnis mit Hilfe der Messung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten mit Wasserstoffelektroden bestätigt worden. Aus den Verss. ergibt sich — bezüglich der angewandten Methodik muß auf das Original verwiesen werden —, daß lebendes Protoplasma von *Paramecium* eine Verb. mit SS. (HCl und H_2SO_4) und Alkalien (KOH und $NaOH$) eingeht, bei welcher Rk. H^+ - und OH^- -Ionen verschwinden und daß die an dieser chemischen Rk. teilnehmende Menge S. kleiner ist, als die Menge Alkali. Die beobachteten Mengen für SS. waren 0,08—0,3% des Gewichts der verwendeten *Paramecium*, für Alkalien 0,74—1,95%. — Unter Benutzung von Kalomelektroden wird gezeigt, daß, wenn man HCl zum Versuch verwendet, die Cl^- -Ionen, im Gegensatz zu den H^+ -Ionen nicht verschwinden, und daß versetztes oder totes Protoplasma Cl^- -Ionen an die verwendeten Lsgg. abgibt. (Zeitschr. f. allgem. Physiol. 5. 10—33. 13/11. 1905 [5/12. 1904.] Göttingen. Physiol. Inst. Sep. v. Vf.) RONA.

L. Van Itallie, *Thalictrum aquilegi folium, eine Cyanwasserstoff liefernde Pflanze*. (Arch. der Pharm. 243. 553—54. 6/11. [1/10.] — C. 1905. II. 1454.) LEIMBACH.

A. Chevalier, *Beobachtungen über einige Kautschukpflanzen*. Seit 1901 sind einige Beobachtungen veröffentlicht worden, aus denen gefolgert werden muß, daß Individuen ein und derselben botanischen Art bald Kautschuk liefern, bald Harz oder andere Prodd. erzeugen. Diese Angaben beruhen, wie Vf. auf Grund eigener

langjähriger Studien in verschiedenen Gegenden des tropischen Afrikas versichern kann, auf einem Irrtum. Alle Individuen einer kautschukerzeugenden Art liefern unter natürlichen Lebensbedingungen von einem gewissen Alter ab stets Kautschuk, wenn auch in wechselnden Mengen. Die Beobachtungen des Vf. erstrecken sich auf die Familien der Artocarpaceen, Apocynaceen und Euphorbiaceen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 683—86. [30/10.*]) DÜSTERBEHN.

J. Vogel, *Die Assimilation des freien elementaren Stickstoffs durch Mikroorganismen.* (Zusammenfassende Darst. nach der einschlägigen Literatur.) Vf. bespricht die N-Sammlung durch Mikroorganismen ohne Symbiose mit Leguminosen und durch Leguminosen und erörtert die praktische Bedeutung der bisher darüber vorliegenden Forschungen, für die er, nach Materien geordnet, 148 Arbeiten citiert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 33—53. 174—88. 215—27. Posen.) PROSKAUER.

Ferdinand Hueppe, *Über Assimilation der Kohlensäure durch chlorophyllfreie Organismen.* Vf. gibt in diesem auf dem II. internationalen botanischen Kongress in Wien gehaltenen Vortrag eine Übersicht über den Stand der Lehre der Assimilation der CO₂ der Luft durch chlorophyllhaltige und -freie Organismen. (Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN) Physiol. Abt. 1905. Suppl. I. Hälfte. 33—61. 10/11. [15/6.]) ABDERHALDEN.

Eng. Charabot und Alex. Hébert, *Verbrauch an Riechstoffen während der Ausübung der Funktionen der Blüte.* Um nicht nur den Einfluss der Blütenbildung, sondern auch die Resultate, welche bei der Ausübung der Funktionen der Blüte zutage treten, insoweit sie die Riechstoffe betreffen, kennen zu lernen, haben Vff. von einem Teil ihrer Basilicumpflanzen Tag für Tag bis zum Schluss der Vegetation die sich bildenden Blüten entfernt, letztere jeweils sogleich gewogen und mit PAe. erschöpft. Auf diese Weise konnten sie die Gesamtmenge und die Zus. des von den Pflanzen gebildeten äth. Öles bestimmen. Nach der Fruchtreife (15. Sept.) wurden die grünen Teile der Kontroll- u. Versuchspflanzen der Wasserdampfdest. unterworfen, sowie die Blütenstände der ersteren mit PAe. extrahiert. Die PAe.-Rückstände der Blüten beider Pflanzenreihen wurden sodann ebenfalls mit Wasserdampf destilliert. Die Unters. hatte folgendes Ergebnis: Durch die systematische Entfernung der Blüten wird in jeder Pflanze die Ölmenge nahezu verdoppelt. Wenn man die Verteilung der Riechstoffe unter den verschiedenen Teilen der Pflanze studiert, so konstatiert man, dass die alten Blüten, welche ihre hauptsächlichsten Funktionen erfüllt haben, weniger Riechstoffe behalten haben, als die systematisch entfernten Blüten enthalten, ferner dass das absolute Gewicht

	I.		II.	
	Öl der Blätter u. Stengel	Öl der Blüten	Öl der Blätter u. Stengel	Öl der Blüten
Esdragol	67,5%	29,7%	68,4%	42,3%
Terpenverbindungen . . .	32,5 „	70,3 „	31,6 „	57,7 „
Linalool	20,4 „	29,9 „	24,7 „	33,4 „
Linaloolgehalt des Terpen- anteils	62,8 „	42,5 „	78,2 „	57,9 „

des Öles, welches in den grünen Teilen einer jeden Pflanze sich findet, durch das Entfernen der blühenden Spitzen vergrößert wird. Schliesslich ist, das gleiche Gewicht Pflanzensubstanz zu Grunde gelegt, bei der ihrer Fortpflanzungsorgane be-

raubten Pflanze mehr Öl vorhanden, als bei den Kontrollpflanzen. Diese Beobachtungen zeigen, daß durch die Befruchtung und Fruchtreife ein Teil der Riechstoffe oder doch der in direkter Beziehung zur Synthese derselben stehenden Stoffe verbraucht wird. Diese Auffassung wird durch die Zus. des äth. Öles bestätigt. I. ist das Öl der Kontroll-, II. dasjenige der Versuchspflanzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1121—28. 5/11.; C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 272—74. [13/11.*])

DÜSTERBEHN.

Piettre und Vila, *Über die Natur der Blutpigmente*. Vf. haben nach dem Verf. von NENCKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 334; C. **1900**. II. 915) das *Acethämin* dargestellt und mit NENCKI übereinstimmende Analysenzahlen, entsprechend der Formel $C_{84}H_{99}O_4N_4ClFe$, gefunden. — Der Chlorgehalt in den nach NENCKI dargestellten Präparaten war jedoch nicht konstant; im vollkommen chlorfreien Medium aus reinen Oxyhämoglobinkristallen dargestelltes Acethämin war chlorfrei. Das Chlor gehört demnach nicht zum Molekül dieser Kristalle. Der Eisengehalt schwankte, unabhängig vom Chlor, ebenfalls. — Wie das Chlor gehört wahrscheinlich die Acetylgruppe auch nicht zum Molekül des Acethämins; immerhin konnte sie in mehreren Verss. nicht nachgewiesen werden. — Die TEICHMANN-NENCKI'schen Kristalle können in verschiedene Prodd. gespalten werden, unter denen Vf. einen farblosen, festen Körper, ohne Eisen, isoliert haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 734—36. [6/11.*])

RONA.

Artur Klein, *Über die Spezifität der Erythropräzipitine*. In manchen Blutseren finden sich Substanzen vor, die die Fähigkeit besitzen, in Extrakten geeigneter Erythrocyten Ndd. hervorzurufen; Vf. nannte diese Substanzen „Erythropräzipitine“ im Gegensatz zu den „Serumpräzipitinen“, die in geeigneten Blutseren Ndd. erzeugen. Die Erythropräzipitine sind in n. und Immuseren vorhanden; sie fällen wss. und Kochsalzextrakte von Erythrocyten, sowie Lsgg. roter Blutkörperchen durch hämolytische Sera oder durch Pankreaskochsalzextrakte. Weitere Unterss. darüber finden sich im Referate Seite 1188. Aus den Unterss. ergab sich die Nichtidentität zwischen Erythro- und Serumpräzipitin. Vf. stellte fest, daß die mit verschiedenen Erythrocytenextrakten bei der Immunisierung von Kaninchen erzeugten Erythropräzipitine vollkommen spezifisch sind, daß durch Pferdeerythrocyten erzeugte Erythropräzipitine nur mit Pferdeerythrocytenextrakt, mit Rindererythrocyten erzeugte mit Rindererythrocytenextrakt und mit Menscherythrocyten erzeugte nur mit Menscherythrocytenextrakt Ndd. geben.

Vf. beabsichtigt, die Erythropräzipitine für den forensischen Blutnachweis anwendbar zu machen; Verss. darüber sind im Gange. (Wien. klin. Wchschr. **18**. Nr. 41. 8/11. Sep. v. Vf. Pathol.-chem. Lab. des k. k. Krankenhauses „Rudolph-Stiftung“ Wien.)

PROSKAUER.

Alfred W. Sikes, *Das im albuminhaltigen Urin vorkommende Globulin*. Vf. fand, daß beim Stehen von eiweißhaltigem Urin der Albumingehalt sinkt, und das Globulin ansteigt. Vf. erklärt sich dieses Phänomen durch einen direkten Übergang von Albumin in Globulin. (Journ of Physiology **33**. 101—5. 9/11. Pathol. Laborat., Queen CHARLOTTE'S Hospital.)

ABDERHALDEN.

H. M. Vernon, *Der funktionelle Zustand der Gewebe gemessen durch ihren Gehalt an aktivem Erepsin*. Vf. hat früher schon auf das ganz allgemeine Vorkommen eines dem Erepsin von COHNHEIM entsprechenden Fermentes in den Geweben hingewiesen (Journ. of Physiology **32**. 33; C. **1905**. I. 390). Vf. vergleicht nun die Wirksamkeit verschiedener Gewebsextrakte unter den verschiedensten Umständen. So fand er, daß die Gewebe von Meerschweinchen, Kaninchen und

Katzen eine Vermehrung des Erepsins während der intrauterinen Entwicklung und den ersten Tag nach der Geburt aufwiesen. Später bleibt ihr Gehalt konstant. Leber und Nieren zeigten die grösste Zunahme, die Muskeln und das Herz die geringste. Durch die Art der Ernährung wird der Erepsingehalt nicht wesentlich beeinflusst. Milz u. Leber von Katzen zeigten nach längerer Fleischfütterung eine viel bedeutendere Steigerung ihres Erepsingehalts, als wenn sie mit Brot u. Milch gefüttert wurden. Die Verteilung des Erepsins im Darmkanal ist ungleich. Katzen, die gemischte Kost erhielten, besaßen im Duodenum 5 mal mehr Ferment als im Magen. Das Jejunum ist ungefähr $\frac{2}{3}$ so reich an Erepsin als das Duodenum und das Ileum halb so reich. Brot-Milch-Kost bewirkt ein Sinken des Duodenalfermentes und ein Ansteigen des Erepsins des übrigen Darms. Kaninchen besitzen in ihrem Darmkanal wenig Erepsin. — Die Überwinterung übt einen bedeutenden Einfluss auf den Erepsingehalt der Gewebe aus. Beim Igel nahm das Ferment in Leber, Nieren und Milz ab. — Krankheiten, welche mit Gewebszerfall einhergehen, bewirken eine Abnahme des Erepsingehalts. (Journ. of Physiology 33. 81—100. 9/11. Oxford. Physiol. Lab.)

ABDERHALDEN.

Edward Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. Die synthetische Wirkung von Säuren, verglichen mit derjenigen der Enzyme. Synthese von Maltose und Isomaltose.* Vf. weist darauf hin, dass Glucose in zwei stereoisomeren Formen existieren kann. Aus Alkohol kristallisiert, entsteht nur die α -Form. Diese geht in die β -Form über, wenn sie einige Tage bei 105° gehalten wird. Wird jede dieser Formen in Wasser gelöst, dann tritt Umwandlung der einen Form in die andere ein. Wird Glucose in salzsaurem Methylalkohol gelöst, so entstehen die entsprechenden Methylglucoside, von denen nur die α -Form durch Maltose hydrolysiert wird, die andere durch Emulsin. Maltose ist aufzufassen als Glucose- α -glucosid, Isomaltose als Glucose- β -glucosid. Nun liefert Maltase bekanntlich in konz. Zuckerlsgg. Isomaltose, also diejenige Biose, die sie nicht spalten kann. (Vgl. auch: Proceedings Chem. Soc. 19. 209; J. Chem. Soc. London 83. 1305; Proc. Royal Soc. London 73. 516. 526. 537; 74. 188; C. 1904. I. 86; II. 513. 514. 515. 1608.) — Um diese Voraussetzungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, liess Vf. einerseits Maltose, andererseits Emulsin und ferner ein chemisches Mittel auf das Gemisch der beiden Glucosen wirken und zeigt, dass im letzteren Falle beide Biosen entstehen, dagegen unter dem Einfluss der Maltose nur Isomaltose, unter der Wrkg. des Emulsins nur Maltose. — 100 g Glucose wurden in 300 cem konz. Salzsäure gelöst, das Gemisch auf 0° abgekühlt u. Salzsäuregas eingeleitet, bis die Farbe zu dunkeln begann. Nun wurde die Fl. 40 Stdn. bei $+10^\circ$ gehalten. Nach dem Neutralisieren der S. mit Bleicarbonat wurde das Filtrat mit Silbercarbonat geschüttelt, um das gelöste Bleichlorid zu entfernen. Diese klare, neutrale Lsg. enthält neben viel Glucose Biosen, und zwar Maltose und Isomaltose. Die unveränderte Glucose wurde durch Hefe (S. intermedians, HANSEN) beseitigt. Nach 10tägigem Stehen bei 25° wurde die Lsg. filtriert, mit CaCO_3 zur Entfernung etwa gebildeter Säuren vermischt, gekocht, und die sterilisierte Lsg. zweimal mit Hefe weiter vergärt. Die zuletzt übrig bleibende Lsg. (150 cem) drehte in 1 dm-Rohr $\alpha_D = 4,20^\circ$. Wurden 15—20 cem der Lsg. mit 2—3 cem Phenylhydrazin, gelöst in 3 cem 50%ig. Essigsäure, erhitzt (1— $1\frac{1}{2}$ Stdn.), so fiel kein Osazon aus. Beim Abkühlen der Fl. wurde eine flockige Fällung erhalten. Sie wurde abfiltriert, mit k. W. gewaschen und aus h. W. durch Abkühlen umkristallisiert. Schliesslich wurde das Osazon aus verd. A. kristallisiert. Es stellte ein leicht braun gefärbtes, gelbliches Pulver dar, das sich gegen 120° zersetzte. Zur völligen Reinigung wurde das Osazon aus Essigester kristallisiert und schmolz nun gegen 156° unter B. einer braunen Fl., die sich bei 193° zersetzte. Dies Verhalten entspricht genau der Iso-

maltose von E. FISCHER. Emulsin spaltete Glucose ab. — Um die *Maltose* aufzufinden, zerstörte Vf. die vorhandene Glucose mit S. Marxianus. Sie enthält keine Maltose. Durch Kochen mit Phenylhydrazin wurden Osazone erhalten, die zum Teil leichter l., zum Teil schwerer l. in W. waren. Es lag offenbar ein Gemisch von Isomaltose und Maltose vor. Demzufolge erzeugten sowohl Emulsin als Maltose Glucose. — Zur Bildung von Isomaltose durch Maltase wurden 5 g Glucose in 75 ccm eines aus Hefe dargestellten Extraktes gelöst und nun die Fl. nach Zusatz von Toluol 2—3 Monate bei 25° gehalten. Dann wurde die übrig gebliebene Glucose durch S. intermedians entfernt. Es konnte dann das Isomaltosazon hergestellt und durch den Nachweis der Einwirkung von Emulsin die Anwesenheit von Isomaltose erbracht werden. — Zur Darst. der *Maltose* wurde Emulsin verwendet. 50 g Glucose wurden in 75 ccm W. gelöst und mit 1 g Emulsin versetzt. Diese Lsg. wurde ca. 2 Monate bei 25° gehalten, dann filtriert, von Glucose durch S. Marxianus befreit und schliesslich das Osazon dargestellt. Es zersetzte sich bei 200°. Es war Maltose entstanden und, wie eine Kontrolle zeigte, höchstens Spuren von Isomaltose. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 592—99. 9/11. [29/7.*].)

ABDERHALDEN.

Edward Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. — Der Mechanismus der Fermentwirkung.* Vf. legt sich die Fragen vor, ob jede Hefe Glucose,

Hefe	Glucose	Fruktose	Mannose	Galaktose	Maltose (Maltase)	Sucrose (Invertase)	Laktose (Laktase)
Hefen enthaltend Maltase und Invertase.							
Cerevisiae	+	+	+	+	+	+	0
Carlsberg	+	+	+	+	+	+	0
Pombe	+	+	+	0	+	+	0
Thermantitonus	+	+	+	+	+	+	0
Hefen enthaltend Invertase allein.							
Marxianus	+	+	+	+	0	+	0
Exiguus	+	+	+	+	0	+	0
Ludwigii	+	+	+	0	0	+	0
Saturnus	+	+	+	0	0	+	0
Anomalus	+	+	+	0	0	+	0
Hefen enthaltend Maltase allein.							
Octosporus	+	+	+	0	+	0	0
Capsularis	+	+	+	+	+	0	0
Klöcker	+	+	+	0	+	0	0
Hefen enthaltend Laktase und Invertase.							
Fragilis	+	+	+	+	0	+	+
Kefir	+	+	+	0	0	+	+
Kayser	+	+	+	0	0	+	+
Adametz	+	+	+	0	0	+	+
693	+	+	+	+	0	+	+
Hefen ohne sucroclastische Enzyme.							
Apiculatus	+	+	+	0	0	0	0
Apiculatus Schweiz	+	+	+	0	0	0	0
Mali Duclauxi*)	+	+	+	?	0	0	0

*) Vf. hat mit dieser Hefe nicht gearbeitet.

