

## Apparate.

**K. Lüdecke**, *Rückfluß- und Destillationskühler mit Kugelinnenkühlung*. Der beschriebene und im Original abgebildete Kühler ist durch die Kühlanordnung — Wasser innen, Luft außen — trotz seiner Kürze (Mantel etwa 20 cm lang) von hervorragender Wirkung. Das Wasser fließt in einer Kugelhöhle, die mehrmals fast den Mantel berührt, von unten nach oben. Ein besonderer Vorzug ist, daß beim Kochen unter Rückfluß, selbst auf dem Wasserbad, sich kein Wasser auf der Oberfläche kondensiert, und der Stopfen völlig trocken bleibt. — Zu beziehen von WAGNER & MUNZ, München. (Chem.-Ztg. 29. 1282. 13/12. 1905.) BLOCH.

**Karl T. Fischer**, *Eine neue Rotationsölpumpe für große Fördermenge und hohes Vakuum der Siemens-Schuckert-Werke*. Auf die Pumpe, die der gut eingeführten Gerykölpumpe an Leistung gleichkommt, aber viel leichter und billiger ist und ökonomischer arbeitet, sei kurz hingewiesen. Bei beiden Modellen ist der schädliche Raum mit Öl ausgefüllt; man kann also bis zu einem dem Dampfdruck des Öles gleichen Druck auspumpen. Man gelangt bei der neuen Pumpe zu noch tieferen Drucken, wenn man zwei Pumpen kuppelt, indem man eine „Vorpumpe“ den Dampfdruck der „Hochvakuumpumpe“ leerpumpen läßt. Bei 400 Touren pro Minute erreicht man über fl. Luft 1 mm Dampfdruck und eine konstante Temperatur von ca. —227°. Der kleinste an einem Röntgenrohr erreichte Druck war 0,00015 bis 0,00020 mm; mit der Vorpumpe allein gelangt man mit einem 300 ccm fassenden Vakuumrohr in 17 Minuten auf 0,015 mm. Bei frischem Öl dauert es naturgemäß länger. Die Pumpe eignet sich wegen ihrer Leichtigkeit und ihres geräuschlosen und schnellen Arbeitens vor allem für Vorlesungsräume. (Physikalische Ztschr. 6. 868—71. 1/12. [6/11.] 1905. München. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

**E. Arbeit**, *Der Leitzsche Universalprojektionsapparat*. Der Vorzug des hier kurz beschriebenen und abgebildeten Apparats für episcopische Projektion aus der optischen Werkstätte E. LEITZ-Wetzlar liegt in der Beleuchtung des zu projizierenden Gegenstandes mit direktem, unreflektiertem Licht. Der Schwerpunkt der Verbesserung liegt in einer leicht und sicher funktionierenden Einrichtung, mit der die Lichtquelle aus der optischen Achse des App. heraus horizontal in seitlicher Richtung und vertikal gedreht werden kann. Die erste Bewegung ermöglicht direkte Beleuchtung seitlich befindlicher Gegenstände, während bei der zweiten undurchsichtige, auf einem horizontalen Tisch liegende Körper direktes Licht erhalten. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 362—68. 14/12. [11/10.] 1905. Wetzlar.) LEIMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. J. Van Laar**, *Über die Gestalt der spinodalen Kurven und der Faltenkurven*. Ausgehend von der Zustandsgleichung VAN DER WAALS, in der  $b$  unabhängig von  $X$ . 1.

$v$  und  $T$  angenommen wird, hat Vf. für die spinodalen Kurven von Gemischen normaler Substanzen bei verschiedenen Temperaturen auf mathematischem Wege die Gleichung abgeleitet:  $RT = \frac{2}{v^2} [x(1-x)\Theta^3 + a(v-b)^2]$  und für die Faltenkurve als  $v, x$ -Projektion:

$$x(1-x)\Theta^3[(1-2x)v - 3x(1-x)\beta] + \sqrt{a(v-b)^2} 3x(1-x)\Theta(\Theta - \beta\sqrt{a}) + \frac{a(v-b)(v-3b)}{a(v-b)(v-3b)}\Theta = 0.$$

wobei  $\Theta = \pi + \alpha(v-b)$ ,  $\pi = b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}$ ,  $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$  und  $\beta = b_2 - b_1$ .

Die Gleichungen stimmen aber nur im sog. symmetrischen Fall überein, wo man nicht nur  $b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ , sondern auch  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$  annimmt. Vf. rechnet sie noch um für den Fall, daß  $\beta = 0$ , d. h.  $b_1 = b_2 = b$ , und betrachtet sie einmal unter der Annahme, daß  $\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} = \Phi = 1$  ist, dann daß  $\Phi = 2$  ist.

Daran schließt Vf. eine Unters. über die *molekulare Erhöhung der niedersten kritischen Temperatur eines binären Gemisches normaler Komponenten* und kommt zu dem Resultat, daß die Ansicht VAN'T HOFFS, diese Erhöhung sei eine Konstante,

$\Delta = \frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0 = 3$ , unrichtig ist u. nur zufällig für die bis jetzt untersuchten Substanzen angenähert zutrifft, weil bei diesen das Verhältnis der kritischen Temperaturen der Komponenten nahe bei 2,3 liegt, die kritischen Drucke aber wenig verschieden sind. Vielmehr gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0 = \Delta = \Theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left\{ \Theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right)^2 - 1 \right\},$$

worin  $\frac{T_2}{T_1} = \Theta$ , und  $\frac{p_2}{p_1} = \pi$  ist, geht aber über in  $\Delta = \Theta(\Theta - 1)$  für den häufigen Fall, daß die kritischen Drucke der Komponenten sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 373—413.)

LEIMBACH.