Mannose, Fruktose und Galaktose spaltet. Untersucht wurden *Saccharomyces cerevisiae*, *S. Carlsberg*, *S. Thermantitonus*, *Schizosaccharomyces Pombe*, *Saccharomyces Marxianus*, *S. exiguus*; *Saccharomyces Ludwigi*, *Willia anomala*, *Willia Saturnus*, *Schizosaccharomyces octosporus*, *Saccharomycopsis capsularis*, *S. Klocker yeast*, *Saccharomyces fragilis*, *Torula Kayser*, *Torula Adametz*, *Kefir yeast*, *Yeast Nr. 698*, *Saccharomyces apiculatus*, *S. apiculatus Schweiz* und *S. mali Duclauxi*. Diese Hefen wurden in Bierwürze kultiviert. Es wurden stets junge, nicht über 24 Stdn. alte Zellen benutzt. Die Zucker wurden rein und in 10% Lsg. des Hefewassers benutzt. Ein Tropfen des Hefesediments wurde in 10 ccm der sterilisierten Zuckerlsg. gebracht u. dieses Gemisch bei 25° gehalten. Die beifolgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder. † bedeutet, daß die Hefe angegriffen hat. *Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 600—5. 9/11. [29/7.*.]* ABDERHALDEN.

Henry E. Armstrong, *Studium über Enzymwirkung*. — *Lipase*: Nach einem Überblick über unsere Kenntnisse der Lipase bestätigt Vf., daß die Ricinuslipase *S.* zur Entfaltung ihrer Wrkg. braucht. Asparaginsäure und Glutaminsäure sind sehr wirksam, Glykokoll und Asparagin dagegen ohne Wrkg. (*Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 606—8. 9/11. [29/7.*.]*) ABDERHALDEN.

Gustave Loisel, *Versuche über die Giftigkeit der Eier*. Im Verfolg früherer Unterss. (*Journal de l'Anat. et de la Physiol. 1904. 536 und 1905. 58; C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 227 und 325; C. 1904. II. 1061 und 1158*) stellt Vf. fest, daß das Eigelb von Huhn, Ente und Schildkröte giftige Substanzen enthält, die bei intravenöser und subkutaner Injektion und bei Injektion in die Körperhöhle bei Kaninchen tödlich wirken. Das Hühnereigelb ist weniger, das Eigelb der Schildkröte giftiger als das der Ente. Das Eierweiß der Schildkröte ist gleichfalls giftig; das der anderen Tiere hat Vf. bisher noch nicht untersucht. In allen Fällen gingen dem Tode Erscheinungen einer akuten Intoxikation des Centralnervensystems voraus. (*C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 730—31. [6/11.*.]*) RONA.

W. Nikolajew, *Über den Einfluss der Jodeiweißverbindungen auf die Pulsfrequenz*. Jodeiweiß- u. Jodalbunosenpräparate (*C. F. BOEHRINGER & SÖHNE*) riefen regelmäßig eine maximale Steigerung der Pulsfrequenz hervor. Störungen im Wohlbefinden der Tiere wurden nicht beobachtet. (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 447—66. 8/11. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakologie.*) ABDERHALDEN.

Robert T. Frank, *Die elektrische Leitfähigkeit des Blutes während der Koagulation*. Es liefs sich während der Koagulation des Blutes keine konstante u. deutliche Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen. (*Amer. Journ. of Physiology 14. 466—68. 1/11. Pathol. Lab. of the College of Physicians and Surgeons. Columbia-Univ.*) ABDERHALDEN.

Julius Schmid, *Über den Ausscheidungsort von Eiweiß in der Niere*. Das Eiweiß, das nach Injektionen von Hühnereiweiß im Harn erscheint, nimmt seinen Weg mit den im Blut frei gelösten Substanzen durch den Glomerulus. Es geht dies daraus hervor, daß seine Ausscheidungsgröße durch diejenigen Diuretika (wie Koffein, Salze) gesteigert wird, die die Filtration vermehren, während andererseits Diuretika wie Phlorhizin keinen Einfluß hatten. Die anderen filtrierenden Stoffe, wie Harnstoff und Kochsalz, bleiben, wie es erscheint, unbeeinflusst. (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 419—28. 8/11. Marburg. Pharmak. Inst.*) ABDERH.

L. Borchardt, *Über den Einfluss des Eiweißstoffwechsels auf die Acetonkörper-*

ausscheidung. Man kennt Stoffe, welche die Ausscheidung der Acetonkörper (β -Oxybuttersäure, Acetessigsäure, Aceton) vermehren, und welche, die sie hemmen. Die Kohlehydrate wirken nur in letzterem Sinne, die Fette u. Proteine sowohl hemmend wie vermehrend. In den Fetten hemmt die Glycerinkomponente, während die Fettsäuren vermehrend wirken. Unklar ist, in welchem Sinne die einzelnen Gruppen des Eiweißmoleküls wirken. Jeder Eiweißkörper, der arm an Monoaminosäuren ist, wirkt hemmend. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 388—400. 8/11. Wiesbaden. Städt. Krankenhaus.)
ABDERHALDEN.

Rudolf Cohn, *Zur Frage der Glykokollbildung im tierischen Organismus.* Vf. sucht durch Verss. an Kaninchen die Frage zu entscheiden, ob das in Form von Hippursäure ausgeschiedene Glykokoll im tierischen Organismus nur aus Eiweiß stammt, oder aber, ob es synthetisch aus NH_3 und Essigsäure sich bilden kann. Da die subkutanen Injektionen von essigsaurem NH_3 Steigerung des Eiweißzerfalles bewirkten, so bleibt unentschieden, ob die tatsächlich beobachtete Zunahme der Hippursäurewerte auf diese oder auf das essigsaure NH_3 direkt zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 435—46. 8/11.)
ABDERHALDEN.

Jean Camus u. Ph. Pagniez, *Untersuchungen über die Fettsäuren. Experimentelle Verletzungen.* Einführung von Fettsäuren verschiedener Provenienz — meist aus Leinöl und Baumwollöl gewonnen — in die Luftwege von Kaninchen und Hunden ruft in den Lungen Veränderungen hervor, die an die Lungentuberkulose erinnern. Wahrscheinlich ist den Fettsäuren bacillären Ursprungs, namentlich denen der Tuberkelbacillen, eine wichtige Rolle in der Hervorbringung der lokalen Läsionen, die von diesen Organismen herrühren, zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 737—39. [6/11.*].)
RONA.

E. Erdmann und E. Vahlen, *Über die Wirkungen des p-Phenylendiamins und Chinondiimins.* Das p-Phenylendiamin, ein in Parastellung amidiertes Anilin, wird in der Technik zum Färben von Rauchwaren verwendet und speziell zum Braun- u. Schwarzfärben der Haare. Mit der Zeit hat sich herausgestellt, daß diese Verb. sanitäre Übelstände herbeigeführt hat. Die mit seiner Darst. beschäftigten Arbeiter litten an Eczemen, an asthmatischen Beschwerden, Magenaffektionen und Augenentzündungen. Das p-Phenylendiamin ist als Blutgift angesprochen worden. Vff. bestreiten dies u. führen die braune Färbung der Schleimhäute auf die Verb. selbst zurück. — Das p-Phenylendiamin wird durch alle Oxydationsmittel leicht verändert. Selbst der O der Luft oxydiert an der Oberfläche. Wird eine Lsg. mit kalter Kaliumpermanganatlg. im Überschufs versetzt, so spaltet sich der aromatische Kern mit größter Leichtigkeit auf. Der C wird zu CO_2 u. etwaß Oxalsäure oxydiert. Der Stickstoff geht zum größten Teil in NH_3 , zum kleineren in Blausäure über. Bei milderer Oxydation wird der Ring nicht gesprengt. Man erhält als erstes Oxydationsprodukt das *Chinondiimin*. Es enthält zwei H weniger als das p-Phenylendiamin. Es ist als ein Chinon aufzufassen, dessen beide OH-Atome durch je eine NH-Gruppe ersetzt sind: $\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{NH}$. Es entsteht fast quantitativ beim Schütteln von p-Phenylendiaminlg. mit Bleisuperoxyd. Das Chinondiimin ist sehr zersetzlich. Es tritt dabei Polymerisation zu einem schwarzbraunen Farbstoff ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$)₃ ein. Man erhält diesen am besten durch Oxydation des p-Phenylendiamins mit H_2O_2 in schwach alkal. Lsg. Durch SS. zerfällt Chinondiimin in Chinon und NH_3 .

Während der Farbstoff selbst sich im tierischen Organismus indifferent verhält, ist das Chinondiimin ein heftiges lokales Reizmittel auf Schleimhäuten. p-Phenylen-

diamin erzeugt einestheils heftige Entzündung der Schleimhäute und anderenteils Krampfanfälle. Erstere Wrkg. ist offenbar auf die B. von Chinondiimin zurückzuführen. Die Reiz- und Ätzwrkg. auf die Magen- und Darmschleimhaut ist so groß, daß große, kräftige Kaninchen bei Eingabe von 0,12—0,4 g Chinondiiminchlorhydrat eingehen. Es wurden ferner beobachtet Speichelfluß, Exophthalmus, Ödem des Halses, Anschwellen der Zunge. Die Krampfwrkg. gehört dem Phenylendiamin an. — Vff. kommen zum Schlusse, daß p-Phenylendiamin als Färbemittel lebender menschlicher Haare unbedingt zu verwerfen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 401—18. 8/11. Halle. Pharmak. Inst. u. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.)
ABDERHALDEN.

A. Jodlbauer u. H. Salvendi, Über die Wirkungen von Akridin. Die Unterss. erstrecken sich auf die pharmakodynamische Wrkg. des Akridins, welches photodynamisch sehr stark aktiv ist, um es eventuell therapeutisch zu verwenden. Es werden die örtlichen und resorptiven Wrkgg. der Verb. beschrieben, welche sich bei diesen sowohl an Kalt-, als auch Warmblütern ausgeführten Verss. einstellten. Erwähnenswert ist, daß nach subkutaner Injektion das Blutserum, sowie alle Organe, namentlich Urin und Galle fluoreszieren. Im Urin befindet sich das Akridin in Form der gepaarten Schwefelsäure seines Oxydationsprod. Bei Fischen, die in 0,008%ig. Akridinlg. (in Brunnenwasser) eingesetzt waren, erfolgte der Tod im Lichte stets schneller als im Dunkeln, bezw. im zerstreuten Tageslichte. Auf Paramacien wirkten Akridin und seine Derivate viel stärker als Chinin, wie DANIELSOHN festgestellt hatte. Von den Derivaten waren die Methylverb. von stärkster Wrkg., und es schien, als ob die Wrkg. dann am meisten gesteigert war, wenn die Methylierung an den beiden Seitenringen stattfand (Akridingelb, Benzoflavin), und geringer, wenn das CH₃ am Pyridinkerne sitzt (Methylakridin). Doch wird die stärkere Wrkg. bei Akridingelb und Benzoflavin vielmehr mit den NH₂-Gruppen zusammenhängen, denn Phosphin (Aminophenylaminoakridin) wirkte viel intensiver als Akridin; die Einführung der Phenylgruppen ist ohne Belang.

Hinsichtlich der Verwendbarkeit von Akridin für die Therapie unter Ausnutzung der photodynamischen Wrkgg. sind Vff. der Ansicht, daß der äußerlichen Verwendung der starke Reiz im Wege steht. Subkutan kann Akridinchlorhydrat in 1%ig. Lsg. unbeanstandet verabreicht werden. Zu beachten ist dabei, daß die Verb. immerhin giftig ist, und daß seine toxische Dosis sehr nahe der letalen liegt. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Therap. 15. 223—40. Pharmakolog. Inst. München. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Carl J. Wiggers, Die Wirkung von Adrenalin auf die Gehirngefäße. Bei Durchspülung des isolierten Gehirns bei konstanter Temperatur und gleich bleibendem Druck mit einer passenden Lsg. und beständigen Kontrolle des gesamten Ausflusses aus den Venen kann der Einfluß auf den Gefäßumfang festgestellt werden. Die Gehirngefäße verhielten sich dem Adrenalin gegenüber, wie die übrigen Gefäße, woraus auf das Vorhandensein von Vasokonstriktoren geschlossen werden darf. (Amer. Journ. of Physiology 14. 452—65. 1/11. Michigan. Physiol. Lab. of the Univ.)
ABDERHALDEN.

W. H. Thompson, Die physiologische Wirkung der Peptone und verwandte Produkte. Teil 7: Der Stoffwechsel des Arginins. Die an Hunden ausgeführten Verss. über das Verhalten des Arginins im tierischen Organismus (vergl. Journ. of Physiology 32. 137; C. 1905. I. 892) ergaben, daß individuelle Unterschiede bestehen. Der Anteil N, der als Harnstoff wieder erscheint, schwankt sehr (z. B. 52,99%, 77,03%, 37,6%). Ein Teil der Harnstoffs wird rasch ausgeschieden, ein Teil langsam. Letzterer Teil dürfte aus dem Ornithin-, ersterer aus dem Guanidin-

komplex hervorgehen. Bei subkutaner Einführung des Arginins wurden konstantere Werte erhalten. Die Harnstoffzahlen stiegen. Es wurden bis 100% des Arginin-N als Harnstoff ausgeschieden. Das Lösungsmittel (0,9% NaCl-Lsg.) übt auf die Harnstoffausscheidung einen schwankenden Einfluss aus, bald war eine solche nachweisbar, bald nicht. Ein Teil des Arginin-N wird als NH_3 ausgeschieden. Ein Teil des NH_3 erscheint sofort, während ein Teil allmählich zur Ausscheidung gelangt. Im Harn und im Kot konnten weder Ornithin, noch Putrescin aufgefunden werden. In einigen Fällen wurde N-Retention beobachtet. Während der Verss. stieg das Körpergewicht der Versuchstiere. (Journ. of Physiology 33. 106—24. 9/11. Dublin. Inst. of Medicine. Trinity College.)
ABDERHALDEN.

Eli Crespolani, *Wie verhält sich Kaliumnitrat bei der Fäulnis, in Bezug auf die Toxikologie der Salpetersäure und der Nitrate?* Um den Einfluss der Fäulnis auf das Kaliumnitrat zu untersuchen, fügte Vf. zu 300 g mit der gleichen Menge W. versetztem Pferdefleisch ca. 1 g KNO_3 zu u. überließ das Gemisch 7 Monate lang der Fäulnis. Es konnte gezeigt werden, dass das Nitrat während der Fäulnis vollständig in salpetrige S. und dann in Ammoniak reduziert wird, u. diese Reduktion bald nach Beginn der Fäulnis statt hat. Sie vollzieht sich selbst bei relativ namhafter Nitratmenge bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnismässig kurzer Zeit quantitativ. Die Reduktion ist zum Teil auf den bei der Zers. von hydrolytischen Spaltungsprodd., wie Leucin, Tyrosin, auftretenden H zurückzuführen, zum Teil auf die Ggw. von H_2S . (Boll. Chim. Farm. 44. 697—700. Oktbr. [20/5.] Bologna. Lab. di Chim. Farmac. e Toxic.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Über die Bildung des Amylalkohols bei der Hefegärung.* Vf. bespricht verschiedene ältere Ansichten über die B. des Fuselöles und verweilt aber dann besonders lange bei den in letzter Zeit (S. 156) von F. EHRLICH, dem Entdecker des Isoleucins, entwickelten Theorien. — Außerdem betont Vf. das infolge der zahlreichen neuen Anwendungen des Fuselöles in den letzten Jahren gesteigerte Bedürfnis nach demselben. Zur Zeit seien in Bezug auf den *Amylalkohol* zwei verschiedene, scheinbar sich widersprechende Probleme an der Tagesordnung. Einerseits verlangt man nach einem Gärungsverf., wonach die B. des Amylalkohols vollständig vermieden und nur reiner Äthylalkohol geliefert werde. Andererseits sucht man mit Rücksicht auf den durch die gesteigerte Nachfrage bewirkten hohen Preis des Amylalkohols nach einem rationellen Darstellungsverf. für diesen. Nach des Vfs. Meinung müsse das erstgenannte Problem vollkommen illusorisch sein, da es nicht gelingen wird, die Aminos., welche nach den Verss. von EHRLICH zu der B. des Amylalkohols Anlaß bieten, aus der Hefe und den Ausgangsmaterialien der Spiritusfabrikation zu entfernen. Das zweite Problem erscheine jedoch nach den Arbeiten EHRLICHs leichter realisierbar, denn dieser habe gezeigt, dass durch Zusatz von Leucin u. Isoleucin zur Gärungsmasse die Ausbeuten an Amylalkoholen wachsen. Es handelt sich im wesentlichen also um die Beschaffung der erforderlichen Mengen Aminosäuren, was nach Ansicht des Vfs. einfach und wirtschaftlich zugleich ist. Die Eiweißkörper der Brauerei- und Brennereitrebern können durch Einw. von Mineralsäuren leicht in Aminosäuren übergeführt werden; durch Zusatz von 5—6 kg dieser peptonisierten Schlempen zur Maische kann der Gehalt des erzielten Äthylalkohols an Amylalkohol bedeutend gesteigert werden, u. zwar proportional der zugesetzten Menge an Aminosäuren; die Menge des so erzeugten Amylalkohols kann 5—6% von der Äthylalkoholmenge betragen. — Eine andere Quelle für

die Darst. des Amylalkohols besteht in der Selbstverzehrung der Hefe. Der Amylalkohol tritt bei diesem Vorgang erst dann auf, wenn die Aufzehrung der Hefe schon sehr vorgeschritten ist, die Zunahme an Amylalkohol hört erst mit dem Absterben der Hefezellen auf, ein Beweis, daß die B. des Amylalkohols nicht durch die Lebetätigkeit der Hefe, sondern durch die Wrkg. einer von den lebenden Hefezellen abgeschiedenen Diastase bedingt wird.

Vf. erhofft in dieser Richtung eine industrielle Darst. des Amylalkohols. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 393—97. Oktober. Vortr. vor d. internat. Kongress f. Zuckerf. u. Brennerei zu Lüttich. [7/7.*]) HÖNIGSBERGER.

Thomas Anderson Henry u. S. J. M. Auld, *Über das angebliche Vorkommen von Emulsin in der Hefe*. Vf. weisen nach, daß die Glucoside, welche durch Hefe zerlegt werden, dieselben sind, welche von dem Emulsin angegriffen werden. Auch die Bedingungen, unter denen die Hefe wirkt, sind dieselben, wie beim Emulsin. Es gilt dies ganz besonders für die Temperatur. Offenbar erzeugt auch die Hefe Emulsin. Vf. stellten zunächst fest, daß die Hefe *Amygdalin* spaltet, und zwar vollständig. Auch Hefeprefssaft hat dieselbe Wrkg. *Blausäure* hat einen geringen Einfluß auf die Spaltung des *Amygdalins* durch Hefe. — *Pepsin* zerstört die Aktivität des Emulsins der Mandel, *Trypsin* dagegen hat wenig Einfluß. *Papaoyotin* zeigt eine geringe Einw. Die proteolytischen Fermente der Hefe entsprechen nach diesem Verhalten wohl dem *Trypsin*. — Hefe spaltet *Salicin*, *Mandelnitrilglucosid*, *Arbutin*, *Phaseolinatin*, dagegen greift sie *Quercitrin*, *Digitalin* und *Sinabin* nicht an. — Vf. suchten ferner den Hefeprefssaft durch Hitzekoagulation zu fraktionieren. Sie erhielten bedeutende Ndd. bei 48°, 55°, 58° und 65°. Die Aktivität des Prefsstoffes gegen *Amygdalin* nahm mit steigender Temperatur zu. Bei 58° liegt das Optimum, während Erhitzen auf 70° die Aktivität zerstört. Die Zunahme der Aktivität hat ihren Grund in der steigenden Konzentration und vor allem in der Beseitigung der Wrkg. der anderen Fermente, speziell der Endotryptase. — Mit A. werden alle Fermente des Hefeprefssaftes gleichmäßig gefällt. Man kann das glucosidolytische Enzym frei erhalten, wenn man den Prefsstoff auf 58° erhitzt und dann mit A. fällt. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 568—80. 9/11. [22/7.*])

ABDERHALDEN.

M. Schenk, *Über Selbstverdauung einiger Hefearten (obergärige Hefe, Brennereihefe, Kahlhefe)*. Unterss. über die Prodd. der Selbstverdauung der Hefe liegen nur bei untergäriger Hefe vor (Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 159. 313; C. 1903. II. 591. 799), weshalb Vf. die Lücke durch Unterss. an anderen Hefen zu ergänzen suchte. Die obergärige Hefe erzeugt bei der Selbstverdauung Bernsteinsäure, Tyrosin, Leucin, Adenin, Hypoxanthin in Spuren, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Arginin, Guanidin, Lysin, Tetramethylendiamin. Auf Milchsäure, die von Brennereihefe und Kahlhefe geliefert wird, wurde nicht untersucht. Die Prüfung der Prodd. der obergärigen Hefe auf die Ggw. von Histidin und Cholin mußte aus äußeren Gründen unterbleiben. Die Selbstverdauungsprodd. der Brennerei- u. Kahlhefen enthielten die bei der obergärigen Hefe aufgeführten Substanzen, außerdem Milchsäure, mehr Hypoxanthin als bei der letzteren Hefe, Uracil und Cholin; Glutaminsäure war bei ihnen vielleicht in Spuren vorhanden, Arginin und Guanidin ließen sich nicht auffinden. Es stehen sich also einerseits die ober- und untergärige, andererseits Brennerei- u. Kahlhefen ihren Verdauungsprodd. nach einander sehr nahe. Das Fehlen von Arginin bei Brennerei- und Kahlhefen kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß hier alles Arginin, falls es überhaupt in den Eiweißsubstanzen dieser Hefen präformiert vorkommt, unter B. von Tetramethylendiamin gespalten worden ist. Möglicherweise könnte es sich aber auch um die Wrkg. der von SHIGA (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 505; C. 1904. II. 1327) in der

Hefe nachgewiesenen, von A. KOSSEL und DAKIN zuerst im tierischen Organismus gefundenen Arginase handeln (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 321; 42. 181; C. 1904. I. 1366; II. 959).

Bei Bearbeitung der verschiedenen Hefesorten fielen noch folgende Erscheinungen auf. Die ausgelaugten Hefezellen, die abfiltriert wurden, färbten sich, soweit sie mit der Luft in Berührung kamen, braun bis schwarz. Eine Ausnahme machte die Brennereihefe, deren Zellen scheinbar nicht verändert wurden und rein weiß blieben. Ferner war eine Differenz in der Tryptophanrk. der Hefen zu bemerken. Die Verdauungsfl. von der obergärigen und der Brennereihefe gaben starke Tryptophanrk., reine Kahlhefe keine Spur dieser Rk. Diese Beobachtungen haben insofern praktischen Wert, als sie die Unterscheidung reiner Brennerei- und Kahlhefe zulassen. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 397—99. 409—10. 416. 19/10. 26/10. 2/11. Physiol. Inst. Univ. Marburg.)
PROSKAUER.

C. Gorini, *Über die Bakterienflora des Granakäses*. Die Ansichten darüber, welche Bakterienarten die Reifung der verschiedenen Käsesorten bewirken, sind noch ungeklärt. Bei der Unters. von *Granakäse* fand Vf., daß die Bakterien in der Käsemasse unregelmäßig verteilt sind. In der Hauptsache aber besteht die n. Bakterienflora eines Granakäses aus a) den eigentlichen *Milchsäurefermenten* und b) den *säureabbildenden* peptonisierenden Fermenten, den Laktosekaseinfermenten nach Vfs. (vgl. S. 1548) Klassifizierung. Zur ersteren Gruppe gehören verschiedene Arten, Kokken, Kokkenbazillen und Bazillen, zur zweiten Gruppe zwei Arten von Kokken. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 396—98. 15/10.* [7/9.] Mailand. Bakt. Lab. d. höheren landw. Schule.)
ROTH-Breslau.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Bode, *Desinfektionswirkung und Desinfektionsmittel*. Vf. erläutert die Gesichtspunkte, von denen aus man die Wrkg. von Desinfektionsmitteln zu untersuchen hat. Zu berücksichtigen sind dabei das mögliche Nährsubstrat, die Temperatur, bei der die desinfizierende Wrkg. erfolgen soll, bisweilen auch die Dauer der Einw. u. endlich die Einw. auf die Geräte, soweit die Technik in Betracht kommt. Auch der Gehalt des Desinfektionsmittels, wie es der Handel liefert, muß bekannt sein. Der schweflige saure Kalk z. B. schwankt in seinem Gehalte an SO_2 , anders ist es bei Verwendung von Kaliummetasulfit, das WINDISCH empfohlen hatte. Eine Kontrolle der Desinfektionsmittel vor der Verwendung ist durchaus nötig, diese hat sich auch auf etwaige Verunreinigungen des Präparates zu erstrecken. So fand Vf. nur wenige der gebräuchlichen Desinfektionsmittel frei von As; einige enthielten sogar beträchtliche Mengen davon. Die Kontrolle der Desinfektionsmittel, die unter einem die Zus. nicht kennzeichnenden Namen in den Handel kommen, gestaltet sich schwierig, da Angaben über die Zus. selten gemacht werden. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 425—26. 9/11.)
PROSKAUER.

Eichholz, *Über Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd*. Kritik zu der Arbeit von E. BAUMANN (S. 158). Vf. hält die Ergebnisse BAUMANNs, „so weit sie neu sind“, nicht immer für ganz einwandfrei. Die Mengen von $0,54\text{‰}$ H_2O_2 genügen nicht, um Milch wirklich keimfrei zu machen. Die Verss. mit pathogenen Mikroorganismen werden als nicht beweisend bezeichnet, weil BAUMANN die Reinkulturen von Krankheitserregern zu sterilisierter u. nicht zu bakterienhaltiger Milch zusetzte, eine Versuchsanordnung, die sich zu sehr von den Verhältnissen der Praxis entferne. Die Katalase wirkt in keiner Weise verstärkend auf die bakteri-

zide Kraft des H_2O_2 , ein, vielmehr scheint die Peroxydase den Sauerstoff derartig zu aktivieren. Durch einen Versuch sucht Vf. zu zeigen, daß die bakterizide Wrkg. des H_2O_2 in katalasearmen Fl. viel stärker ist, als in katalasehaltigen. Wenn also BAUMANN für seine Abtötungsvers. sterilisierte Milch verwendet, die gar keine Katalase enthält, so muß er zu falschen Ergebnissen kommen. Das H_2O_2 konnte bei der BAUMANNschen Versuchsanordnung seine ganze bakterizide Kraft auf die zugesetzten Testbakterien vereinigen, ohne daß, wie es in der Praxis sein würde, andere Bakterien in Konkurrenz treten. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 500 bis 501. Nov.)
PROSKAUER.

Eichholz, *Das Verhalten der Kuhmilch zu fuchsinschwefliger Säure und ein Nachweis des Formalins in der Milch.* Verfasser kritisiert die SELIGMANNschen Ausführungen (S. 78). In Verkenennung der Absichten, welche der Arbeit von SELIGMANN zu Grunde liegen, bemängelt Verfasser die Anwendung des mit Natriumsulfit entfärbten Fuchsin für den expediten Nachweis sehr geringer Formaldehydmengen, wie sie z. B. BEHRING für die Milchkonservierung vorgeschlagen hatte. Vf. erwähnt, daß es einfacher sei, die Entfärbung mit freier SO_2 vorzunehmen, als mit Na_2SO_3 , daß mit dem aus SO_2 gewonnenen Reagens niemals in formalinfreier Milch, noch in sonstigen Eiweißlsgg. auch nur die geringste Spur einer Rotfärbung eintrete, während Formalinmilch die Rk. viel deutlicher gäbe als nach SELIGMANN. Vf. verteidigt dann den Nachweis des Formaldehyds durch Dest., den SELIGMANN in berechtigter Weise gerade für gewisse praktische Verhältnisse umgehen wollte. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 499—500. Nov.)
PROSKAUER.

A. Rodella, *Einiges über die Bedeutung der direkten mikroskopischen Präparate für das Studium des Käseereifungsprozesses.* Durch mkr. Unters. der besonders vorbereiteten u. mit Methylenblau- oder Carbolthioninlg. gefärbten Käsemassen liefs sich feststellen, daß die Bakterien in der Käsemasse zu Kolonien angehäuft sind, die verschiedenen Umfang aufweisen und in der M. selbst ungleich verteilt sind. In seltenen Fällen beherbergen diese Bakterienansammlungen anstatt einer einzigen Art, wie es die Regel ist, im Inneren auch einige anderen Arten zugehörige Formen. Die Zwischenräume von einer Bakterienanhäufung zur anderen sind im allgemeinen nicht ganz frei von Mikroben, sondern es finden sich solche in größerer oder geringerer Menge darin zerstreut vor. In einigen Fällen können sie dort fehlen. Das mkr. Bild gibt somit ein ausgezeichnetes Mittel zur Beurteilung der Bakterienflora an die Hand. — Weitere Erörterungen führen Vf. zu der Ansicht, daß die Frage der Käseereifung studiert werden muß 1. an dem direkten mkr. Befund, 2. an dem aeroben und anaeroben Kulturbefund und 3. an Verss. mit absol. steriler Milch oder ähnlichen sterilen Substanzen, unter Hinzufügung der verschiedenen aus Käse isolierten Fermente, seien nun diese einzeln oder verschiedenartig miteinander verbunden. Der direkte mkr. Befund muß auch auf die Versuchskäse ausgedehnt werden.

In einem Nachtrag werden einige Einwände widerlegt, die v. FREUDENREICH gegen die vom Vf. in seiner Arbeit: „Über die in der n. Milch vorkommenden Anacrogenen und ihre Beziehungen zum Käseereifungsprozesse“ (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 504; C. 1905. I. 395) ausgesprochenen Ansichten erhoben hatte. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 143—53. Kgl. Milchw. Vers.-Stat. Lodi.)
PROSKAUER.

C. Hartwich, *Die Verbreitung alkoholischer Genußmittel auf der Erde.* Vf. gruppiert die Ausgangsmaterialien für die Alkoholdarst. nach der Leichtigkeit seiner B. daraus; die erste Gruppe umfaßt diejenigen, welche Zucker enthalten,

der direkt vergären kann, nämlich Glucose (Honig, Palmensaft, Pulque, aus dem Saft von Agavenblättern in Mexiko dargestellt, und *Wein*, womit solche Getränke benannt seien, die durch direkte Vergärung von dazu geeignetem Zucker erhalten werden). Bei der zweiten Gruppe vergärt das Ausgangsmaterial nicht ohne weiteres, es müssen Gärungserreger von aussen hineingebracht werden (Milch, Kumys, Kefir); in dieser Gruppe findet sich Milchzucker. In der dritten Gruppe enthält das Ausgangsmaterial Rohrzucker (Zuckerrohr); die vierte Gruppe umfasst die stärkehaltigen Rohstoffe (Früchte und Samen von Gramineen, unsere Cerealien, Mais, Quinoa in Amerika, Reis in Ostasien, Sorghum und Eleusine in Afrika, Mandioka-, Bataten-, Yuccawurzeln etc.), die Gärung wird durch Diastase, durch Feuchtliegenlassen des Getreides, durch Erhitzen, durch Kauen als Brot hervorgerufen, und die so entstehenden Getränke sind Biere.

Vf. bespricht dann den Alkoholgehalt der Getränke und die nochmalige Dest. zur Verstärkung (Branntwein). Unabhängig vom Abendlande scheinen die Chinesen und Japaner die Dest. gefunden (Kampfer, Pfefferminzöl), sich auch anderer Apparate bedient zu haben. Die Verbreitung läßt erkennen, daß manche Gebiete noch jetzt sich des A. enthalten, manche erst durch Einfuhr zu seiner und seiner Bereitung Kenntnis gekommen sind. Der Ursprung der Bierbereitung dürfte in Vorderasien, der der Weinbereitung bei semitischen Völkern Vorderasiens liegen. Über die Heimat der verschiedenen Getränke und ihren Zug durch Welt und Geschichte wolle man das Original nachsehen. — Die *Wirkung des schwarzen Tees* und *Kakaos* wäre vielleicht eine kräftigere, eine besonders für die Ausnutzung der Xanthinbasen rationelle, wenn die Spaltung erst durch das Ptyalin des Speichels oder das Ferment der Bauchspeicheldrüse hervorgerufen würde; freilich könnten dadurch listige Geschmacksveränderungen eintreten. (Apoth.-Ztg. 20. 825—27. 838—40. 14/10. u. 18/10.)

BLOCH.

Medizinische Chemie.

Julius Schmid, *Über den Einfluss von Fettsäurearreicherung auf die Größe der Zuckerausscheidung im Phlorhizindiabetes. Ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft des Glycerins im Tierkörper.* Bekanntlich erscheinen verfütterte Fettsäuren als Neutralfett in Chylus wieder. Woher das zu dieser Synthese nötige Fett stammt, ist unentschieden. Vf. denkt an die Kohlehydrate als Quelle des Glycerins u. verfütterte zu diesem Zwecke einem durch Phlorhizin praktisch glykogenfrei gemachten Tiere Fettsäuren. Immer sank die Zuckerausscheidung, gleichzeitig auch der Stickstoffgehalt des Urins. Dieses Resultat gibt keinen Anhaltspunkt für die Glycerinbildung aus Zucker. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 429—34, 8/11. Marburg. Pharmak. Inst.)

ABDERHALDEN.

J. E. Goldthwait, C. F. Painter u. R. B. Osgood u. F. H. McCrudden, *Untersuchungen über den Stoffwechsel bei Osteomalacie.* Bei der Osteomalacie findet eine Entkalkung der Gewebe statt. Vf. fanden Kalk im Urin 3,859 g, in den Fäces 1,80 g. In der Nahrung waren aufgenommen worden 4,56 g, somit waren 1,10 g verloren gegangen. Die Entkalkung wird der Wrkg. einer S., speziell der Milchsäure, zugeschrieben. Vf. bezweifeln diese Annahme. Es gibt Fälle von Osteomalacie, bei denen keine Milchsäure im Harn auftritt, und andererseits findet man unter den verschiedensten Umständen Milchsäure im Urin. Mit der Entkalkung der Knochen geht ein Ersatz durch organ. Substanz Hand in Hand. Diese zeichnet sich durch einen hohen S- u. niedrigen P-Gehalt aus. Zu gleicher Zeit beobachtet man, daß Magnesium im Organismus zurückgehalten wird. Durch Kastration kann

der Prozeß unterbrochen und Kalkretention bewirkt werden. (Amer. Journ. of Physiology 14. 389—402. 1/11. Lab. of Physiol. Chem., HARVARD Medic. School.)
ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

D. B. Dott, *Mekonsäure*. Vf. meint, daß einigen Beobachtungen u. Schlüssen in der Arbeit von MALLINCKRODT u. DUNLOP (S. 913) nicht die Neuheit zukommt, die dafür in Anspruch genommen ist. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 548. 21/10.)

LEIMBACH.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Eusemin, ein Anästhetikum für zahnärztliche Zwecke, enthält in 100 Teilen physiologischer Kochsalzlg. 5 g 1⁰/₀₀ig. Adrenalinlg. und 0,75 g Cocainchlorhydrat. — *Täniol* ist ein Wurmmittel, dessen Bestandteile *Sebirol*, d. i. das wirksame Prinzip einer Embeliaart, Dithymolsalicylat und Terpentinöl sein sollen. — *Anticilloid* werden Urethralstäbchen mit 10% Protargol genannt. — *Antidiabeticum fluidum* soll aus 97,78% Extr. senecionis fuchsii aquos. fluid., 2% Alkalien, 0,2% Salicylsäure und 0,02% Trypsin bestehen. — *Fagacid* (S. 1280) wird nach dem Verf. des DRP. Nr. 163446 (S. 1207) dargestellt. — *Urocitral*, das als Theobromin-Natriumcitrat bezeichnete Diuretikum (C. 1905. I. 283) entspricht nach ZERNIK nicht der für dieses Präparat aufgestellten Formel $C_7H_7O_3N_4Na \cdot C_3H_4(OH)(COONa)_3$, sondern wahrscheinlich der Zus. $3(C_7H_5O_2N_4 \cdot NaOH) \cdot C_3H_4(OH)(COONa)_3$. — *Antitänin* ist ein Bandwurmmittel aus Kürbiskernen. — *Brometon* ist tertiärer Tribrombutylalkohol, weißes, kampferartig riechendes u. schmeckendes Kristallpulver, das bei Schlaflosigkeit, Epilepsie etc. Anwendung finden soll. — *Bromotan* ist Bromtanninmethylenharnstoff, ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches bei Ausschlag, Nesseln etc. gute Dienste leisten soll. — *Krelution* und *Kremulsion* sind Kresolseifenpräparate. Ersteres ist eine aus Dericinseife hergestellte Lsg. mit 66% Kresolen, welche grüne, wss. Mischungen gibt, letzteres ein mit Harzseife emulgierbar gemachtes Kresolpräparat für die Tierpraxis. — *Lenicet* (S. 1280) besitzt nach Angabe von R. REISS die Formel $Al_2O_3 \cdot C_2H_4O_2$. — *Fortose*, ein neues, in allen wss. Fl. l., geruch- und geschmackloses Nährmittel, enthält im wesentlichen aus Fleisch hergestellte Hemialbumose. — *Gasterogen* ist ein Hundemagensaft enthaltendes Präparat. — *Metaglycosal*, ein zur Behandlung der Diabetes empfohlenes Präparat, enthält als wirksamen Bestandteil ein Glucosid von der Zus. $C_{88}H_{88}O_{33}$. — *Oliophen* ist eine Lsg. von Salol in einem Auszug von Leinsamen in Olivenöl. — *Plantal* ist eine Spezialität gegen Gicht, Gallensteine und Diabetes, die unter anderem Weinsäure und Citronensäure, sowie deren Alkalisalze enthalten soll. — *Gadose anhydricum* ist ein aus tierischen Fetten hergestellter Salbenkörper. — *Hämostasin* soll ein mit dem Adrenalin identisches Nebennierenpräparat sein. — *Pankreon B* ist ein speziell für die Tierheilkunde bestimmtes Pankreon. — *Pararegulin* ist ein mit 10% Cascaraextrakt emulgiertes fl. Paraffin, *Regulin* ein Gemisch von trockenem Agar-Agar mit 25% Cascaraextrakt. Bewirken beide eine Erleichterung des Stuhlganges. — *Heparon*, *Musculon*, *Ovaron*, *Teston*, *Thyron* und *Splenon* sind Tannoorganpräparate aus Rindsleber, Rindsmuskeln, Ovarien, Stierhoden, Schweineschilddrüsen und Schweinecmlitz, d. h. Organpräparate, die durch eine Behandlung mit Tannin für die Pepsinsalzsäure des Magens unangreifbar gemacht worden sind und daher erst im Darmkanal zur vollen Wrkg. gelangen. — *Trion* ist ein Gemisch von Heparon und Musculon. — *Urogosan* ist ein Gemisch aus 2 Teilen Gonosan mit 1 Teil Hexamethylentetramin. (Pharm. Zeitung 50. 846. 7/10. 870. 14/10. 887. 21/10. 899. 25/10. 921. 1/11. 943. 8/11.)