**George Barger** und **Arthur James Ewins**, *Anwendung der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf Lösungsmittel von hohem Siedepunkt*. Die Methode, nach der die Dampfdrucke zweier Lsgg. gemessen werden, indem man mikroskopisch die Dickenänderung mißt, welche Tropfen dieser Lsgg. in Kapillarröhren erleiden, ist für den Gebrauch bei Laboratoriumstemperatur ausgearbeitet worden (J. Chem. Soc. London 85. 286; C. 1904. I. 1051). Die Vff. beschreiben jetzt die Anwendung dieser Methode für konstante Temperaturen bis zu 95°. Die Kapillaren befinden sich an einem mikroskopischen Schlitten, der in einer 25 mm weiten Glasröhre befestigt ist, durch die ein Strom von h. W. führt. Mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie A. und Bzl., kann man Differenzen von 1% in der molekularen Konzentration zweier Lsgg. bei einer Temperatur von 80° in 5—10 Min. konstatieren. Bei Anilin, dem höchstsiedenden, anwendbaren Lösungsmittel, braucht man bei 95° eine Stunde. Das Lösungsmittel braucht nicht rein zu sein. Eine komplette Best. dauert 1½ Stdn., die Bestätigung einer wahrscheinlichen Formel bedeutend kürzer. Der Fehler beträgt durchschnittlich 3%. Die besten wenigflüchtigen Lösungsmittel sind Eg., Pyridin und Anilin. (Proceedings Chem. Soc. 21. 250—51. 24/11. 1905.)

POSNER.

**Kurt Meyer**, *Über die Diffusion in Gallerten*. In Übereinstimmung mit früheren Autoren, namentlich mit VOIGTLÄNDER, stellt Vf. an Gelatine- und Eieralbumin-cylindern fest, daß der Diffusionsweg mit steigender Konzentration der Gallerte abnimmt, und daß die Verkürzung 30—50% betragen kann. Die Frage, ob trotz

des ungleichen Diffusionsweges die Diffusionsmenge, d. h. das Quantum der hineindiffundierten Substanz konstant bleibt, ist noch unentschieden. Sollten im Protoplasma ähnliche Verhältnisse bestehen, so kann im allgemeinen die Reaktionsverzögerung durch den Diffusionsvorgang nur gering sein, dagegen in Betracht kommend bei wasserärmeren Medien, wie solche im Knorpel, elastischen Bindegewebe, in wasserarmen Membranen, wie Lipoidschichten oder Schalenhaut der Eier, vorliegen. Physiologisch bedeutsamer dürfte die selektive Absorption bestimmter Stoffe durch die zur Osmose dienenden Membranen sein.

Durch vergleichende Verss. mit NaCl, NaBr, NaJ und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie gravimetrische Bestimmung der Halogene oder der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erbringt Vf. neue Beweise für die spezifische Absorption anorganischer Verbb. Es ergab sich eine ganz auffallende Bevorzugung in der Diffusionsfähigkeit des NaCl gegenüber den anderen Salzen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 393—410. November 1905. Straßburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

**G. Hostelet**, *Beitrag zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen*. Die Erscheinungen, die gleichzeitig in einer stromdurchflossenen Elektrolysezelle stattfinden, zerfallen in drei Teile, nämlich Umwandlungen an den beiden Elektroden und Transport von Materie von einer Elektrode zur andern. Diese können einzeln untersucht werden; die Methode, die im Prinzip nicht neu ist, muß im Original nachgelesen werden. Zunächst bestimmte Vf. nach der GLASERSchen Methode die Zersetzungsspannung von KOH-Lsg. und erhielt 1,70 Volt. In K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. tritt eine Erniedrigung ein, da offenbar die CO<sub>3</sub>“-Ionen eher entladen werden. Dies geht auch aus den entsprechenden Wärmetönungen hervor. Die gesamte von aussen angelegte Spannung verteilt sich zwischen die einzelnen Teile des Systems derart, daß bei jeder Veränderung die gesamte Widerstandskapazität ein Minimum wird. Dieser Satz, der als eine Verallgemeinerung des HAMILTONSchen Prinzips anzusehen ist, wird an Ketten der Form Pt | 0,1-n. KCl | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg geprüft. Die Strom-Spannungskurven werden graphisch und tabellarisch wiedergegeben. Die auftretenden Zersetzungspunkte entsprechen der W.- und Hypochloritbildung. Es scheint auch bei hohen Spannungen eine kathodische Abscheidung von K-Ionen am Hg einzutreten, die periodische Zuckungen der Hg-M. veranlaßt. In diesem Falle wirkt die Kathode nicht völlig reversibel. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Z. f. Elektroch. 11. 889—904. 8/12. [2/9.] 1905. Lüttich. Inst. de Chimie générale.) SACKUR.

**Karl Herrmann** und **H. Greinacher**, *Über die Ursache des Voltaeffektes*. Ergänzung zu GREINACHER (Ann. der Physik [4] 16. 708; C. 1905. I. 1355). Schließt man ein Element aus zwei Metallen + ionisierter Luft mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in ein Rohr ein, so hört der Voltaeffekt bei ca. 175° auf, wohl weil die ursprüngliche Spannung hervorrufende Wasserhaut von den Metallen in das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hineindestilliert. Legt man —110 Volt an das eine Metall und erdet das andere, so erhält man erhebliche Spannungsänderungen, die von der Art der Gasfüllung, aber nicht der Natur des Metalles abhängen. Die Spannung wird vernichtet, sobald feuchte Luft in die Zelle eintritt. Die Vff. glauben, daß eine dünne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht auf die Metalle hinaufdestilliert ist und mit dem Metall und der leitenden Luft einen Kondensator bildet. Die Erscheinung konnte auch mit anderen Isolatoren erhalten werden. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 3. 443—46. 15/12. [17/11.\*] 1905. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

**Louis Kahlenberg**, *Theorie der elektrolytischen Dissociation*. (Richtigstellung der Korrekturen von Harry C. Jones, Philos. Mag. [6] 10. 157; C. 1905. II. 1521.)