DÜSTERBEHN.

A. Bianchi, *Jodoform in einer neuen Anwendungsform*. Von den angewendeten Jodpräparaten hat das Jodoform den höchsten Prozentgehalt an Jod (Aiol 24%, Aristol 46%, Sozjodol 56%, HJ 72%, KJ 76%, ClJ 78%, NaJ 84%, NH₄J 87%, Jodol 88%, LiJ 94%, Jodoform 96%). Um die Absorbierbarkeit des Jodoforms durch die intakte Haut zu ermöglichen, schlägt Vf. ein Präparat von der folgenden Zus. vor: Kalium caust. pur. 35 Teile, Aq. dest. 25 Teile, Ac. oleinic. pur. 50 Teile, Jod hisubl. 30 Teile, A. (95%ig.) 30 Teile. — Es stellt eine sirupöse, klare, strohgelbe Fl. dar, l. in W., A., Ä., Chlf., Bzn., CS₂, etc., mischt sich gut mit Glycerin, den Ölen, Fetten, ll. in Guajakol, Terpentin, Eukalyptol, Kreosot. Enthält nicht freies Jod und färbt daher Chlf. und CS₂ selbst nach einigen Tagen bei Licht nicht. 6 Stdn. nachdem das Mittel leicht auf der Hand verrieben war, konnte man im Urin nach der Methode von SADLUND Jod nachweisen; die J-Rk. verschwand nach 24 Stdn. (Boll. Chim. Farm. 44. 702—4. Oktbr. [22/7.] Savigliano. Farmacio dell' Ospedale Maggiore.) RONA.

Fritz Höger, *Über die Ersatzmittel des Cocains*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Darst. und Eigenschaften der bisher in den Handel gebrachten Cocainersatzmittel, nämlich des Tropicocains, Eukains B, Holokains, Akoins, Orthoforms, Orthoforms neu, Nirvanins, Dr. RITERS Anästhesins, Stovains, Aल्पins u. *Novocains*. Das letztgenannte Anästhetikum ist das Monochlorhydrat des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthenols, NH₂ · C₆H₄ · COOCH₂ · CH₂ · N(C₂H₅)₂ · HCl, farblose Kristalle, F. 156°, l. im gleichen Gewicht W. Die durch Alkalien aus der konz. Lag. gefällte freie Base zeigt in wasserfreiem Zustande den F. 58—60°, in wasserhaltigem Zustande (+ 2 Mol. Kristallwasser) den F. 51°. Nach v. BRAUNS soll das Novocain dem Stovain und Aल्पin bedeutend überlegen sein. (Apoth.-Ztg. 20. 886—87. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

F. H. Alcock, *Calcii Carbonas*. Bei Best. der Alkalien in Silikaten durch CaCO₃ und NH₄-Salze ist es wichtig, beide Ingredienzien vor der Schmelze auf ihren Alkaligehalt zu prüfen, besonders den Kalk, der nur sehr schwer alkalifrei zu erhalten ist. Für officinelle Zwecke empfiehlt es sich daher, n. Ammoniumcarbonat als Fällungsmittel für Kalk zu verwenden. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 615. 4/11.)

BLOCH.

Ernst Schmidt und Rudolf Gaze, *Über den Nachweis des mit Holzgeist denaturierten Spiritus in Tinkturen etc.* Der denaturierte A. enthält 1,423% Aceton. Zum Nachweis des letzteren ist die LEGALSche Probe und die Jodoformrk. recht geeignet, während der Nachweis des Methylalkohols durch Überführung in Formaldehyd mittels einer schwach glühenden Kupferspirale von den Vff. nicht empfohlen werden kann. Der Umstand, daß nach vorliegenden Literaturangaben die LEGALSche Probe bei *Senfspiritus* gelegentlich versagt, ist darauf zurückzuführen, daß die amtliche Vorschrift eine kleine Modifikation unerwähnt gelassen hat, die E. SCHMIDT zum Auschluss jeden Zweifels gerade bei diesem Präparat für erforderlich erachtet hatte. Es war nämlich beobachtet worden, daß ein mit altem oder künstlichem, in beiden Fällen stark gelb gefärbtem Senföl bereiteter Senfspiritus die LEGALSche Rk. gab, obgleich die Ggw. von Aceton ausgeschlossen war, während ein mit dem Senföl des Arzneibuches dargestellter Senfspiritus die Rk. nicht zeigte. — Bei der Prüfung des Senfspiritus verfahren Vff. in der Weise, daß sie 10 ccm mit 1 ccm 15%ig. Kalilauge versetzten und von dieser Mischung etwa 10 ccm vorsichtig abdestillierten. 2 ccm dieses Destillats verdünnten sie mit 20 ccm W., setzten 1 ccm einer frisch bereiteten, 1%ig. Nitroprussidnatriumlsg. hinzu, machten mit Natronlauge alkal. und säuerten die zitronengelbe Fl. wieder mit Essigsäure an. Bei Ggw. von acetonhaltigem Holzgeist tritt nach Zusatz der Natronlauge eine rotgelbe, nach

dem Ansäuern mit Essigsäure eine violette Färbung auf. Weitere 5 ccm des Destillats verdünnten sie mit 50 ccm W., setzten 1 ccm Jodjodkaliumlg. (1 g J, 2 g KJ, 10 g W.) hinzu, machten die Fl. mit NH_3 stark alkal. und entfärbten sie nach 10 Minuten, wenn nötig, mit geringen Mengen gepulverten Natriumthiosulfats. Bei Ggw. von Aceton scheidet sich nach einiger Zeit Jodoform aus. — In analoger Weise wurden weitere 19 Spirituspräparate geprüft. (Arch. der Pharm. 243. 555 bis 558. 6/11. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Utz, *Zur Wertbestimmung des Tannins*. Vf. hat 50 Proben teils technischen, teils medizinischen Tannins nach dem Verf. von GLÜCKSMANN (Pharm. Post 37. 429; C. 1904. II. 740) untersucht und beim technischen Prod. Formaldehydzahlen von 53,05—86,79, beim medizinischen Prod. solche von 53,88—100,63 gefunden. Ebenso wie GLÜCKSMANN will auch Vf. die Formaldehydzahl 95 als unterste Grenze für Arzneitannin festgesetzt wissen. (Apoth.-Ztg. 20. 907—8. 8/11. Würzburg. Hygien.-chem. Untersuchungsstation.) DÜSTERBEHN.

Moreau und Biérix, *Sind die Lebertrane, welche sich trüben verfälscht?* Die Pharmakopöen verlangen vom Lebertran, daß er bei 0° nicht erstarre. Der weisse, durch Aufeinanderschichten der Lebern gewonnene Tran trübt sich bei 0° nicht, der sog. Dampftran tut dies jedoch, u. zwar umso stärker, je höher die Temperatur bei seiner Herst. gewesen ist. Um die eingangs erwähnte Forderung der Pharmakopöen zu erfüllen, läßt man den Tran über Winter absetzen und gießt ihn dann klar ab, oder aber man kühlt ihn durch Kochsalz und Eis unter 0° ab und filtriert ihn dann vom ausgeschiedenen, festen Fett ab. Vf. haben ein bei 0° nicht erstarrendes (I.), ein bei dieser Temperatur erstarrendes (II.) und ein mit Eis und Kochsalz behandeltes Öl (III.) untersucht und folgendes festgestellt. Der Jodgehalt dieser 3 Öle war annähernd der gleiche. Das bei 0° erstarrende Öl enthielt um 9,35% mehr feste Fettsäuren, als das mit Eis und Kochsalz behandelte. Die Jodzahl betrug beim Tran I. 141,7, beim Tran II. 160,0, beim Tran III. 161,0, die VZ. 173,7, 173,9, 173,7, der Gehalt an freien Fettsäuren beim Tran II. 0,3414, beim Tran III. 0,335%. — Die Jodzahlen übersteigen also die von der Arzneibuchkommission gezogenen Grenzen. (Union pharm. 1905. Sept.; Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 43. 593—95. 28/10.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

E. Ramann, *Über Bodenkunde und angewandte Bodenkunde oder Technologie des Bodens*. Vf. legt dar, daß die Bodenkunde, hervorgegangen aus den 3 Disziplinen Land-, Forstwirtschaft u. Geologie u. daher in 3 getrennten Richtungen tätig, nicht eher zu wirklichem Fortschreiten gelangen wird, als bis ihre Berechtigung als selbständige Wissenschaft anerkannt ist u. sie von der Technologie des Bodens, d. i. die Anwendung der Lehren der Bodenkunde auf Ackerbau und Pflanzenernährung, geschieden wird. (J. f. Landw. 53. 371—74. München.) MACH.

Adolf Mayer, *Über Selbsterhitzung des Heues*. Von der holländischen Versuchsmolkerei Hoorn sind systematische Verss. angestellt worden, um die sich bei der Selbsterhitzung des Heues abspielenden Vorgänge aufzuklären. In feucht gestapelten, großen Heuhaufen wurden durch Maximaltemperaturen im Innern Temperaturen bis 85 und 96° festgestellt. Bei diesen Temperaturen wurde das Heu, um Selbstentzündung zu vermeiden, auseinander geworfen. Aus dem Inneren des Haufens gesaugtes Gas hatte 7% CO_2 , 12,4% O, 80,60% N. Das Heu, wasserfrei berechnet, hatte sich in der aus einem Vergleich der Analysen I. (nicht erhitztem) u. II. (erhitztem Heu) ersichtlichen Weise verändert. Der eigenartig scharfe Geruch der

hoherhitzten M. ist auf eine B. von Ameisensäure zurückzuführen. Bei den Heustengeln war der Inhalt der äußersten Epidermis ungefärbt, ebenso waren die Zellwände unverändert, dagegen war der Zellinhalt der tiefer gelegenen Zellen ganz schwarz geworden.

Dafs es sich bei der Heuerhitzung höchstens im Anfangsstadium um eine durch Bakterien bewirkte Veränderung handeln kann, sich in der Hauptsache aber ein rein chemischer Prozeß abspielt, wurde durch folgende Versuchsanordnung bewiesen. Eine mit 2 gut schließenden Deckeln versehene cylindrische Büchse wurde mit frischem, etwas feuchtem Heu vollgestopft. Zu möglichst gleichmäßiger Verteilung der Wärme und des Wasserdampfes konnte die Büchse um ihre Achse rotiert werden. Die Büchse hing in einem mit Asbestplatten umgebenen Thermostaten. Durch seitliche Hähne wurde durch die Büchse Wasserdampf durchgetrieben, dann die Hähne geschlossen und der Thermostat auf 95—100° gebracht. Das ursprüngliche Heu hatte die Zus. III., das erhitzte nach 20 Tagen die Zus. IV. Es war

	Asche	Eiweiß	Rohfaser	Rohfett	N-freie Extrakt- stoffe	Pentosane
I.	8,4%	10,8%	31,6%	2,0%	23,2%	24,4%
II.	9,2 „	11,5 „	35,4 „	3,1 „	20,2 „	20,6 „
III.	9,8 „	7,5 „	26,6 „	3,0 „	30,5 „	22,6 „
IV.	12,2 „	8,3 „	55,7 „	4,1 „	10,8 „	8,9 „

also eine ganz analoge Zers. vor sich gegangen, wie bei der natürlichen Erhitzung, nur viel stärker ausgesprochen. Auch vorher sterilisiertes Heu lieferte ein gleiches Ergebnis. Durch die Erhitzung entstehen Stoffe, die in verd. S. und Lauge nicht mehr l. sind, also als Rohfaser bestimmt werden. Der O-Gehalt der Luft in der Büchse war schließlich ganz verloren gegangen u. durch CO₂ nebst etwas Ameisensäure ersetzt. Außerdem war noch weitere CO₂ gebildet, so dafs das Gas nur zur größeren Hälfte aus N bestand. Zog man das Heu zuvor mit W. aus, so fand gleichwohl noch eine Veränderung statt, die nur noch die Pentosane betraf. Ähnlich war das Resultat, wenn man nach W. zur Auslaugung auch noch verd. HCl verwendete. Beinahe ganz unveränderlich wurde das Heu erst durch eine nachträgliche Auslaugung mit verd. Alkalilauge. Es scheint also Stoffe zu geben, die aktiv die Veränderung bedingen, wie Eiweiß und ein Teil der stickstofffreien Extraktstoffe, und andere, die bei dem Prozesse Veränderung erleiden: Pentosane u. ein Teil der stickstofffreien Extraktstoffe. (Milch-Ztg. 34. 550—52. 11/11. Hoorn. Holl. Versuchsmolkerei.)
Woy.

G. Salomone, Einige Bemerkungen über die Pflanzenböden. Vf. beschreibt die Humusbildung von verfaulten Pflanzenresten, aus denen man Dünger und geeignete Pflanzenerde durch geeignetes Trocknen- und Gärenlassen gewinnt. Vf. gibt die Zus. von Humusböden aus Maulbeerbaum, Pappel, Akazie, Ulme, Weide u. Kastanien an, deren Düngewert vielfach zu teuer bezahlt wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 696—704.)
ROTH-Breslau.

D. Prianischnikow, Feldspat und Glimmer als Kaliquellen. Da frühere Verss. des Vfs. zeigten, dafs das Einführen von Ammoniumsalzen in Sandkulturen eine auflösende Wrkg. auf Rohphosphate ausübt (Landw. Vers.-Stat. 46. 459), war es von Interesse, zu prüfen, ob nicht auf andere schwer l. Nährstoffquellen, u. zwar auf kalihaltige Mineralien, wie z. B. Orthoklas, eine ähnliche Wrkg. zu beobachten sei. Die Verss. an Tabakpflanzen ergaben, dafs das Ammoniumnitrat in den mit Orthoklas versehenen Kulturen keine Ernteerhöhung, sondern eher eine kleine Depression,

hervorrief. Weitere vergleichende Verss. mit Orthoklas und Kaliglimmer als Kaliquellen bei gleicher Stickstoffnahrung, ohne Ggw. von Ammoniumsalzen, die an Hirse, Sonnenblumen, Lein, Buchweizen und Gerste angestellt waren, zeigten, daß der Kaliglimmer eine relativ bessere Kaliquelle darstellt, als der Orthoklas, dessen Zugänglichkeit für die Pflanzen ganz minimal ist. (Landw. Vers.-Stat. 63. 151—56. Moskau. Landw. Inst.)

RONA.

W. F. Sutherst, *Die Nützlichkeit gemischter Düngemittel*. Das Mischen von Düngemitteln kann nach Vfs. Beobachtungen die Löslichkeit derselben in verschiedenem Sinne beeinflussen, sie steigern oder auch herabsetzen. Vf. gab zu 1 g Knochenmehl je 1 g verschiedener Salze, liefs nach Befeuchtung mit W. etwa 3 Wochen stehen und bestimmte dann die in 1%iger Citronensäure l. P_2O_5 . Ein entleimtes Knochenmehl, das allein 43,45% l. P_2O_5 lieferte, ergab, mit Ammoniumsulfat stehen gelassen, 44,51%, mit KCl 49,06, Kainit 49,97, Kochsalz 45,30, $NaNO_3$ 47,70, Kochsalz + $NaNO_3$ 44,77% l. P_2O_5 . Enthielt das Knochenmehl aber noch erhebliche Mengen organischer Substanz, so trat bei gleicher Behandlungsweise eine Verminderung der Löslichkeit ein. Diese fiel von 29,06% mit KCl auf 26,54, mit Kainit auf 23,99, mit Kochsalz auf 25,35%. (Chem. News 92. 185. 20/10. Tamworth. Agric. College.)

Woy.

C. von Seelhorst u. A. Mütter, *Versuche mit Kalkstickstoff*. Verss. über den Einfluß des Bodens, der Zeit und der Tiefe der Unterbringung auf die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs, wobei 3 Bodenarten, ein Sandboden, ein lehmiger Sand, ein Lehmboden, benutzt wurden. Mit jeder Bodenart wurden zunächst je 20 kleine Töpfe gefüllt und diese erhielten als Grunddüngung 1 g K_2O als schwefelsaures Kalium, 1,5 g P_2O_5 als Monocalciumphosphat, 0,25 g MgO als schwefelsaures Magnesium, und außerdem noch 12 Töpfe mit dem Sandboden, und diese erhielten neben der Grunddüngung 0,25 g MgO in kohlen-saurem Magnesium, 1 g K_2O in kohlen-saurem Kalium, 1,5 g P_2O_5 citronensäurelösliche Phosphorsäure im Thomas-mehl, noch als Beidüngung in je 2 Töpfen 1 g NaCl und 1 g N in Kalkstickstoff, flach; 1 g NaCl u. 1 g N in Kalkstickstoff, tief; 1 g NaCl, 3 g CaO und 1 g N in schwefelsaurem Ammoniak, flach; 1 g NaCl, 3 g CaO u. 1 g N in schwefelsaurem Ammoniak, tief; 1 g $CaCl_2$, 3 g CaO und 1 g N in Chile; 1 g $CaCl_2$ und 3 g CaO.