Ein von JONES angegriffener Satz des Vfs. bezieht sich nicht auf nicht-wss. Lsgg., wie jener annimmt, sondern auf wss. Zur Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen in Lsgg. nimmt JONES so viel Polymerisation, bezw. Dissociation und Association mit dem Lösungsmittel an, daß die Gesetze stimmen. Dies Verf. ist durchaus willkürlich, wie auch jüngst VAN LAAR gezeigt hat. (Philos. Mag. [6] 10. 662—64. Dez. [Juli] 1905. Wisconsin. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Emil Baur, *Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissociation und Dielektrizitätskonstante*. Die Abhandlung von MALMSTRÖM (S. 3) gibt dem Vf. Veranlassung, einige Überlegungen mitzuteilen. Es ist nicht sicher nachgewiesen, ob an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, zwischen denen ein Elektrolyt verteilt ist, eine Potentialdifferenz besteht. Ist dies nicht der Fall, so verteilen sich die Ionen so, wie es ihre Ladungen verlangen; dann verhalten sich ihre Konzentrationen wie die 3. Potenzen der Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel. Man könnte dann die Dissociationskonstante eines Elektrolyten in jedem Lösungsmittel berechnen, wenn man sie in einem einzigen kennt. Für mischbare Fl. hätte man an Stelle der Gleichgewichtskonzentration die Sättigungskonzentrationen zu setzen, allerdings unter dem Vorbehalt, daß die Elektrolytmolekeln als solche, und nicht als Hydrate etc. gelöst sind. Diese Berechnung wird für *Trichloressigsäure*, *Ortho-nitrobenzoesäure* und *Salicylsäure* in W., A. und Methylalkohol durchgeführt. Die Übereinstimmung mit der Theorie läßt manches zu wünschen übrig; doch ist zu berücksichtigen, daß in der relativ hohen Sättigungskonzentration das Massenwirkungsgesetz sicher nicht streng gilt. Daher scheint es wünschenswert, die angenommene Gesetzmäßigkeit weiter zu prüfen. Für das Vakuum als Lösungsmittel gilt der Satz jedoch sicher nicht, weil sonst alle festen Elektrolyte einen erheblich größeren Dampfdruck besitzen müßten, als ihnen tatsächlich zukommt. (Z. f. Elektroch. 11. 936—38. 15/12. [23/11.] 1905. Berlin.) SACKUR.

Charles Nordmann, *Einige Versuche über die Ionisation der Atmosphäre in Algier während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905*. Die Verss. wurden in Philippeville, 160 m über dem Meeresspiegel, ausgeführt. Da die Zahl der negativen u. der positiven Ionen stets von derselben Größenordnung war, begnügte man sich mit der Messung der letzteren. Die Ionisation sank bald nach Beginn der Sonnenfinsternis beträchtlich und erreichte ihr Minimum 40 Minuten nach Eintritt der vollständigen Verfinsternung; dann nahm sie wieder zu und hatte 20 Min. nach der letzten Berührung ihren ursprünglichen Wert erreicht. Das Resultat stimmt also mit der Theorie überein, daß die Sonnenstrahlung einen Teil der natürlichen Ionisation der Luft ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 945—48. [4/12.\* 1905.]) SACKUR.

Alex. de Hemptinne, *Über die auf Ionisierungserscheinungen bezügliche Terminologie*. Vf. weist auf die Wichtigkeit einer klaren Terminologie hin und zeigt an mehreren Beispielen, daß das Gasion von der bei Rkk. wirksamen Partikel, d. h. von dem Atom verschieden ist. Man kann vom chemischen und vom physikalischen Gesichtspunkte aus elektrisierte Teilchen von Elektrolyten und von Gasen nicht miteinander identifizieren. Da die ersten mit den Atomen identisch sind, sollte man die letzteren nicht mit dem gleichen Terminus „Ion“ belegen. Vf. schlägt die Bezeichnung „negatives Elektrion“ vor. Die positive Partikel, die durch den Fortgang eines oder mehrerer Elektronen der Moleküle entsteht, will er „positives Elektrion“ oder einfach „Elektrion“ nennen. (Physikalische Ztschr. 6. 918—20. 15/12. [23/9.] 1905. Gent.) W. A. ROTH-Berlin.

**W. Kaufmann**, *Über die Konstitution des Elektrons*. Vf. berichtet kurz über die allgemeine Versuchsanordnung und die Resultate seiner Unterss. über die Natur der in den  $\beta$ -Strahlen des Radiums bewegten Masseteilchen. Für die Konstitution der Elektronen bestehen drei Theorien: 1. Das Elektron ist als eine über ihre Oberfläche oder ihr Volumen gleichmäßig geladene, starre Kugel zu betrachten (M. ABRAHAM, Gött. Nachr. 1902. I; Ann. der Physik [4] 10. 105; C. 1903. I. 310). — 2. Alle Körper, eingeschlossen das Elektron, deformieren sich in ganz bestimmter Weise bei ihrer Bewegung durch den Äther (H. A. LORENTZ, Versl. Akad. Amsterdam 27/5. 1904. Vergl. hierzu ABRAHAM, Grundhypothesen der Elektronentheorie, Physikalische Ztschr. 5. 576; C. 1904. II. 1095). — 3. Das Elektron deformiert sich wie nach 2. in ein abgeplattetes Ellipsoid mit dem Achsenverhältnis  $(1-\beta^2)^{-1/2} : 1$  (sog. „Heaviside-Ellipsoid“), aber so, daß sich gleichzeitig die Querdimensionen vergrößern, und das Volumen konstant bleibt (BUCHERER, Mathematische Einführung in die Elektronentheorie, Leipzig 1904). Die die Abhängigkeit der M. von der Geschwindigkeit ausdrückende Funktion  $\varphi(\beta)$  hat nach den drei Theorien folgenden Wert:

$$\begin{array}{l}
 1. \varphi(\beta) = \frac{3}{4} \frac{1}{\beta^2} \cdot \left( \frac{1+\beta^2}{2\beta} \cdot \lg \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right), \\
 2. \varphi(\beta) = (1-\beta^2)^{-1/2}, \qquad \qquad \qquad 3. \varphi(\beta) = (1-\beta^2)^{-1/2}.
 \end{array}$$

Die von A. EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 17. 891) publizierte Theorie der Thermodynamik führt zu Folgerungen, die mit der LORENTZschen Theorie 2. formell identisch sind.

Die Ergebnisse der Verss. des Vfs. sprechen entschieden gegen die Richtigkeit der LORENTZschen und somit auch der EINSTEINschen Grundannahme. Erachtet man diese Grundannahme als hierdurch wiederlegt, so würde der Versuch, die ganze Physik, einschliesslich der Elektrodynamik und der Optik auf das Prinzip der Relativbewegung zu gründen, einstweilen als mißglückt zu bezeichnen sein. Eine Entscheidung zwischen den Theorien von ABRAHAM und BUCHERER ist einstweilen unmöglich und scheint durch Beobachtungen der oben beschriebenen Art wegen der weitgehenden numerischen Übereinstimmung der Werte von  $\varphi(\beta)$  überhaupt nicht erreichbar. Ob die BUCHERERsche Formel für die Optik bewegter Körper im Bereiche der möglichen Beobachtungen dasselbe leistet wie die LORENTZsche, muß erst ermittelt werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 949 bis 956. 30/11. [16/11.\*] 1905.)

LEMBACH.

**Marcel Brillouin**, *Trägheit der Elektronen*. ABRAHAM hat 2 Trägheitskoeffizienten des Elektrons unterschieden, die er die longitudinale und die transversale M. genannt hat. Vf. führt den Nachweis, daß das Elektron 5 Trägheitskoeffizienten besitzt, welche mittels des elektrokinetischen Potentials definiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 942—45. [4/12.\* 1905.])

SACKUR.

**Glum Moody Hobbs**, *Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Funkenlänge für kleine Werte der letzteren*. EARHART hat zuerst die Beziehungen zwischen sehr kleinen Funkenstrecken und der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz bis zu Funkenlängen von  $3 \mu$  herab untersucht. Vf. dehnte diese Unterss. auf niedrige Drucke und eine Variation des Elektrodenmetalls aus. Es ergab sich, daß die Träger der Entladung bei kleinen Entfernungen vom Elektrodenmetall u. nicht vom Gase ausgehen, und daß daher das Metall einen wichtigen Einfluss auf das Funkenpotential ausübt. Es kamen Elektroden von Messing, Al, Ag, Bi, Zn, Pt, Sb, Mg und Ni zur Verwendung. Mit einer sphärischen u. einer ebenen Elektrode ist das Funkenpotential bei konstantem Druck direkt der Entfernung zwischen

den Elektroden proportional, bis es seinen Minimalwert erreicht; dieser ist für jedes Gas umgekehrt proportional dem Druck. Die Entladung bei Entfernungen von weniger als  $3 \mu$  ist unabhängig von der Natur und dem Druck des Gases; bei Spannungen unterhalb des Minimumpotentials wird sie ganz oder teilweise durch Metallionen besorgt. (Philos. Mag. [6] 10. 617—31. Dez. [April] 1905. RYERSON Lab. Chicago. Univ.) SACKUR.

Josef Maria Eder, *Über die Natur des latenten Lichtbildes*. Mit 5 Textfiguren. Bei seinen Unterss. über die Natur des latenten Lichtbildes hat Vf. vor allem die für derartige komplizierte photochemische Rkk. unerlässlichen Messungen über die zur Wrkg. kommenden Lichtmengen berücksichtigt und ist dadurch in den Stand gesetzt worden, bisher bestehende Widersprüche, wie den über den Einfluss der  $\text{HNO}_3$  auf das latente Bromsilberhaloid aus der Welt zu schaffen und gleichzeitig die Silbersubhaloidtheorie von neuem stark zu stützen, die alle beobachteten Phänomene bei der Einw. chemischer Agenzien auf das latente Bromsilberlichtbild ungezwungen zu erklären vermag.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (Negativ I. Ordnung) besteht aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, welche Subhaloid enthalten. Wir nehmen weiter an, dass sich bei progressiver Belichtung zu Beginn der Lichtzufuhr infolge photochemischer Bromabspaltung ein Silbersubbromid bildet, das dem n. AgBr nahe steht, aber trotzdem, wie wir dies beim photographischen Negativprozess sehen, von Reduktionsmitteln schneller als das reine nichtbelichtete AgBr (wenn auch nicht durchgreifend) zu metallischem Ag reduziert wird; diese Art von Subbromid wird von Thiosulfat sowie Salpetersäure zerstört. Bei etwas reichlicherer Belichtung entsteht ein Silbersubbromid, das die Bildsubstanz des n. Negativs darstellt, von  $\text{HNO}_3$  wenig angegriffen wird und bei progressiver Belichtung u. Entw. ein n. Negativ u. die demselben entsprechenden n. charakteristischen Schwärzungskurven aufweist. Dieses Silbersubbromid ist in Lagg. von Fixiermitteln, wie Ammoniak, Bromammonium, Thiosulfat schwerer l. als AgBr und bleibt deshalb nach dem primären Fixieren des latenten Lichtbildes als physikalisch entwicklungsfähiges Bildüberbleibsel zurück, wobei es aber eine gewisse Veränderung erleidet. Je nach der chemischen Beschaffenheit, Konzentration oder Temperatur des Fixiermittels wird das Subbromid mehr oder weniger durchgreifend partiell gespalten, und zwar in sich lösendes AgBr u. zurückbleibendes metallisches Ag, so dass der Rückstand sodann aus Subbromid mit mehr oder weniger beigemengtem, metallischem Ag besteht. KCN führt die Spaltung am vollständigsten durch und hinterlässt nur metallisches Ag.

Lässt man auf das primär fixierte, latente Lichtbild  $\text{HNO}_3$  einwirken, so wird die Bildsubstanz weiter zerstört, insbesondere insofern sie aus metallischem Ag besteht. Da dieses aufgelöst wird, so wird ein mehr oder weniger großer Teil der Bildsubstanz entfernt, und es hinterbleibt etwas Subbromid, das durch physikalische Entw. nachweisbar ist. Aber auch dieses wird bei andauernder Behandlung mit konz.  $\text{HNO}_3$  in sich auflösendes Ag und zurückbleibendes AgBr gespalten, welches sich bei Lichtabschluss nicht mehr physikalisch entwickeln lässt, aber sofort neue Keime für den Entwickler abgibt, wenn man es belichtet u. dadurch neuerdings in entwicklungsfähiges Subbromid überführt.

Bei sehr starker Überbelichtung des AgBr entsteht ein Solarisationsbild, dessen Bildsubstanz mit dem in der Regel als Begleiterscheinung auftretenden, direkt sichtbaren geschwärzten Bromsilber nicht identisch ist und auch eine andere chemische Zus. und anderes chemisches Verhalten zeigt als die Bildsubstanz des n. Negativs I. Ordnung. Die bei noch stärkerer Überbelichtung und darauffolgender Entw. auftretenden Negative II. Ordnung sind wahrscheinlich durch ein Gemisch aus

dreierlei chemisch verschiedenen Körpern, nämlich metallischem Ag, der Bildsubstanz des Solarisationsbildes und den Subbromiden, welche die Substanz des Negativs I. Ordnung bilden, zu erklären. Alle diese Bildsubstanzen dokumentieren sich nicht nur durch das allgemein bekannte photographische Verhalten gegen die photographischen Entwickler, sondern weisen auch gegenüber Thiosulfat, Ammoniak,  $\text{HNO}_3$  etc. differentes chemisches Verhalten auf. Die Bildsubstanz des durch direkte Lichtwrkg. sichtbar geschwärzten AgBr zeigt ein anderes photographisches Verhalten als die des latenten und solarisierten Lichtbildes, was minder gut durch die Annahme einer festen Lsg. variabler Mengen von Halbbromsilber in Bromsilber zu erklären ist, sondern eher dafür spricht, daß verschiedene Arten von Subbromid in den verschieden stark belichteten AgBr-Schichten vorkommen. Auch das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium mit  $\text{AgNO}_3$ -Überschuß scheint aus Silbersubjodid zu bestehen, welches aber von Thiosulfat leichter in metallisches Ag und AgJ gespalten zu werden scheint als Silbersubbromid in Ag und AgBr.

Die Bildsubstanz des n. latenten Lichtbildes auf AgBr ist in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agenzien von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes unabhängig. Farbensensibilisatoren (Eosin, Äthylviolett etc.) zwingen das AgBr in dem langwelligen Lichte, für welches sie eine Sensibilisierung hervorrufen, zu derselben photochemischen Rk. der Subbromidbildung bei der Entstehung des latenten Lichtbildes, welche dem AgBr an und für sich in den blauen, violetten und ultravioletten Spektralbezirken eigentümlich ist. (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse 114. Abt. IIa. 35 Seiten. [6. Juli 1905.] Sep. v. Vf.) (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 329—353. November 1905. Wien. Photochem. Lab. der K. K. graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt.)

LEIMBACH.

Henri Pellat, *Wirkung eines magnetischen Feldes auf die Goldsteinschen Strahlen (Kanalstrahlen)*. Die zu den Verss. benutzte Röhre war 1 m lang und 18 mm weit; an dem einen Ende safs die Anode, 18 cm von ihr entfernt die Kathode aus Pt-Drahtnetz. Bei einem Druck von z. B. 0,04 mm Hg leuchtet der freie Teil der Röhre infolge der Kanalstrahlen hell auf. Das Gas in der Röhre bestand stets aus trockner,  $\text{CO}_2$ -freier Luft. Nähert man der Röhre ein mit der Anode verbundenes Goldblättchen, so wird das Strahlenbündel abgestoßen. Hieraus geht hervor, daß die Strahlen aus positiven Teilchen bestehen. Durch ein schwaches Magnetfeld werden die Strahlen abgelenkt, als ob sie positiv geladen wären, ohne daß allerdings ein entsprechender Teil der Röhre vollständig dunkel wird. Verstärkt man das Magnetfeld, so verbreitert sich das Bündel, und bei einer Feldstärke von 900—1000 Gauss erscheint die ganze Röhre gleichmäßig leuchtend. Bei einer Feldstärke von 2100 dagegen ist das Strahlenbündel wieder schmaler geworden, erscheint aber im entgegengesetzten Sinne abgelenkt. Man kann diese Erscheinung u. diesen Wechsel gut beobachten, wenn man einen starken Magneten der Röhre allmählich nähert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1008—10. [11/12.\* 1905].)

SACKUR.