Die in einer großen Reihe von Tabellen niedergelegten Resultate ergeben 1. für Sandboden, daß der Kalkstickstoff bei flacher Unterbringung, auch wenn diese frühzeitig geschehen ist, stets sehr schädlich gewirkt hat. Bezüglich der N-% der Ernte, sowie der in der Ernte gewonnenen N-Menge ergab sich eine sehr bedeutende Anreicherung des prozentischen N-Gehalts der Ernteprodukt durch die Stickstoffdüngung; diese ist besonders groß nach Düngung mit Kalkstickstoff. 2. Der sandige Lehm. Der Kalk-N bringt auf sandigem Lehmboden eine bedeutende Erntesteigerung hervor und ist dem schwefelsauren Ammoniak im Düngwert wenigstens gleich zu setzen; nur bei flacher Anwendung unmittelbar vor der Saat hat er schädigend gewirkt. 3. Der Lehmboden. Sämtliche N-haltige Düngemittel haben große Erntesteigerungen hervorgebracht.

Was den Einfluß der Beidünger auf die Wirksamkeit des Kalk-N anlangt, so haben Verss. mit Sandboden gezeigt, daß die kohlen-sauren Kalk-N-Töpfe ganz dieselben Krankheitserscheinungen zeigten, wie die entsprechenden schwefelsauren. Ferner wirkte die kohlen-saure Zudüngung in allen Fällen ungünstiger als die schwefelsaure. Das Resultat der Ernte ist in Tabellen zusammengestellt. — Was die Nachwirkung der N-Düngungen betrifft, so ergab sich aus den Verss. an Buchweizen auf lehmigem Sand und Lehmboden, daß der Kalk-N in ganz ähnlichen

Mengen in der Ernte zurückgewonnen wird, wie der N des schwefelsauren Ammoniaks; nur bei später und flacher Unterbringung sind die Mengen viel geringer.

Von dem unmittelbar vor der Bestellung flach untergebrachten Kalk-N abgesehen, ist die Ausnutzung des Kalk-N auf sandigem Lehm 69—78%, auf Lehm 72—87%, die Ausnutzung des Salpeter-N = 100 gesetzt. Auf lehmigem Sand hat die Ausnutzung des Kalk-N die des schwefelsauren Ammoniak-N meist übertraffen, auf dem Lehm hat das tief untergebrachte schwefelsaure Ammoniak dagegen höhere N-Ernte ergeben.

Während auf dem sandigen Lehm und auf dem Lehmboden der Kalk-N nur bei der späten und flachen Unterbringung schädliche Eigenschaften gezeigt hat, ist der Hafer auf dem Sandboden in allen Fällen geschädigt. Die durch den Kalk-N hervorgerufenen Vergiftungserscheinungen beruhen auf zweierlei Ursachen; die Schädigung der Keimpflanzen ist anderer Natur als die, welche ältere Pflanzen zeigen. Eine Art der Giftwrkg. ist zweifellos auf das Calciumcarbid zurückzuführen, die andere auf Umsetzungen im N des Kalk-N. Die ersterwähnte Giftwrkg. ist vermutlich durch Entw. von PH_3 und C_2H_2 oder von beiden hervorgerufen. Sobald Kalk-N mit W. in Berührung kommt, entwickelt sich ein unangenehmer Geruch nach PH_3 . — Darauf gerichtete Verss. zeigten auch, daß die bei der Befeuchtung des Kalk-N entstehenden Gase schädlich auf die Vegetation wirken können. — Wurde dem Sand Eisenoxyd als Caput mortuum in verschiedenen Mengen beigemischt u. in dem so behandelten Sand ein Düngungsvers. mit Kalk-N angesetzt, so ergab sich, daß das Caput mortuum bis 15% die beim Keimen sich kundgebende Schädlichkeit aufhob, und auch die zweite Schädigung, die sich im Weißwerden der Spitzen zeigte, unterdrückte. Dies ist lediglich auf seine absorbierende Kraft zurückzuführen. Das Caput mortuum selbst hat um so schädlicher auf die Keimung gewirkt, in je stärkerem Maße es dem Boden zugemischt war — wohl durch die B. von Eisenhydroxyd enthaltenden schillernden Häutchen, die die Luftzufuhr zum Keimling erschwerten. (J. f. Landw. 53. 329—56. 30/10. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) RONA.

C. von Seelhorst u. Krzymowski, *Versuch über den Einfluss, welchen Wasser in den verschiedenen Vegetationsstadien des Hafers auf sein Wachstum ausübt.* In dem Vers. sollte festgestellt werden, welchen Einfluss die Zufuhr von W. in den einzelnen Vegetationsstadien des Hafers ausübt. 24 mit je ca. 22 kg Lehmboden gefüllte Vegetationsgefäße hatten am 22/3. eine ausreichende Mineraldüngung erhalten und wurden am 29/3. mit je 16 Korn Hafer bepflanzt. Der Hafer ging gleichmäßig am 10/4. auf und wurde am 18/4. zunächst auf 10, am 11/5. auf 8 Pflanzen verzogen. Der Wassergehalt war auf 40 und 85% der Wassermenge, die die Gefäße fassen konnten, abgestuft. Der trocken stehende Hafer zeigte anfänglich ein kümmerliches Wachstum, der feucht stehende hingegen entwickelte sich sehr üppig; Änderung des Wassergehalts zeigte sich schon nach einigen Tagen sehr deutlich. Die zuerst feucht gehaltenen Pflanzen erschienen sehr bald welk, sobald sie trocken gestellt wurden. Vf. besprechen die Ernte und im Anschluß daran den Einfluss, den der Wassergehalt des Bodens auf die Entw. der einzelnen Teile ausübt, und zwar für den anfänglich trockenen und dann für den anfänglich feuchten Boden. Die Resultate sind in Tabellen niedergelegt. Die gewonnenen Zahlen lassen den Einfluss der Zeit u. der Menge der Ndd. auf die Höhe der Ernte beurteilen, wenn sie auch natürlich nicht direkt übertragbar sind. (J. f. Landw. 53. 357—70. 30/10. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) RONA.

O. Reitmair, *Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteïnvermindernd auf die Braugerste?* Vf. sucht unter kritischer Bearbeitung der haupt-

sächlichsten, die vorliegende Frage berührenden Arbeiten und unter Verwertung einiger eigenen Verss. zu ermitteln, welche Vegetations- und Kulturfaktoren überhaupt in der Richtung einer Erhöhung oder Verminderung des Proteingehaltes des *Gerstenkornes* tätig sind, u. welche Rolle die Kaliumdüngung hierbei spielt. Die Ergebnisse dieser kritischen Unters. in einer Reihe von Schlusssätzen zusammenfassend, bezeichnet Vf. als Hauptergebnis, daß die Kaliumdüngung zu Braugerste nur dann proteïnvermindernd wirkt, wenn das für die Ernährung der Pflanzen im Boden verfügbare K_2O im Minimum vorhanden ist, was auf weniger nährstoffreichen Böden am leichtesten durch eine starke N-Düngung unterstützt wird. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 863—944. Okt. Wien. Abt. f. Pflanzenbau an d. landw.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

Julius Stoklasa, *Über die Veränderungen des Chilesalpeters im Boden bei der Kultur der Zuckerrübe*. Vf. tritt der Ansicht entgegen, daß der Chilesalpeter leicht in den Untergrund gewaschen werde. Der Nitrat-N dient den niederen Organismen als wichtiger Nährstoff. Im Hinblick auf den Kreislauf des *Stickstoffs* im Erdboden lassen sich die Bakterien in verschiedene Gruppen teilen, die bei der Umwandlung des N eine wichtige Rolle spielen (vergl. auch STOKLASA und VITEK, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 102. 183 u. 493; C. 1905. I. 1608 u. II. 149). Auch der von den denitrifizierenden Bakterien frei gemachte elementare N wird von anderen Bakterienarten sehr leicht assimiliert, so daß bei rationeller Bewirtschaftung und Lüftung kein N-Verlust durch Denitrifikation entsteht. Beobachtungen, die bei Feld- und Topfverss. gemacht wurden, führen zu dem Urteil, daß der im Boden vorhandene Nitrat-N unter normalen Vegetationsverhältnissen sofort assimiliert wird, u. zwar 1. von den Wurzeln u. 2. von der niederen Flora (Algen u. Bakterien). Im tätigen *Boden* (Rübenboden) mit hinreichender Alkalität finden im wesentlichen folgende biologische Vorgänge statt: 1. Reduktion der Nitrate zu NH_3 , 2. Oxydation des NH_3 zu N_2O_3 bis N_2O_5 unter gleichzeitiger B. von organischem N (lebender Bakteriensubstanz), 3. Assimilation des Salpeter-N durch Algen, Pilze und seine Überführung in organische Form, 4. Überführung der organischen N-Substanzen in NH_3 , bzw. N_2O_3 . Bei der Düngung der Rübe mit Salpeter ist dieser nicht nur der Rübenvegetation von Nutzen, sondern erhöht auch die Tätigkeit der niederen Organismen, welche den Boden mit N bereichern, der wieder der künftigen Vegetation zu statten kommt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhmen 30. 1—8. Okt. Prag. Vers.-Stat. f. Zucker-Ind.)

MACH.

Paul Bouvier, *Über die Zuckerrohrkultur in Spanien*. Spanien ist das einzige Rohrzucker erzeugende Land — die jährliche Produktion beträgt ca. 20000 Tonnen — Europas, der Zuckerrohrbau erstreckt sich auf das gesamte Andalusien zwischen Almeria und Gibraltar. Man kultiviert im wesentlichen je nach der Qualität des Bodens und seinem Wasserreichtum drei Arten von Zuckerrohr, das rote, das weiße und das gestreifte. Das weiße Zuckerrohr, nur auf kräftigem, gut gedüngtem Boden gedeihend, kann einen Rohrzuckergehalt von 15% erreichen mit ungefähr 0,6% Gehalt an Glucose; das rote, von größerer Konstitution, jedoch sehr empfindlich gegen die Qualität des Düngers, erreicht dagegen gewöhnlich nur 13—14% Rohrzucker mit 0,5—1,2% Glucose. Die gestreiften Zuckerrohre sind wenig verbreitet und in ihrem botanischen Charakter, sowie ihrem Zuckergehalt sehr variabel. Die weiteren Ausführungen des Vfs. betreffen die Behandlungsweise des Bodens, der Saat, der Ernte etc. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 421—24. Oktober.)

HÖNIGSBERGER.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Cornu, *Kontraktionsfiguren und regelmäßige Kontraktionsrisse beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren*. In den auf Spaltblättchen mancher Zeolithe bei Behandlung mit SS. entstehenden Kieselsäurehäuten bilden sich regelmäßige Rifsfiguren, die in ihren Symmetrieverhältnissen an das Kristallsystem des ursprünglichen Minerals erinnern und vorhandenen oder möglichen Flächen des letzteren parallel gehen. Die Kontraktionsfigur in der Kieselsäurehaut entsteht allemal dort, wo sonst durch Störung des Kristallbaues eine Ätzfigur entstehen würde, u. zwar durch Auslöang von Spannungen, sei es direkt bei dem Angriff der SS. oder infolge Wasserverlustes beim Eintrocknen, Druckes oder endlich durch Erschütterungen. Die Kontraktionsfiguren können Kontraktionsrisse verursachen, welche letztere bei den Zeolithmineralien, die bei Säurebehandlung pulverige Kieselsäure abscheiden, sich auch selbständig bilden. Zwischen den Kontraktionsrissen und der Spaltbarkeit existieren keine Beziehungen, ebensowenig zu den Rissen, die man durch Abschrecken erhitzter Kristalle in k. W. erhält. Die vorgenommenen Unterss. führen zu denselben Folgerungen, zu denen RINNE durch die optische Unters. der Zeolithkiesel gelangte: Die Behandlung der Zeolithe mit SS. bringt keine völlige Zerstörung des Kristallbaues, sondern nur eine „Lockerung“ desselben hervor; die Kristallstruktur der Zeolithe scheint in erster Reihe durch die Stellung der Kieselsäuremolekel bestimmt zu sein. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 199—211.) ETZOLD.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate*. V. Die Synthese der Natriumferrisulfate. Substitutionsprodd. des sauren Ferrisulfats $[(HO)Fe]_2[HSO_4]_4 + 6 aq.$ sind der Sideronatrium $[(HO)Fe]_2[NaSO_4]_4 + 6 aq.$ und der Ferrinatrit $[(NaSO_4)Fe]_2[NaSO_4]_4 + 6 aq.$ Aus einer Lsg. von Natriumsulfat und Ferrisulfat in W. kristallisiert selbst bei mäßigem Überschuss von Natriumsulfat bezw. H_2SO_4 immer zuerst der gelbe Sideronatrium aus. Ferrinatrit scheidet sich aus einer solchen Lsg. erst aus, wenn der Überschuss an H_2SO_4 eine gewisse Grenze überschreitet. Ferrinatrit entsteht gleichfalls beim Mischen von normalem Ferrisulfat mit saurem Natriumsulfat oder von saurem Ferrisulfat mit normalem Natriumsulfat im trocknen Zustande. Die M. wird alsdann bald feucht, da beim Zusammentritt der beiden Konstituenten zu Ferrinatrit das ganze Konstitutionswasser, bezw. ein Teil des Kristallwassers frei wird. Geht in einer Mutterlauge mit H_2SO_4 -Überschuss der Sideronatrium in Ferrinatrit über, so wird ein Drittel des in jenem enthaltenen Ferrioxys abgespalten. Aus abdunstender Ferrinatritlsg. scheidet sich auch Sideronatrium ab, der sich beim völligen Eintrocknen in ein gelbes weißes Salz (wohl ein Gemenge von Ferrinatrit, Sideronatrium und Natriumsulfat) umwandelt. Daraus folgt, dass in einer Ferrinatritlsg. nicht Ferrinatritmoleküle enthalten sein können, sondern „dass — abgesehen von einer allfälligen Ionisierung — das Ferrinatritmolekül in der wss. Lsg. in ein Sideronatriummolekül und 2 $HNaSO_4$ -Moleküle zerfällt“. Daraus wird die Rückbildung des Ferrinatrits zu Sideronatrium bei Verminderung der Konzentration der Mutterlauge durch W.-Aufnahme verständlich, indem die verd. Mutterlauge die zwei $NaSO_4$ -Moleküle, um die der Ferrinatrit den Sideronatrium übertrifft, wieder abspaltet. Die Natriumferrisulfate können sich auch durch Einw. einer Lsg. von saurem Natriumsulfat auf Eisenhydroxyd bilden. Lsgg. jenes Salzes (nicht solche von normalem Natriumsulfat) vermögen bei gewisser Konzentration Eisenhydroxyd aufzulösen. Aus solcher Lsg. scheidet sich beim Abdunsten zuerst wieder gelber Sideronatrium ab, der sich bei weiterer Konzentration der Lsg. ohne Abspaltung von Fe_2O_3 in weissen Ferrinatrit umwandelt. In diesem Falle findet eine Anlagerung

des Radikals NaSO_4 an den Sideronatrikern statt. Ferrinatriit entsteht also aus Sideronatriit, einmal durch Abspaltung von Fe_2O_3 , bei H_2SO_4 -Überschuß, dann aber auch durch Anlagerung von zwei NaSO_4 -Molekülen bei Überschuß von saurem Natriumsulfat. (Z. f. Kristall. 41. 209—25. 17/10. Czernowitz.) ETZOLD.

S. L. Penfield u. G. S. Jamieson, *Über Tychit, ein neues Mineral vom Boraxsee in Kalifornien, seine künstliche Darstellung und seine Beziehungen zum Northupit.* (Z. f. Kristall. 41. 235—42. — C. 1905. II. 1508.) ETZOLD.

G. Wyrouboff, *Neue Untersuchungen über die Silicowolframate.* Vf. hat Bull. Soc. franç. Minéral. 19. 219—354; C. 98. II. 90 zahlreiche Salze der Silicowolframsäure mit den seltenen Erden beschrieben und Schlüsse auf die Wertigkeit der Elemente abgeleitet. Reineres Material hat ihn in die Lage gebracht, diese Unters. fortzusetzen und frühere Irrtümer zu berichtigen. Er unterscheidet die Cer- u. die Ytterfamilie. Die Cerfamilie zerfällt in die Gruppe des Cers (Cer, Lanthan, Praseodidym) und die Gruppe des Neodidyms (Neodidym, Samarium, Gadolinium). Die Cergruppe hat neutrale Salze mit $27\text{H}_2\text{O}$ und saure Salze mit der Formel $2(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)3\text{MOH}_2\text{O}, 36\text{H}_2\text{O}$. Vom Cer wurde das neutrale Salz l. c. beschrieben, das saure Salz hat $36\text{H}_2\text{O}$, nicht 34. Vom Lanthan wurden beide Salze mit vollkommen reinem Material dargestellt. Gleiches gilt vom Praseodidym, dessen neutrales Salz sehr schwach doppeltbrechende, positive Pseudorhomboider mit vielen optischen Anomalien bildet. — Bei der Neodidymgruppe liegen zwei Hydrate des neutralen Salzes und eins des sauren vor, welches letzteres den entsprechenden der Cergruppe gleicht. Vom Neodidym wurden die neutralen Salze $(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)2\text{NdO}, 27\text{H}_2\text{O}$ u. $(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)2\text{NdO}, 26\text{H}_2\text{O}$, sowie das saure Salz $2(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)3\text{NdOH}_2\text{O}, 36\text{H}_2\text{O}$ neu dargestellt u. analysiert. Beim Samarium bilden die entsprechenden neutralen Salze Rhomboider, das erste Salz aber ist fast einachsig positiv, das andere ziemlich stark doppeltbrechend, negativ und gut basisch spaltbar. Das saure Samariumsalz (Zufügen von Salpetersäure und Kristallisieren bei 25 bis 30°) bildet schlechte Kristalle, die denen der Cergruppensalze gleichen. Das Gadolinium bildet die nämlichen drei Salze, gehört also nicht, wie bisher fälschlich angenommen, zur Ytterfamilie. Das erste neutrale Salz stellt fast einachsige negative, ziemlich stark doppeltbrechende, basisch spaltbare Pseudorhomboider dar; beim zweiten Salz sind dieselben bei schwacher Doppelbrechung positiv und nicht spaltbar. Das saure Salz mit $36\text{H}_2\text{O}$ wurde wiederholt dargestellt, analysiert und auf seine kristallographische Identität mit den anderen sauren Salzen der Neodidymgruppe mit Erfolg geprüft. — In der Ytterfamilie ist zunächst eine Yttergruppe aufzustellen, zu der das Yttrium, das Terbium und Ytterbium gehören, diese Gruppe unterscheidet sich von der des Cers durch die Existenz eines neutralen Salzes mit $26\text{H}_2\text{O}$ in optisch negativen Rhomboidern, von der des Neodidyms durch Fehlen des neutralen Salzes mit $27\text{H}_2\text{O}$ in positiven Rhomboidern und von der ganzen Cerfamilie durch B. des besonderen sauren Salzes $2(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)3\text{MOH}_2\text{O}, 49\text{H}_2\text{O}$. — Das neutrale Salz des Yttriums $(12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{Si}\text{O}_2)2\text{YO}, 26\text{H}_2\text{O}$ bildet basische, deutlich doppeltbrechende negative, basisch spaltbare Pseudorhomboider. Das saure, früher nicht rein erhaltene Salz ist monoklin (1,0446 : 1 : 1,4835).

Das neutrale Salz vom Terbium mit $26\text{H}_2\text{O}$ stellt fast einachsige, deutlich doppeltbrechende, negative Rhomboider (1 : 1,7043) mit guter Spaltbarkeit dar. Das saure Terbiumpulz mit $49\text{H}_2\text{O}$ ist mit dem Yttriumsalz vollkommen isomorph. — Das neutrale Ytterbiumsalz mit $26\text{H}_2\text{O}$ ist anfänglich pseudorhomboidisch und deutlich zweiachsig, wird aber, aus der Mutterlauge genommen, rasch fast einachsig, deutlich doppeltbrechend und negativ (1 : 1,6997). Dieses Verhalten ist gewöhnlich bei den positiven Pseudorhomboidern der Salze der Cerfamilie mit

27H₂O. Das saure Ytterbiumsalz gleicht völlig denen des Yttriums und Terbiums. — Das Erbium nimmt vorläufig allein eine gesonderte Stellung ein, indem es kein neutrales Salz bildet; es gelang nur die Darstellung des sauren Salzes $2(12\text{W}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)3\text{Er}\cdot\text{OH}_2\text{O}, 51\text{H}_2\text{O}$ in Rhomboedern (1:1,7244), aus dem auf Salpetersäurezusatz das Salz mit 49H₂O wird. — In Bezug auf den Isomorphismus ergab die Unters., daß die neutralen Silicowolframate der Cerfamilie vollkommen isomorph mit den Silicowolframaten des Ca u. Sr sind. Weiter herrscht Isomorphismus zwischen den Thor- und Cererden, sowie zwischen diesen beiden und den Monoxyden des Ca und Sr. Was nun diesen Tatsachen gegenüber den unbestreitbaren Isomorphismus der Cererden mit dem Wismutoxyd anlangt, so ist man gezwungen, das Gesetz des Isomorphismus anders zu formulieren, denn das Wismut-silicowolframat schließt sich weder chemisch, noch geometrisch den Silicowolframaten der Monoxyde an, ähnelt vielmehr durch Zus., Form und optische Eigenschaften eher den Silicowolframaten der Sesquioxyde. Man muß nach alledem sagen, daß vollkommener Isomorphismus zwischen verschiedenwertigen Oxyden möglich ist, wenn die Kristallnetze analog sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 201—42. Mai.)

HAZARD.

Arthur Schwantke, *Über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalkspat und über kristallisierten Staffelit*. Auf Rissen und Klüften eines Basaltes bei Prausnitz, Kreis Jauer in Schlesien, hat sich reichlicher Osteolith angesiedelt, in dem sich an einer Stelle weiße, spiefsige Kristalle fanden. Dieselben bestehen aus 35,9 P₂O₅, 5,85 CO₂, 53,3 CaO, sind also gleichfalls Osteolith u. Pseudomorphosen nach Kalkspat. — An einer Stufe von Staffelit stellte Vf. fest, daß die traubigen, faserigen Staffelitaggregate in kleinen Kriställchen (tonnenförmig gewölbte Prismen mit der Basis) endigen, welche mit HCl reichlich CO₂ entwickelten. Da diese Kriställchen klar sind, und da auch gewöhnlicher Staffelit keinerlei Einschlüsse enthielt, muß die CO₂ in dem Phosphat wohl chemisch gebunden sein. Aufklärende Unterss. über diese Bindung wären für die Kenntnis der Konstitution des Apatits wünschenswert. Im übrigen dürfte der Osteolith unfrischer, unreiner Staffelit sein. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 641—46. 1/11. Marburg. Mineral. Inst.)

HAZARD.

Franz Kretschmer, *Die Zeolithe am Fellberge in Petersdorf nächst Zöptau (Mähren)*. Der aus Plagioklas, etwas Orthoklas, Quarz u. tief dunkelgrünem Amphibol bestehende Hornblendegneis enthält auf Klufträumen eine Reihe von Mineralien, unter denen die Zeolithe durch Schönheit hervorragen. Diese Neubildungen haben folgende Paragenesis: Zunächst entstanden epigenetische Rinden von Plagioklas u. Quarz mit Aktinolithaggregaten verwachsen, mit diesen vergesellschaftete sich Epidot oder überkrustete sie. Nun erschienen die Zeolithe, und zwar als ältester der Chabasit (häufig mit Aktinolitheinschlüssen), auf ihm sitzen Einzelkristalle von Heulandit und Desmingarben. Den verbleibenden Raum füllt schließlic Thomsonit aus oder überrindet die Drusen. Nach der B. des Chabasits setzte die Mineralausscheidung aus, dann erschienen die anderen Zeolithe mit mehr u. mehr abnehmendem Kieselsäuregehalt. Die Entstehung der Zeolithe dürfte auf die Hydratisierung des Plagioklasses (Albit und Anorthit) zurückzuführen sein. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 609—15 15/10. Sternberg in Mähren.)

HAZARD.

Z. Weyberg, *Über einige Lithiumalumosilikate*. Seine früheren Unterss. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1904. 727; 1905. 138; C. 1905. I. 555 und 1184) fortsetzend, beschäftigte sich Vf. mit dem Lithium, dessen freie Salze sich schon bei Schmelztemperatur zers. 8 g Kaolin und 40 g wasserfreies Lithiumchlorid gaben, 24 Stdn. in Dunkelrotglut geschmolzen, eine Schmelze, aus der sich rhombische Kriställchen des Alumosilikats $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ lösen ließen. Dieselben hatten ziemlich

starke Licht- u. Doppelbrechung. Die nämliche Verb. wurde auch auf dem Wege direkten Schmelzens von Lithiumchlorid mit Kaolin oder mit Kiesel- und Tonerde erhalten. Nach vom Vf. aufgefundenen Notizen hat DUTKOWSKI durch 12 Stdn. langes Schmelzen von 2 g Kaolin mit 20 g Lithiumchlorid die Verb. $9SiO_2 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7Li_2O$ in stauroolithähnlichen Kreuzwillingen u. bei einem anderen Vers. die Verb. $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5Li_2O$ erhalten. Diese Verbb. wieder darzustellen, war Vf. nicht im Stande. — Mit Lithiumsulfat wurde unter den oben angegebenen Bedingungen das gleichfalls rhombische Alumosilikat, $Li_2Al_2Si_2O_6$, erhalten (2,6 g Kaolin mit 20 g Lithiumsulfat 96 Stdn. lang geschmolzen). — 5 g Kaolin, mit 40 g Lithiumbromid 5–6 Stdn. lang geschmolzen, lieferten ein kristallinisches Pulver aus isotropen, runden Körnchen, Aggregaten von solchen u. Rhombendodekaedern. Dasselbe hatte die Zus. $7(Li_2Al_2Si_2O_6) \cdot 2LiBr$ (*Lithiumbromsodalith*), ähnelte also dem früher erhaltenen Natriumchromatalumosilikat $7(Na_2Al_2Si_2O_6) \cdot 2Na_2CrO_4 \cdot Na_2Al_2O_4$. — Verss. mit Lithiumjodid waren resultatlos. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 646–55. 1/11. Warschau. Mineral. Lab. d. Univ.) HAZARD.

F. Zambonini, *Über eine kristallisierte Schlacke der Seigerhütte bei Hettstedt, nebst Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung des Meliliths*. Berg-Hüttenm.-Ztg. 53. 273; C. 1904. II. 147 beschrieb STAHL Schlackenkristalle, die er mit keinem bekannten Mineral identifizieren konnte; des Vfs. Nachunters. zeigt, daß ein eisenreicher *Melilith* vorliegt. Im Anschluß an diesen Fund analysierte Vf. den *Melilith* vom Capo di Bove (Analyse 1 die gelben, 2 die braunen Kristalle). Die Resultate stimmen gut mit denen DAMOURS überein. VOGTS Meinung, der *Melilith* sei eine isomorphe Mischung von Gehlenit mit einem hypothetischen Mineral, wird durch die Tatsachen widerlegt, so daß BODLÄNDERS Auffassung der Zus. des *Meliliths* die am besten begründete sein dürfte (N. Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 15).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	40,14	6,47	9,95	32,98	6,33	0,53	Sp.	2,18	1,49	0,27	100,34
2.	39,20	7,56	11,34	32,18	6,41	—	Sp.	2,21	1,45	0,21	100,56.

(Z. f. Kristall. 41. 226–34. 17/10. Turin.)

ETZOLD.

Franz Kretschmer, *Neues Vorkommen von Manganerz bei Sternberg in Mähren*. In einem Tonschiefer von sehr mannigfaltiger Beschaffenheit treten Lagen und Linsen von Kalkstein und Manganerzen in einer Mächtigkeit von wenigen Centimetern bis 0,5 m auf. Das Manganerz besteht frisch aus kompaktem Psilomelan, der mehr oder minder innig mit dolomitischem, bis 44% Manganspat enthaltendem Kalkstein vergesellschaftet, bez. durchknetet ist. Der Psilomelan verwittert zu Wad, Manganerzmulm und schließlichschlich Manganocker. Der durchschnittliche Mn-Gehalt der Erze beträgt 14,42% und besteht zur Hälfte aus Manganspat, zur anderen Hälfte aus einer Verb. von $RO + 4MnO_2$, worin RO wesentlich von MnO und K₂O gebildet wird. In genetischer Beziehung ist zu sagen, daß das Mangan ursprünglich nur als Carbonat abgelagert worden ist. Die einschließenden, im Hangenden der mitteldevonischen Schalsteine u. Tentakulitenschiefer auftretenden Tonschiefer dürften dem älteren Oberdevon angehören. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 507–9. 30/9.)

ETZOLD.

Franz Kossmat u. C. v. John, *Das Manganeisenerzlager von Macskamező in Ungarn*. Das Lager ist in Glimmerschiefer einem Marmorzuge parallel eingeschaltet. Die eigentliche kristallinische, deutlich geschichtete Lagermasse besteht aus Mn-Fe-haltigen Silikaten (nach C. v. JOHNS Analysen im Kopatakagraben 57,94% Knebelit, 34,85 Dannemorit, 5,56 Apatit; im Frinturatagbau 84,68 Knobelit, 12,10

Dannemorit, 1,62 Apatit), zusammen mit Lagen und Putzen von Manganspat, lokal auch von Mangan-Magnetit. Unter dem Einfluss der Tagewässer sind die oberen Partien stark umgewandelt, der Manganspat ist zu Pyrolusit u. Manganit geworden; aus dem Magnetit wurde Limonit, aus den Silikaten wurde Quarz oder eine Art Jaspis abgeschieden. Diese Umwandlungen haben zumeist schon in vortertiärer Zeit stattgefunden. Nach KOSSMAT ist das Lager entschieden sedimentär, hat eine Regionalmetamorphose erlitten u. wurde dadurch kristallin. Der in der silikatischen Lagermasse vielerorts auftretende Granat ist ein *Spessartin* u. besteht nach v. JOHN aus 35,85 SiO₂, 18,86 Al₂O₃, 2,23 Fe₂O₃, 13,45 FeO, 26,68 MnO, 2,85 CaO und 0,24 MgO. (Z. f. prakt. Geologie 13. 305—25. September.) ETZOLD.

E. Boubée, *Eine neue französische Uranlagerstätte*. In der Nähe von Ambert (Puy-de-Dôme) führt ein Gang eisenhaltigen Quarz, der unter dem Hammer blättrig zerbricht. Auf den zahlreichen Spalten dieses Gesteins entdeckte Vf. sehr schöne Kristalle von Chalkodit und Uranit, deren Menge nach der Tiefe hin deutlich zunahm. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 243—44. Mai.) HAZARD.

O. Stutzer, *Die „Weisse Erden-Zeche St. Andreas“ bei Aue*. (Ein Beitrag zur Frage nach der Genesis der Kaolinlagerstätten.) Nach RÖSLER u. WEINSCHENK ist die Kaolinisierung keine Verwitterung, sondern ein postvulkanischer Zersetzungsprozess. Diese Theorie dient dem Vf. auch zur Erklärung der Entstehung des bekannten Kaolinlagers von Aue, da an demselben keine mechanische Zertrümmerung wahrnehmbar ist, da es ferner auf dem oberen Teil einer Bergkuppe vorkommt, und da es nach allen Berichten überhaupt nicht zutage ausgeht, sondern, allenthalben von Andalusitschiefer überzogen, dem Angriff der Atmosphärien entrückt ist. (Z. f. prakt. Geologie 13. 333—37. Sept. Freiberg i. S.) ETZOLD.

C. A. Weber, *Über die Entstehung der Moore*. (Vortrag vor dem Verein Deutscher Chemiker am 17. Juni.) Ein Moor ist ein Gelände, dessen Oberfläche eine Massenansammlung von reinem Humus (in einer im entwässerten Zustande mindestens 20 cm dicken Schicht) darstellt, d. h. von solchem Humus, der frei von augenfällig beigemengtem Sand, Ton oder anderen minerogenen Erdarten ist. Die B. des Moors ist überwiegend an das W. gebunden, bei seiner Entstehung handelt es sich in erster Linie um botanische und geologische Erscheinungen, Schichtenbildung mit verschiedenen Pflanzen- und Tiersedimenten. Aber von den einzelnen Torfschichten hängt die praktische Verwertung ab, und man unterscheidet danach 1. Niederungsmoore oder Niedermoores. Ihr Boden ist reich an Asche, der Kalkgehalt beträgt über 2%, durchschnittlich 4% der trocknen Masse; landwirtschaftlich ist außer dem großen Kalkgehalt der hohe Gehalt an leicht aufnehmbar zu machenden Stickstoffverb. von Belang. Düngung mit diesen beiden ist überflüssig, eine solche mit Kali und zumeist auch Phosphorsäure geboten. Der Wert des Brenntorfs wird durch hohen Aschen- (auch FeS₂-) Gehalt beeinträchtigt. — 2. Übergangsmoore sind von geringerem Aschen- u. Pflanzennährstoffgehalt als die Niederungsmoore. Der Kalkgehalt (in Norddeutschland) ist 0,5—2% der trocknen Torfmasse. Landwirtschaftlich u. technisch stehen sie in Bezug auf Bewertung und Behandlung bald den Niederungs-, bald den Hochmooren näher. Der Kalkgehalt der trocknen M. beträgt bei diesen höchstens 0,5%, der Boden ist reich an freier Humussäure und muß für die landwirtschaftliche Benutzung durch Kalkdüngung abgestumpft und mit Kali und Phosphorsäure gedüngt werden; auch muß Zuführung von assimilierbarem Stickstoff stattfinden. Hat ein Hochmoor mehr wagerechte Oberfläche, so heißt es Flachmoor u. ist schwerer zu entwässern. Die ursprüngliche Vegetation der Hochmoore ist ein geschlossener Sphagnumrasen; bei der Entwässerung sterben die Sphagnen ab, und an ihre Stelle treten Heide-

sträucher, dabei vermodert der jüngere Sphagnumtorf von oben nach unten; der ältere Sphagnumtorf liefert wertvollen Brennstoff, der jüngere Torfstreu. (Z. f. angew. Ch. 18. 1649—54. 20/10. [8/9.] Bremen.) BLOCH.

Ivan Kavoič, *Der Braunkohlenbergbau von Hrastovetz*. Vf. beschreibt die geologischen und grubentechnischen Verhältnisse des Braunkohlenbergbaues von Hrastovetz, sowie Zus. und Heizwert der Kohle. Dieselbe findet sich im Eocän, bezw. der oberen Kreide, backt gut und liefert 70—80% Koks. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 535—38. 14/10.) BLOCH.

Analytische Chemie.

Ströhlein & Co., *Titrierautomat „Titer constant“ mit selbsttätiger Füllung, Nullpunktseinstellung und Überlaufverhinderung*. Bei der Einrichtung, Fig. 54, bleibt die Titerlg. fortwährend unter Luftabschluß, der Titer ist immer derselbe;

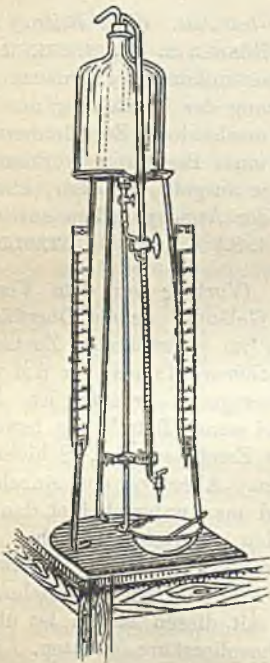


Fig. 54.

die genaue Nullpunktseinstellung erfolgt automatisch, ein Überlaufen, sowie zweckloser Verbrauch der Titerlg. ist bei jeder Hahnstellung ausgeschlossen; in kurzer Zeit lassen sich viele Lsgg. genau titrieren, da sich, während man andere Handgriffe erledigt, die Bürette von selbst füllt (ohne überzulaufen) und auf den Nullpunkt einstellt. — Von dem App. enthält die Bürette (50 bis 100 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt) einen eingeschlifenen Dreiweghahn. Die Vorratsfl. wird aus dem Ballon in das zur Bürette führende Glasrohr unter Quetschhahnverschluss heraufgedrückt. — Bei der *Eisenbestimmung* lassen sich z. B. gleichzeitig die HgCl_2 - u. MnSO_4 -Lsgg. in von 60 zu 60 ccm geteilten Büretten bequem anbringen. (Chem.-Ztg. 29. 1127. Düsseldorf.) BLOCH.

Berthold Neumann, *Neuer Gasanalysenapparat*. Vf. beschreibt einen schon vor dem App. von FIEBER (Chem.-Ztg. 29. 80; C. 1905. I. 558) konstruierten transportablen Apparat zur vollständigen und raschen Analyse von Brenngasen, wie *Leucht-, Kokerei-, Generator- u. Gichtgas*. Die Meßbürette dient hier gleichzeitig zur Explosion. — Das zweite, mit Br-Wasser zu beschickende Absorptionsgefäß hat zur Verhinderung des Austretens von Br-Dämpfen an Stelle der

Gummiblase, welche sich bei den anderen Absorptionsgefäßen befindet, ein kleines Waschgefäß, das mit NaOH beschickt ist. — Zu beziehen von den Verein. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, und LENOIR & FORSTER, Wien. (Chem.-Ztg. 29. 1128. 1203. 25/10. u. 18/11. Bochum.) BLOCH.