Lord Kelvin, *Eigenschaften eines Atoms, welches ein Elektrion mit ungeheurer radioaktiver Energie enthält*. Vf. hat früher (Philos. Mag. [6] 8. 1187; C. 1904. II. 1187) die Eigenschaften eines Atoms beschrieben, welches eine gleichförmig verteilte positive elektrische Ladung trägt. Er läfst jetzt diese letzte Bedingung fallen und schreibt dem Atom eine Reihe von positiven und negativen Ladungen zu. Dann läfst sich die Arbeit angeben, die notwendig ist, ein Elektrion zu irgend einem Punkte innerhalb oder auferhalb des Atoms aus unendlicher Entfernung zu schaffen. Hat die Kurve, welche diese Punkte als Abszissen, die Arbeit als Ordi-

nate enthält, Maxima und Minima, so ist das Atom instabil oder radioaktiv. (Philos. Mag. [6] 10. 695—98. Dez. 1905.) SACKUR.

P. Salet, *Spektroskopische Beobachtungen während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* Vf. gibt die Wellenlängen der Linien wieder, welche er durch photographische Aufnahmen der Korona während der Sonnenfinsternis erhalten hat. Es ist bemerkenswert, daß auf allen Platten der Mond viel dunkler erschien als der Himmel in einigem Abstand von der Sonne. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 994—95. [11/12. 1905].) SACKUR.

W. Ostwald, *Über Malerei.* Vf. erörtert physikalisch chemische Fragen, die für die Maltechnik wichtig sind, vor allem über die Bindung der Ölfarbe. Hierbei findet eine freiwillige Oxydation des Leinöls statt. Um deren Verlauf zu untersuchen, wurde eine gewogene Menge Leinöl auf Filtrierpapier in eine verschlossene, mit Luft gefüllte Flasche gebracht u. der Fortschritt der Oxydation manometrisch verfolgt. Der Druck sank erst langsam, dann rasch u. schließlich langsam, bis er konstant wurde. Es scheint also eine Autokatalyse vorzuliegen. Der katalysierende Stoff entsteht auch beim Erhitzen von Leinöl an der Luft, denn hierdurch erzeugt man schnell trocknenden Firnis. Mit weißer Farbe angeriebenes Leinöl trocknet rasch, mit schwarzer Farbe behandeltes nur langsam. Das Trocknen wird durch Licht beschleunigt, daher wird es durch die schwarze absorbierende Farbe verlangsamt. Die Lebensdauer  $L$  eines Bildes kann man in die Formel bringen  $L = \frac{a}{d}$ , wenn  $a$  eine Konstante und  $d$  die Dicke des Farbeauftrages ist. Es empfiehlt sich also, möglichst dünn zu malen. Es ist wünschenswert, das Bleiweiß durch einen sich nicht bräunenden Farbstoff zu ersetzen. Hierzu eignet sich *Lithopon*, eine Fällung von BaS- mit  $ZnSO_4$ -Lsg. Das Lithopon wird jedoch im Licht dunkelgrau, aus unbekanntem Ursachen, u. diese Färbung verschwindet wieder im Schatten. Der Vf. hat jedoch ein Mittel gefunden, das Lithopon ganz unempfindlich gegen das Sonnenlicht zu machen. (Z. f. Elektroch. 11. 944—47. 15/12. [3/6.\*] 1905. Vortr. Hauptversamml. d. deutsch. Bunsengesellschaft, Karlsruhe.) SACKUR.

K. Drucker, *Abhängigkeit der Gefrierdepression von der Schmelzwärme.* GOEBEL hat (Z. f. physik. Ch. 53. 213; C. 1905. II. 1149) die VAN'T HOFF'sche Depressionsformel korrigiert, indem er die Veränderung der Schmelzwärme mit der Temperatur berücksichtigte. Er berechnete aus Dampfdruckunterschieden von W. u. Eis eine Abnahme von 80,3 kal. bei  $0^\circ$  auf 31 kal. bei  $-3^\circ$ . Diese große Differenz scheint unwahrscheinlich, besonders da PETERSON 76 kal. bei  $-6^\circ$  angegeben hat. Den von GOEBEL errechneten Werten kommt keine reale Bedeutung zu, da sie auf einer Überschätzung der Genauigkeit von Dampfdruckmessungen beruhen. Nach einer ähnlichen Rechnungsweise erhält man mit einer anderen Interpolationsformel Werte für Dampfdrucke, die mit den JUHLINSchen Zahlen gut übereinstimmen. Die an der VAN'T HOFF'schen Formel angebrachte Korrektur ist demnach viel zu groß; die Bestätigung des Dissociationsgesetzes folgt aus der Kleinheit der Abweichungen, welche die starken Elektrolyte in den benutzten verdünnten Lsgg. aufweisen. (Z. f. Elektroch. 11. 904—5. 8/12. [23/11.\*] Leipzig.) SACKUR.