A. Kleine, *Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl*. Vf. versieht seinen App. (Stahl u. Eisen 23. 780; C. 1903. II. 522) mit einer neuen Absorptionseinrichtung, bestehend aus einem Becherglas oder Erlenmeyerkölbchen, in welches ein Rückschlagventilrohr eintaucht. Das Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit wird dadurch verhindert, daß ein im Rückschlagventilrohr eingeschmol-

zener Schwimmer durch die Absorptionsfl. gegen den Schliff des Rohres gedrückt wird und so als Sperrung gegen weiteres Steigen wirkt. — Bei Titration mit Jodlsg. wird das Ventilrohr zweckmäßiger als Titrierstab benutzt. — Zu beziehen von STROHLEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 29. 1129. 25/10.) BLOCH.

Vladimir Staněk, *Über eine Verbesserung des Verfahrens zur Stickstoffbestimmung in Aminosäuren.* Zur Zers. der Aminosäuren wird Nitrosylchlorid benutzt, zu dessen Herst. eine 40%ig. Lsg. von NaNO_2 zu der fünffachen Menge konz. HCl mittels eines bis zum Boden des Gefäßes reichenden und in eine feine Spitze ausgezogenen Trichters tropfenweise zugegeben wird. Nach beendeter Rk. gießt man die Lösung vom ausgeschiedenen NaCl ab und bewahrt sie in gut schließenden Flaschen auf. Verdünnung mit angesäuerter gesättigter NaCl -Lsg. ruft keine Zers. hervor. Zur Best. verwendet Vf. einen näher beschriebenen App., der von HUNÉK, Prag, hergestellt wird und zugleich für die Best. des N in Nitraten nach SCHULZETIEMANN u. DUMAS dienen kann. Die 0,05—0,3 g enthaltende Lsg. der Aminosäuren wird unter Zugabe von 4—5 g NaCl in einer luftfreien CO_2 -Atmosphäre mit etwa 40 ccm der Nitrosylchloridlsg. zers. und der entstehende, mit etwas N_2O , gemengte N über Kalilauge aufgefangen, von hier in eine mit Niveaugefäß u. Wassermantel versehene Bürette gedrückt. Das Gas wird sodann in einem mit 10%ig. mit KMnO_4 gesättigter Kalilauge gefüllten Absorptionsgefäß von N_2O befreit u. nach dem Zurückleiten in die Bürette u. Ausgleich von Temperatur u. Druck abgelesen. Die Hälfte des abgeschiedenen Volumens entspricht dem Aminosäuren-N, da aus dem reagierenden Nitrosylchlorid gleich viel N entsteht. Bestat. mit Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Glutamin- u. Asparaginsäure lieferten genügend übereinstimmende Werte. Auf Cinchonin, Cocain, Nikotin, Piperin (vielleicht auch auf andere Alkaloide) und Betain wirkt das Nitrosylchlorid nicht ein. Eine teilweise Abspaltung von N findet statt bei NH_4 -Salzen, Hydrazin, Harnstoff, Eiweiß, Pepton u. Gelatine. Asparagin wird wahrscheinlich zu Asparaginsäure u. einem NH_4 -Salz hydrolysiert, das nur teilweise zers. wird. Die geprüften N-freien Substanzen (Saccharose und organische SS.) hatten keinen wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Best. Das Studium des Verhaltens der Hexonbasen gegen Nitrosylchlorid und die Prüfung des Verf. auf seine Eignung zur Best. der Aminosäuren in pflanzlichen u. tierischen Prodd., bezw. technischen Erzeugnissen soll demnächst in Angriff genommen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 263—72; Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 9—16. Okt. Prag. Vers.-Stat. f. Zucker-Ind.) MACH.

Paul Ehrenberg, *Stickstoffverluste in faulenden Peptonlösungen, ein Beitrag zur Methodik der bakteriellen Bodenuntersuchung.* Die bei der Fäulnis von mit Erde geimpften u. dann filtrierten Peptonlsgg. scheinbar auftretenden N-Verluste sind in Wirklichkeit durch absorptive und weniger durch biologische Festlegung von N in dem abfiltrierten Boden zu erklären. Wahrscheinlich gilt das Gleiche für in der Literatur unter ähnlichen Verhältnissen mitgeteilte N-Verluste, so z. B. von LÖHNIS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12. 262; 14. 1; C. 1904. II. 560; 1905. I. 768) und KRAUSE (J. f. Landw. 38. 1; C. 90. I. 1065), der bei Torfzusatz in der abgeheberten Fl. sehr bedeutende N-Verluste fand. Bei Benutzung von Peptonlsgg. zur Feststellung der Fäulniskraft von Ackerböden ist von Filtration u. Benutzung von Teilmengen der angesetzten Lsgg. abzusehen und nur der Gesamtinhalt der angesetzten Kölbchen auf NH_3 , bezw. Gesamt-N zu untersuchen. Auch die vorliegenden Unterss. haben wieder dargetan, daß nicht nur verschiedene, sondern auch gleiche Böden, die erheblich verschieden behandelt worden sind, durch Impfung von Peptonlsgg. nennenswerte Unterschiede in ihrer Fäulniskraft dokumentieren.

Vf. stellt noch verschiedene Einwände richtig, welche LÖHNIS in seiner Habilitation IX. 2.

litationsschrift, gegen seine Ansichten erhoben hat. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 15. 154—64. Agrikulturchem. u. bakter. Inst. Univ. Breslau.) PROSK.

G. K. A. Nonhebel, *Aus der Praxis*. Vf. gibt einige Winke für die *Unters. von WW.*, fügt der *Gärungsprüfung* von Prof. Dr. EIJKMAN einige Kommentare hinzu, rät schliesslich, *Gase, die mit Lsgg. reagieren* sollen, wie z. B. H_2S , in zahlreichen feinen Öffnungen ausströmen zu lassen. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 925—28. 11/11. [Oktober.] Middelburg.) LEIMBACH.

Raehlmann, *Über die Technik der alten Meister der klassischen Zeit, beurteilt nach mikroskopischen Untersuchungen von Bruchstücken ihrer Gemälde*. Redner suchte mit Hilfe mikrooptischer u. mikrochemischer Unterss. dem wesentlichen der alten Kunst, der Ursache der Haltbarkeit der Bilder und dem glanzvollen Kolorit der alten Meister auf die Spur zu kommen. OSTWALDS (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 167; C. 1905. I. 956) Methode ist nicht überall anwendbar. Redner beobachtete den Querschnitt der Gemäldeteilchen (Leinwand, Grundierung, Farben u. namentlich deren gegenseitige Verb.) u. die Bestandteile der einzelnen Schichten u. Mk. bei auffallendem Licht. Das Resultat ist vorwiegend maltechnischen Inhaltes; das auffälligste der mikrochemischen Unters. ist der Nachweis, dafs bei Tizian, Tintoretto, bei den Altniederländern und Altdeutschen das Öl als Malmaterial, bezw. als Bindemittel für die Farben völlig zurücktritt und, wo es angewendet wird, wahrscheinlich schon in Firnis übergegangen war. Die Maler der deutschen und niederländischen Blütezeit der Kunst haben die Farben in deutlich getrennten Schichten aufgetragen und deren Transparenz und Lasurwirkung für den Effekt der Mischung benutzt. Sie wußten eine chemische Zers. u. Veränderung der benachbarten Schichten dadurch zu vermeiden, dafs sie trennende, homogene (indifferente) Schichten dazwischen legten. (Vortrag vor dem Kongrefs zur Bekämpfung der Farben- und Malmaterialienfälschung zu München. [21/6.*] Protokoll. 23—28. Weimar.) BLOCH.

A. W. Gregory, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Flußsspat*. Von der bei 120° getrockneten Substanz glüht man scharf 2 g bis zur Gewichtsgleichheit, wodurch man den Gehalt an CO_2 mit genügender Genauigkeit erhält. Weitere 2 g behandelt man in einer Platinschale mit reiner Flußsäure, dampft ab, glüht und wägt unter Wiederholung der Operationen, bis Gewichtsgleichheit eintritt. Bei völliger Abwesenheit von SiO_2 ist der Gewichtsverlust hierbei durch Umwandlung von $CaCO_3$ in CaF_2 gleich der Hälfte der vorhandenen CO_2 . Der Unterschied des aus der CO_2 -Best. genau berechneten Gewichtes u. der Wägung nach Behandlung mit HF gibt die vorhandene Menge SiO_2 , bei Anwesenheit von Silikaten jedoch nicht ganz genau. Eine dritte Menge raucht man mit konz. H_2SO_4 ab. Man zieht von dem jetzt erhaltenen Gewicht die für SiO_2 erhaltene Menge u. die dem $CaCO_3$ entsprechende $CaSO_4$ -Menge ab und hat in der nunmehr verbleibenden Gewichtszunahme ein Mafs für das in $CaSO_4$ umgewandelte CaF_2 . (Chem. News 92. 184 bis 185. 20/10.) WOY.

Herm. Noll, *Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W. Winkler*. WINKLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2843) bestimmt den Sauerstoff in W. durch Zugabe von Manganchlorür + KJ-haltigem NaOH, Umsetzung des gebildeten Manganoxys durch HCl in Manganchlorid und Titration des alsdann aus KJ freigmachten Jods mit Thiosulfat. Um den störenden Einfluß der in W. vorhandenen organischen Substanz ausgleichen zu können, läßt WINKLER je 100 ccm dest. W. und 100 ccm des zu untersuchenden W. mit gleichen Mengen Mn-Chloridlg. 2 bis

3 Minuten stehen, gibt dann KJ zu und titriert das ausgeschiedene Jod. Falls der Jodgehalt in dem zu untersuchenden W. geringer ausfällt, als in dem dest. W., wird die Differenz in Sauerstoff umgerechnet u. dem im W. ermittelten Sauerstoffbefunde addiert. Nach Vfs. Verss. ist die Art des Ausgleichs unrichtig, da sich bei ihm ein ganz anderer Vorgang abspielt, als bei der eigentlichen Unters. Er schlägt dafür folgende Arbeitsweise vor: 2 ccm 50%ige $MnCl_2$ -Lsg., 2 ccm 40%ige NaOH und 20 ccm dest. W. werden in einem geräumigen Kolben bis zum Braunwerden geschüttelt, dann 50 ccm konz. HCl hinzugefügt und mit dest. W. auf 300 ccm aufgefüllt. Man läßt jetzt zu je 100 ccm dest. W. u. 100 ccm des zu untersuchenden W. 10 ccm einer 5%igen KJ-Lsg., fügt ferner 25 ccm der Manganlsg. zu, läßt 5 Minuten stehen und stellt den event. Verlust an Jod fest. Die auf diese Weise erhaltenen Ausgleichszahlen führten zu Ergebnissen, die mit dem gasometrisch nach PRÉUSSE u. TIEMANN ermittelten O-Gehalt recht gut stimmten, während die Befunde nach WINKLER infolge des großen Chlorverbrauchs für die organische Substanz wesentlich höher ausfielen. Es zeigte sich zugleich, daß die einige Minuten lange Einw. des Jods auf die organische Substanz von untergeordneter Bedeutung ist. Hat man es nicht mit sehr verschmutzten WW. zu tun, so kann man die Korrektur ganz vernachlässigen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1767—68. 10/11. [9/10.] Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) Woy.

J. Matwin, *Bemerkung zur Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (Petroleum, Öl etc.)*. Gegenüber dem umständlichen Verf. von GOETZL (S. 1285), das durch die Verwendung rauchender HNO_3 unangenehm ist u. außerdem nur die Einwage von etwa 10 g Substanz gestattet, empfiehlt Vf. den DREHSCHMIDT'schen App. zur S-Best. in gasförmigen Brennstoffen auch für fl. Brennstoffe. Der zu untersuchende Brennstoff (Petroleum oder Öl) wird in einer kleinen Spiritus- oder Öllampe mit Docht gewogen und darin verbrannt. Sogleich nach dem Anzünden stülpt man das Absaugrohr für die Verbrennungsgase über die Lampe und saugt mit der Wasserstrahlluftpumpe oder -gebläse einen kräftigen, durch KOH gewaschenen Luftstrom hindurch. Nach beendetem Vers. wägt man die Lampe mit dem Ölrest zurück und erfährt so die tatsächlich verbrannte Ölmenge. Man kann hierbei von S-armen fl. Brennstoffen bequem 50—100 g Substanz verbrennen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1766—67. 10/11. [10/10.] Riga.) Woy.

Otto Pfeiffer, *Schwefelbestimmung in Gasreinigungsmasse*. Innerhalb 1 Stunde und sehr genau kann der vergasbare Schwefel, ähnlich wie für die Kohlenunters. vom Vf. angegeben (S. 922), bestimmt werden. Man verbrennt 1 g der Probe (im Originalzustand oder lufttrocken) in einer mit O gefüllten Flasche, in welcher 25 bis 50 ccm NaOH sich befinden. Sollte die Probe wegen allzu geringen S-Gehaltes nicht Feuer fangen (Masse mit 3% S glimmt nur schwach, jedoch unter vollkommener Oxydation des S), so nimmt man sie heraus, übergießt mit Glycerin und bringt sie aufs neue, mit einem Zünder versehen, in die Verbrennungsflasche zurück. (Der Zündschwamm wird zweckmäßig in die zu verbrennende Probe wie ein Kerzchen eingesteckt.) Nach Absorption der Verbrennungsgase gibt man zum Inhalt der Flasche noch 1 ccm neutrales H_2O_2 von 30% und titriert nach der Vermischung den Laugenüberschuss direkt in der Flasche zurück mit n. Säure und Methylorange. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 1,6% Schwefel. — Bei Verbrennung von Gasreinigungsmasse bildet sich weder HNO_3 , noch HCl (vgl. S. 922). Die Methode gibt mit der CS_2 -Extraktionsmethode gute Übereinstimmung. (J. f. Gasbel. 48. 977—78. 4/11. Magdeburg.) BLOCH.

Stanley R. Benedict, *Über den Nachweis von Nickel*. Die ursprünglich von

FISCHER (POGG. Ann. 74. 124) vorgeschlagene Kaliumnitritprobe für den Nachweis von Kobalt bei Ggw. anderer Metalle, besonders Nickel, wird in der qualitativen Analyse nicht allgemein angewendet, weil zur vollständigen Entfernung des Kobalts wenigstens 24 Stdn. erforderlich sind. Die folgende vom Vf. angegebene Modifikation der FISCHER'schen Methode ermöglicht es, Co sofort vollständig zu entfernen, und wird vom Vf. besonders für die Fälle empfohlen, in denen Nickel neben Co nachgewiesen werden soll. Die Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß Kaliumkobaltnitrit in konz. K-Salzlsgg. bedeutend schwerer l. ist, als in W.

Ein Teil der Lsg. wird auf Co geprüft. Ist Co zugegen, so wird der zurückgebliebene Teil der Lsg., die neutral oder alkal. sein muß, mit KCl gesättigt und etwas festes KCl im Überschufs zugesetzt. Dann wird etwas festes KNO_3 oder 1—2 ccm gesättigter KNO_3 -Lsg. zugefügt und $\frac{1}{2}$ Min. lang geschüttelt. Co wird sofort vollkommen, zusammen mit etwas Ni, falls dieses in großer Menge zugegen ist, ausgefällt. Die filtrierte Lsg. wird mit Schwefelammonium auf Nickel geprüft u. ein positiver Ausfall der Probe durch Prüfung des Nd. in der Perle bestätigt. Da nach der angegebenen Fällungsmethode ein sehr feiner, schwer abzufiltrierender Nd. erhalten wird, ist es angebracht, die Lsg. vor der Filtration mit 5—6 g eines unl. Pulvers, am besten BaSO_4 , zu schütteln. Es wird dann leicht ein klares Filtrat erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1360—61. Okt. Univ. of Cincinnati.)

ALEXANDER.

Ralph O. Smith, *Die schnelle Bestimmung von Blei auf elektrolytischem Wege* Vf. beschreibt Verss. über die *elektrolytische Best. von Pb als PbO_2* . Je 25 oder 50 ccm PbNO_3 -Lsg. von bestimmter Konz. (25 ccm = 0,2438 g Pb) wurden auf 115 ccm verdünnt, auf 70° erwärmt u. unter Anwendung einer rotierenden Kathode (450 Umdrehungen pro Minute) mit einem Strome von ca. 11 Amp. bei ca. 4 Volt Spannung elektrolysiert. Es zeigte sich, daß unter den angegebenen Bedingungen zur Fällung von 0,25 g Pb als PbO_2 , maximal 15 Min., zur Fällung von 0,5 g Pb 25 Min. erforderlich sind. Die aus dem Gewichte des Nd. berechnete Menge Pb erwies sich als zu hoch, wenn der Nd. nicht bis zur Gewichtskonstanz auf 200 bis 230° erhitzt wurde. Es ist nicht wahrscheinlich, daß das zu hohe Gewicht der Ndd. durch die B. u. Fällung eines höheren Oxyds als PbO_2 , veranlaßt wird. Das zu hohe Gewicht ist vielmehr mit größerer Wahrscheinlichkeit auf Spuren anhaftenden oder eingeschlossenen W. zurückzuführen, die nur schwierig entfernt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1287—93. Okt. Univ. of Pennsylvania.)

ALEXANDER.

Karl Ebert, *Über den Nachweis von Kupfer in minimalen Mengen*. Vf. machte die Beobachtung, daß ein aus einer Mineralwasserfabrik bezogenes, destilliertes W., welches den Anforderungen des D. A.-B. entsprach, also mit H_2S , Ferrocyankalium etc. nicht reagierte, beim Filtrieren durch Watte diese blaufgrün färbte und sich dadurch als kupferhaltig erwies. Die weitere Unters. ergab, daß der Nachweis des Cu durch die gebräuchlichen Reagenzien erst dann gelang, wenn das W. durch Abdampfen stark konzentriert wurde, und daß die Baumwollfaser die Fähigkeit besitzt, diese minimalen Kupfermengen zurückzuhalten, wenn das W. schwach ammoniakalisch ist. Zur *Prüfung des dest. W. auf Cu* versetzt man zweckmäßig 500 ccm W. mit 1—2 Tropfen Ammoniak und filtriert es dreimal durch einen kleinen, mit einem Wattebausch beschickten Trichter. Bleibt die Watte völlig farblos, so ist das Wasser frei von Kupfer. (Apoth.-Ztg. 20. 908. 8/11. Bremen.)