A. Hess, *Volumenänderung beim Schmelzen in Diagrammen.* Vf. hat einen kurzen Vorbericht in *Physikalische Ztschr.* 6. 186; C. 1905. I. 1071 gegeben. Er hat dann statt der JOLLY'schen Federwage eine gew. empfindliche Wage benutzt, an der dem variablen Auftrieb entgegenwirkende Kraft durch beliebiges Tieferlegen des Schwerpunktes erzeugt wurde. Der App. wird ausführlich beschrieben und



abgebildet. Untersucht werden *Wasser, Paraffinöl, Phosphor, Aminodiphenyl, Stearinsäure, Zinn* und *Wismut*. Für *W.* wird das spezifische Volumen zwischen 0 und  $+80^\circ$  in guter Übereinstimmung mit anderen Forschern gefunden (z. B. spezifisches Volumen des Eises bei  $0^\circ$  1,0236). Beim Aminodiphenyl (F. 44—46°) ist die Volumenänderung beim Schmelzen 6,0%. Der feste und der fl. Körper dehnen sich streng linear aus. Die Volumenkurve wird von  $15-70^\circ$  aufgenommen (spezifisches Volumen bei  $20^\circ$  0,8346). Bei der Stearinsäure ist die Volumenänderung 6,8% (spezifisches Volumen bei  $20^\circ$  1,063). Die Ausdehnungskoeffizienten des Sn sind in festem Zustand 0,000136, in flüssigem 0,000345, die Volumenänderung beim Schmelzen 2,5%, das spezifische Volumen bei  $20^\circ$  0,1395. Wismut zieht sich beim Schmelzen um 3,5% zusammen, die Ausdehnungskoeffizienten sind 0,000148 und 0,000264. Die Ausdehnungskoeffizienten von festem Phosphor und fl. sind 0,000426 und 0,000595.

Die Methode eignet sich im Prinzip für alle Temperaturen; die Schwierigkeit bei hohen Temperaturen liegt in der Beschaffung eines geeigneten Bades. Ein Bad aus  $\text{KNO}_3$  ist unbequem und in vielen Fällen unmöglich. (Ber. d. Dtach. Physik. Ges. 3. 403—33. 30/11. [Okt.] 1905. Königsberg i. Pr. Physik. Kabinett.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**Julius Kóssa**, *Beitrag zur Kenntnis der Entstehung von Nitrogentrioxyd (Salpetersäureanhydrid). Neue Alkoholreaktion.* Schichtet man auf 50%ig.  $\text{HNO}_3$  vorsichtig ebensoviel 90%ig. A. und läßt im Reagenzröhrchen ruhig stehen, so bildet sich nach einigen Minuten an der Berührungsfäche der zwei Fll. zuerst eine weiße, wolkenartige, opake Schicht, unter welcher sehr bald, je nach der Temperatur, ein grüner oder bläulichgrüner Ring erscheint. Das Grün sinkt bald schäumend und sich erwärmend tiefer, wobei man Aldehydgeruch verspürt; beim Schütteln verschwindet die grüne Schicht sofort, das Schäumen dauert noch stundenlang weiter. Setzt man das Reagensglas mit dem grünen Ring in Wasser von  $0^\circ$ , so hört das Schäumen auf, u. der Ring wird dunkler, blau. Überschichtet man die Fll. von Anfang an bei  $0^\circ$ , so erscheint der Ring später und ohne Schäumen. Mischt man die beiden Fll., ohne sie aufeinander zu schichten, so erfolgt keine augenscheinliche Veränderung. — Mit 50%ig. *Salpetersäure* und absolutem A. ist die Rk. heftiger und rapider, die Fl. kocht, mit weniger als 90%ig. A. ist die Rk. gelinder. Statt  $\text{HNO}_3$  kann man auch 1 Vol. gesättigter  $\text{KNO}_3$ -Lsg. u. 4 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mischen, abkühlen und darüber die verdünntere, alkoholhaltige Fl. schichten. — Gibt man wenig A. zu viel  $\text{HNO}_3$ , z. B. bei  $24^\circ$  Zimmertemperatur zu 5 ccm 50%ig.  $\text{HNO}_3$ , 5 Tropfen 90%ig. A., so braucht man nicht zu überschichten; man erhält nach gutem Vermischen eine gelbe Färbung, und wenn man in k. W. taucht, eine grasgrüne Fl., in W. von  $0^\circ$  daraus eine dunkle Berlinerblaufärbung; die Fl. schäumt nicht, aber über ihr sammeln sich langsam Untersalpetersäuredämpfe. Setzt man zur dunkelgrünen (blauen) Fl. einen Harnstoffkristall, so löst er sich unter  $\text{CO}_2$ - u. N-Entw. und unter Verschwinden der blauen Farbstoffe. Letztere kann man mit Ä. ausschütteln und bei genügend tiefer Temperatur wohl auch isolieren. Aldehyd, Ä., Aceton und Chlf. geben diese Rk. nicht, sie ist für *Alkohol* so beweisend wie die Jodoformrk., ist sehr empfindlich (1 Tropfen A. färbt 20 ccm  $\text{HNO}_3$  grün) und eignet sich zu einfachen Vortragsverss. (Pharm. Centr.-H. 46. 893—95. 23/11. 1905.)  
BLOCH.

## Anorganische Chemie.

**Erich Müller** u. **Romuald Nowakowski**, *Über das kathodische Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur. II.* (Forts. von Z. f. Elektroch. 11. 521; C. 1905. II 1307.) Die Ergebnisse der Vff. stehen nur zum Teil im Einklang mit denen von