DÜSTERBEHN.

Karl Ebert, *Kupferhaltiges destilliertes Wasser*. (Vgl. voranstehendes Ref.) Von anderer Seite (Apoth.-Ztg. 20. 908) wurde die Grünfärbung der Watte bei der Darst. größerer Mengen Borsäure- und KClO_3 -Lsgg. zeitweilig ebenfalls bemerkt,

großser praktischer Bedeutung. Bei zu frühem Abstich werden die oxydablen Substanzen des Weines, die hauptsächlich aus faulen Trauben herkommen, vom Sauerstoff der Luft angegriffen, was eine Verfärbung des Weines bewirkt, oder die Gärung ist noch nicht beendet. Ein Verweilen des Weines auf der Trubhefe nach beendeter Gärung ist bis zu einem gewissen Zeitpunkt vorteilhaft, besonders für Weine von hohem Säuregehalt, die einen Teil ihrer S. dadurch verlieren. Zu langes Lagern verschlechtert ihn, Kohlensäuregehalt wird geringer, Fäulniserscheinungen der Hefe treten auf. — Der Zeitpunkt des Abstiches ist bisher nur empirisch bestimmt worden. Eine chemische Unters. des Weines allein kann keine brauchbare Unterlage für die Wahl des Zeitpunktes geben. Vf. nimmt die physiologische Beschaffenheit des Trubes zum Maßstab für die Abstichzeit. Die mkr. Unters. des Trubes ergab Organismenzellen (zum größten Teil echte Wein-, daneben Apiculatus-, Kahlhefen, Sporen von Schimmelpilzen, Dematiumhefen und verschiedene Bakterienarten) und zum kleineren Teile nicht organisierte feste Bestandteile (darunter eiweißartige Körper). — Der Ernährungszustand der Hefezellen ist in erster Linie maßgebend für die Beurteilung des Trubes, doch sind die anderen Organismen auch zu beachten, namentlich Essigbakterien und Kahlhefen.

Ggw. von Fetten und mittels Jodrk. leicht nachweisbarem Glykogen zeigt den guten Ernährungszustand der Hefezellen. Sind die Reservestoffe verbraucht, so stirbt die Zelle ab, und Zersetzungserscheinungen, gefördert durch Bakterien, treten auf. Die Ergebnisse der mkr. Unters. nahm Vf. zum Anhalt, wann die Weine abzustechen sind. — Die Verss. ergaben, daß es nicht vorteilhaft ist, den Wein bis zum völligen Verschwinden des Glykogens auf dem Trub zu lassen, sondern ihn abzustechen, sobald ungefähr $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Hefezellen glykogenfrei sind. Die mit Rheingauer, rheinhessischen, Mosel- und Pfälzer-, ganz leichten und auch besseren Weinen angestellten vergleichenden Abstichverss. ergaben, daß eine Best. der Abstichzeit aus der Beurteilung des Zustandes der Trubhefe sehr wohl durchzuführen ist, und daß die daraufhin angeordneten Abstiche sicherer sind als die nach rein praktischen Gesichtspunkten vorgenommenen.

Man darf bei der Feststellung der Abstichzeit mit Hilfe der mkr. Unters. keineswegs alle Weine gleichmäßig beurteilen, sondern muß unterscheiden zwischen Weinen, deren Zucker vollkommen vergoren, und solchen, bei denen auch nach Beendigung der Gärung freier Zucker zurückbleibt. Zur 1. Gruppe gehören die meisten unserer kleineren u. mittleren, aber auch ein Teil der schwereren alkoholreichen Weine, die Apfel-, Birnen- und Beerenobstweine, mit Ausnahme der als Dessertweine hergestellten. Die Unters. dieser Weine beginnt am besten etwa 14 Tage nach beendeter Gärung, wenn im Wein keine merkliche Entw. von Kohlensäure mehr zu beobachten ist. Außer dem Ernährungszustand und dem Glykogengehalt ist die Zus. des Trubes maßgebend. Je reiner der Trub (d. h. je weniger andere als Hefezellen er enthält), desto länger kann der Wein unter gleichen Umständen auf ihm bleiben. Besonders ist auf Anwesenheit von Botrytissporen und Bakterien zu achten. Auch der Säuregehalt ist von Einfluß. Saure Weine müssen länger auf der Hefe belassen werden. — Zur 2. Gruppe gehören die schwereren Ausleseweine, wie sie im Rheingau und in der Pfalz hergestellt werden, und die Beerendessertweine. Die Unters. muß vor Beendigung der Gärung beginnen, am besten dann, wenn nach dem ersten Aufschlagen der Hefe die Gärung, bzw. die Kohlensäureentw. eine relativ geringe u. langsame geworden ist. Mit dem Abstich darf man nicht warten, bis nur noch $\frac{1}{3}$ der Zellen Glykogenrk. zeigt, sondern wenn ein Teil der Zellen stark in Hungerzustand übergegangen ist, muß er vorgenommen werden. Ist der Trub sehr verunreinigt, muß er früher geschehen. Die chemische Analyse läßt Vf. als Hilfsmittel für die Zeitbest. zu, da sie angibt, ob der Wein genügend vergoren ist; doch darf sie nicht ausschlaggebend sein, sondern

die mkr. Unters. der Zus. der Trubhefe. (Landw. Jahrb. 34. 685—760. 23/10. Geisenheim.)

RONA.

A. Binz, *Über technische Verfahren zur Gewinnung aromatischer Substanzen, insbesondere aus dem Jahre 1904 (mit Ausschluss fertiger Farbstoffe)*. Dieser Bericht über Patentschriften aus dem Jahre 1904 behandelt: a) Verf. allgemeiner Art. b) Zwischenprodd. zur Farbenfabrikation (Azofarben, Phtaleine, Anthrachinonderivate, Indigosynthese, Schwefelfarben). c) Heilstoffe und d) Riechstoffe. (Die Chem. Ind. 28. 647—52. 1/11. Bonn.)

ROTH-Breslau.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur Kenntnis der Farblacke*. (In Gemeinschaft mit Kurt Utescher.) (Vgl. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 1; 1905. 46; C. 1904. I. 1039; 1905. II. 524.) Für die Natur der aus Metalloxyden und Beizfarbstoffen gebildeten Farblacke kommen drei Möglichkeiten in Frage: es kann sich um die B. einer fl., bezw. festen Lsg. oder um die B. einer Adsorptionsverb. oder um die B. einer chemischen Verb. handeln. Vf. suchte die Frage durch Unters. der Abhängigkeit der Zus. des Farblackes von der Konzentration der Komponenten zu entscheiden. Die Oxydhydrate wurden durch Fällung von Salzsgg. mit NH_3 bereitet u. durch Dekantieren vollständig ausgewaschen, dann entweder in der Kälte mit Farbstoffsgg. geschüttelt oder mit diesen unter Rückfluss gekocht. Die in der Flotte zurückgebliebenen Farbstoffmengen wurden kolorimetrisch bestimmt. Untersucht wurden: Alizarin in alkal. und ammoniakal. Lsg. gegen Eisenoxyd, Säurealizarinblau gegen Eisenoxyd, Alizarinrot SW gegen Chromoxyd, Alizarin in alkoh. Lsg. gegen Eisenoxyd und Gallein in alkoh. Lsg. gegen Aluminiumoxyd. Nur in einem einzigen Falle — bei der Kombination von Eisenoxydhydrat und Alizarin in alkal. Lsg. — liefs sich die Existenz eines bestimmten Alizarates, nämlich einer Verb. von 1 Mol. Fe_2O_3 mit 3 Mol. Alizarin nachweisen.

Durch eine weitere Versuchsreihe wurde noch festgestellt, dafs die von einer Beize im Maximum aufgenommenen Mengen verschiedener Farbstoffe nicht etwa im Verhältnisse der Molekulargewichte der Farbstoffe oder einem anderen plausibeln Äquivalentverhältnisse stehen. Auch zeigte es sich, dafs die Beschaffenheit des Hydrogels von bedeutendem Einfluss auf die Farbstoffaufnahme ist; gelatinöses Eisenoxydhydrat nimmt viel mehr Farbstoff auf als solches, welches durch langes Auswaschen mit h. W. unter häufiger Zugabe von NH_3 eine körnige Struktur angenommen hatte. Vf. kommt zu dem Resultat, dafs die Frage nach der Natur der Lacke keiner einheitlichen Beantwortung fähig ist. Die unter Umständen nachweisbaren echten, aus Farbstoff u. Oxyd bestehenden Salze vermögen gemäß ihrer kolloidalen Beschaffenheit noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden. Unter anderen Verhältnissen tritt eine Salzbildung entweder überhaupt nicht ein, so dafs man den Eindruck eines reinen Adsorptionsvorganges erhält, oder sie wird durch diesen mehr oder minder verschleiert. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 271—81. 14/8. [24/6.*])

PRAGER.

Charles E. Coates und Alfred Best, *Die Kohlenwasserstoffe des Louisiana-petroleums*. II. (Vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1153; C. 1904. I. 60.) Es wurden drei neue Proben Louisianapetroleum untersucht, eine aus Bayou Bouillon bei St. Martinsville, eine aus der Nähe von Bayou Laroupe, von der äußersten Nordostgrenze des Ölgebietes und ein ölführender Sand aus der Nähe von Many, von der äußersten Westgrenze. Nur die erste Probe lag in einer zu eingehenderer Untersuchung ausreichender Menge vor. Das Rohöl von Bayou Bouillon hat D_{25}^{25} 0,9669, beginnt in Englerflaschen bei 275° zu sieden, enthält 11% bis 300° u. 62% von 300 — 350° sd. Anteile u. 0,57% Schwefel. Der Destillationsrückstand ist

asphaltartig. Das Rohöl von Bayou Laroupe, D^{25} . 0,9604, beginnt bei 265° zu sieden, bis 300° gehen 6%, von $300-350^\circ$ 7% über, der S-Gehalt ist gering, der Rückstand asphaltartig. Aus dem Ölsande wurden durch Extraktion mit CS_2 5,46% Öl erhalten, dessen physikalische Konstanten denen des Öles von Bayou Bouillon ähnlich sind. Das Öl von der äußersten Ostgrenze und der äußersten Westgrenze des Louisianafeldes scheint demnach denselben chemischen Charakter zu besitzen.

Weiter wird über eingehendere Unterss. der Leuchtpetroleumfraktion (bis 300°) der Öle von Jennings, Welsh u. Bayou Bouillon berichtet. Aus der Leuchtpetroleumfraktion des Öles von Jennings wurde isoliert: *KW-stoff*, $C_{11}H_{20}$, D^{25} . 0,8373, $K_{P_{780}}$. 180—185°, $K_{P_{80}}$. 110—115°, riecht terpentinarartig. *KW-stoff* $C_{18}H_{34}$, $K_{P_{80}}$. 150—155°, D^{25} . 0,8649. Brechungsindex bei 25° 1,4692, riecht nicht terpentinarartig. — *KW-stoff*, $C_{18}H_{38}$, $K_{P_{80}}$. 200—205°, D^{25} . 0,8801, Brechungsindex bei 25° 1,4805.

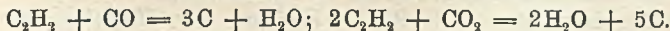
Leuchtpetroleumfraktion des Öles von Welsh: *KW-stoff* $C_{19}H_{32}$, $K_{P_{80}}$. 145 bis 150° , D^{25} . 0,8551, Brechungsindex bei 25° 1,4662. — *KW-stoff* $C_{18}H_{34}$, $K_{P_{100}}$. 165 bis 170° , D^{25} . 0,8679, Brechungsindex bei 25° 1,4666. — *KW-stoff* $C_{17}H_{32}$, $K_{P_{83}}$. 175 bis 180° , D^{25} . 0,8736, Brechungsindex bei 25° 1,4760.

Leuchtpetroleumfraktion des Öles von Bayou Bouillon. *KW-stoff* $C_{18}H_{34}$, $K_{P_{83}}$. 140—145°, D^{25} . 0,8557, Brechungsindex bei 25° 1,4691. — *KW-stoff* $C_{16}H_{32}$, $K_{P_{83}}$. 170—175°, D^{25} . 0,8871, Brechungsindex bei 25° 1,4828. — *KW-stoff* $C_{17}H_{30}$, $K_{P_{83}}$. 190—195°, D^{27} . 0,8966, Brechungsindex 1,4883. — *KW-stoff* $C_{18}H_{32}$, $K_{P_{83}}$. 200—205°, D^{27} . 0,9006, Brechungsindex bei 25° 1,4916. — *KW-stoff* $C_{19}H_{34}$, $K_{P_{83}}$. 225—230°, D^{28} . 0,9104, Brechungsindex bei 25° 1,4972.

Das Petroleum von Jennings enthält demnach *KW-stoffe* der Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} , das von Welsh nur solche der Reihe C_nH_{2n-2} , das von Bayou Bouillon solche der Reihen C_nH_{2n-2} u. C_nH_{2n-4} . Die Existenz der Verb. $C_{11}H_{20}$ macht es unwahrscheinlich, dass, wie sowohl MABERY, als auch RICHARDSON annehmen, Derivate des Dihexahydrodiphenyls vorliegen, zumal, worüber später berichtet werden soll, auch die Verb. $C_{10}H_{18}$ u. C_8H_{14} der Reihe C_nH_{2n-2} erhalten worden sind. Keine der Verb. ist optisch-aktiv und verhält sich wie eine ungesättigte Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1317—21. Okt. Baton Rouge. Louisiana State Univ.)

ALEXANDER.

Adolph Frank, *Über Gewinnung von Kohlenstoff — Ruß und Graphit — aus Acetylen und Metallcarbiden*. Beim Hubouprozess zur Darst. von Ruß aus Acetylen bilden sich infolge der nötigen niedrigen Anfangsdrucke (5—6 Atmosphären) nebenbei teerartige Prodd. Dem Vf. ist es gemeinsam mit N. Caro u. Albert R. Frank gelungen, die B. dieser zu vermeiden, indem sie zur gleichzeitigen Beseitigung und Verbrennung von frei werdendem H Acetylen im Gemisch mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure unter Druck zur Explosion durch den elektrischen Funken bringen.



Für die erfolgreiche Durchzündung der Gemische von Acetylen u. CO ist ein Anfangsdruck von mindestens 6 Atm. nötig, der im Moment der Explosion auf 40 bis 50 Atm. (bei einem Anfangsdruck von 14 Atm. auf 125 Atm.) steigt; die App. müssen daher geprüfte Stahlgefäße sein. — Die bei der Explosion auftretenden hohen Temperaturen bewirken teilweise eine rückläufige Umsetzung von $C + H_2O$, so dass die tatsächliche Ausbeute aus $C_2H_2 + CO$ nur $2\frac{1}{2}$ Äquivalente C beträgt. — Der so gewonnene Ruß ist von vorzüglicher Qualität, von hohem spez. Gew. (1,93—2) und daher auch von größerer elektrischer Leitfähigkeit, als der anders dargestellte.

Eine noch weitergehende Verdichtung des ausgeschiedenen C mit theoretischer

Ausbeute findet statt, wenn man die *Carbide* des Ca, Ba, Sr u. anderer Elemente in einem Strom von CO oder CO₂ erhitzt; die dabei auftretende Verbrennungswärme ist noch höher als bei C₂H₂. Aus CaC₂ entsteht so *Graphit*. — Der Carbidprozess ist also umkehrbar:



über 1600° entstehen aus Kalk und Kohle CaC₂ und CO, bei etwas tieferer Temperatur aus CO und CaC₂ Kalk und Kohle. Der Graphit entsteht auch beim Erhitzen von Carbiden mit Cl, dampfförmigem P, As etc., er ist rein, feinschuppig, geeignet für elektrotechnische und elektrochemische Verwendungen, besonders für Schleifkontakte; er löst sich, roh oder gereinigt, leicht in *Eisen* u. bildet ein sehr gutes Härtungsmittel. Erhitzt man Eisen, das mit Carbidpulver bedeckt ist, in einer geschlossenen Muffel und leitet CO zu, so wird der ausgeschiedene C leicht aufgenommen und das Eisen gestählt. *Silber* wird dadurch zum Ton des sog. oxydierten Silbers geschwärzt. — Industriell von Wichtigkeit ist, dass zur Darst. solchen Kohlenstoffs die für Beleuchtungszwecke ungeeigneten, geringhaltigen Abfälle der Carbidwerke verwendbar sind. (Vortrag vor der Naturforschervers. in Meran. [26/9.*]. Z. f. angew. Ch. 18. 1733—35. 3/11. [5/10.] Charlottenburg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22g. Nr. 165410 vom 30/4. 1905. [4/11. 1905].

R. Kessler, Neuhaus a. Rennweg i. Thür., *Verfahren zum Färben von Glasartikeln*. Bisber wird zum Färben von *Hohlglasperlen*, künstlichen *Glasfrüchten* ein Fischglanz in Verbindung mit gekochter Gelatine als Klebemittel benutzt, welcher Fischglanz aus den Schuppen des Ukeleifisches ausgepresst und präpariert wird. Derart gefärbte Perlen sehen den echten am ähnlichsten, werden aber durch die Verwendung der teuren Fischschuppen sehr kostspielig. Statt der Fischschuppen wird nun fein gemahlenes, bronzartiges *Aluminium* verwendet, welches ebenfalls mit gekochter Gelatine als Bindemittel vermengt wird und den Hohlglasperlen genau denselben natürlichen Glanz und Farbe verleiht. Zur Erzielung der verschiedenen Farben wird dem aus Aluminiumpulver (*Aluminiumbronze*) u. gekochter Gelatine bestehenden Gemisch noch Anilinfarbe zugesetzt, so dass man jede beliebige Färbung u. Nuancierung erzielen kann, je nachdem die Mode dies verlangt.

Kl. 22h. Nr. 165008 vom 30/6. 1904. [4/11. 1905].

Henri Terrisse, Vernier b. Genf., *Verfahren zur Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl*. Lsgg. von Kopal und Bernstein in Leinöl werden nun erhalten, wenn man die Harze zuerst in *Naphtalin* durch Erhitzen unter Druck bei Temperaturen von 250—290° auflöst, zu diesen Lsgg. Leinöl hinzusetzt u. das Naphtalin durch Dest. entfernt. Zwecks Herst. von Lacken verd. man die wie vorstehend erhaltenen Lsgg. mit einem trocknenden Öl u. Terpentinöl. Als Harze kommen in Betracht: *Bernstein, Zanzibar, Madagaskar, Mozambique, Angola, Benguela, Demerara, Kongo, Kauri, Brasil, Pontianak, Kamerun, Manilla, Sierra Leone, Akkra*.

Schluss der Redaktion: den 11. Dezember 1905.