LE BLANC (S. 2). *Selen* geht im Mittel 0,7-wertig an der Kathode in Lsg., bei der Wägung der Se-Kathode — auf Pt aufgeschmolzen — müssen besondere Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. *Schwefel* zerstäubt an der Kathode in W. bei einer Spannung von 220 Volt. Unterhalb der zur Entw. von gasförmigem  $H_2$  notwendigen Spannung löst sich S in 0,1-n. KOH mit einer Wertigkeit, die zwischen 0,57 und 0,89 schwankte. Auch beim Te wird die Menge des metallischen Tellurs, das von der Kathode fortgelöst wird, mit steigendem Alkaligehalt der Lsg. kleiner. Bei der Aufnahme von Zersetzungscurven (Strom-Ordinate, Spannungs-Abszisse) wurden bei Se und Te scharfe Knicke gefunden, und zwar bei 0,804 und 1,07 Volt, beim S findet nur ein schwächeres Ansteigen der Kurve bei 0,53 Volt statt. Die Differenzen der Lösungspotentiale sind proportional der Differenzen der Atomgewichte. Da Tellur nahezu einwertig in Lsg. geht, so tritt die Rk.  $2Te' = Te + Te''$  sekundär ein. In alkal. Lsg. wird aber kein metallisches Te beobachtet. In ihr entstehen daher offenbar Polytellurionen  $Te_3''$ ; da auch S u. Se Polysulfidionen etc. bilden, so der ist Lösungsvorgang bei allen 3 Elementen gleichartig. Die von MÜLLER u. LUCAS (l. c.) gegebene Theorie, daß die metallische Zerstäubung auf der vorübergehenden B. minderwertiger Ionen beruht, bestätigt sich. Das Auftreten negativer und positiver Ionen bei einem und demselben Elemente ist durchaus wahrscheinlich. (Z. f. Elektroch. 11. 931—36. 15/12. [19/11.] 1905. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule. Braunschweig.) SACKUR.

A. E. H. Tutton, *Über topische Achsen und über die topischen Parameter der Alkalisulfate und -selenate.* (Z. f. Kristall. 41. 381—87. — C. 1905. II. 668.) ETZOLD.

Erich Müller u. Fritz Spitzer, *Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial.* Bei der Elektrolyse von sauren oder neutralen Ammoniumsulfatlsgg. entsteht an Platinanoden wesentlich Ammoniumpersulfat u.  $O_3$ . Wird jedoch die Anodenlösung allmählich alkalisch, so entsteht Stickstoff, Nitrat u. Nitrit. Zur Unters. dieses Vorganges wurden stärker alkalische Lsgg. an Pt-Anoden elektrolysiert u. die Stromausbeute an Nitrat, Nitrit u. freiem  $N_2$  und  $O_2$  bestimmt. Die erhaltene Nitritmenge betrug nur wenige Zehntel %, die des Nitrats wechselnd 25—35%, außerdem wurden stets etwa 10—30% Stromverlust beobachtet, dessen Aufklärung noch nicht gelang. Aus den Verss. über die elektrolytische Reduktion von Nitrat war zu schließen, daß bei der elektrolytischen Oxydation des  $NH_3$  primär Nitrit entsteht u. das Ausbleiben dieser Zwischenstufe nur durch die hohe anodische Überspannung des Pt zu erklären wäre. Daher wurden Verss. mit Anoden aus Fe, Ni, Co, Pb, Cu u. Ag ausgeführt, und die Anodenpotentiale dieser Metalle durch Kompensation gegen eine Decinormalelektrode während des Stromdurchganges gemessen. Das in NaOH erreichte Anodenpotential an Pt stieg nach Zusatz von  $NH_3$  um 0,2 Volt, die polarisierende Wirkung ist offenbar auf das Entstehen des oxydierenden  $NO_3'$ -Ions zurückzuführen. An den anderen Metallen liegen die Potentiale weit niedriger, Fe u. Ni sind fast völlig unangreifbar, Pb, Co u. besonders Ag gehen jedoch stark in Lsg., Cu dagegen nur wenig. An allen diesen Elektroden ist die Nitritausbeute größer als am Pt, doch spricht sich kein deutlicher Parallelismus zwischen Potential u. Nitritausbeute aus. TRAUBE u. BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3130; C. 1904. II. 1190) hatten glatte Ausbeute an Nitrit bei Ggw. von Cu-Salzen erhalten. Dementsprechend fällt das Potential einer Pt-Anode sehr stark bei Zusatz von Cu-Salz, u. zwar zuerst rapide um 0,8 Volt u. sinkt während der Elektrolyse noch weiter. Auch Co- u. Ni-Salz drücken das Potential deutlich herab, obwohl der größte Teil als Hydroxyd ausgefällt wird. Anoden aus Metalloxyden, bezw. Pt, welches durch anodische Polarisation mit den Oxyden bedeckt wurde, zeigen ebenfalls niedriges Potential u. reichliche Nitritaus-

beute. Wahrscheinlich kommt den Metallsalzen u. besonders dem Cu eine spezifisch-katalytische Wirkung zu; dieselbe scheint nicht dem festen Oxyd, sondern den Cu<sup>++</sup>-Ionen zuzukommen. Ein evtl. auftretendes Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Fe u. Ni bilden keine beständigen NH<sub>3</sub>-Komplexe und wirken wahrscheinlich aus diesem Grunde nicht stark katalytisch, Ag geht dagegen so leicht in Lsg., daß es nicht zur Oxydation des NH<sub>3</sub> kommen kann, Co ist neben Pt das einzige Metall, bei dem auch Nitrat auftritt. In der Reihe Fe, Ni, Co wächst mit der Nitritausbeute auch die Menge des gasförmig ausgeschiedenen N<sub>2</sub>. (Z. f. Elektroch. 11. 917—31. 15/12. [5/11.] 1905. Lab. f. physik. u. Elektrochemie, Techn. Hochschule, Braunschweig.) SACKUR.

**Lyman J. Briggs**, *Über die Adsorption von Wasserdampf und gewissen Salzen in wässerigen Lösungen durch Quarz*. Zu den Verss. wurde gepulverter Quarz benutzt, wie er zur Porzellanfabrikation dient. Er enthielt geringe Mengen an Chloriden u. Carbonaten u. wurde daher durch HCl u. W. gewaschen. Zur Best. der Oberflächengröße wurden verschiedene Gruppen abgesondert, u. zwar mit Hilfe einer Centrifuge u. ihrer Schwebefähigkeit im W. Der Durchmesser der einzelnen Teilchen variierte von 0,005 bis 0,25 mm. Die adsorbierte Menge wurde durch Analyse der Lsg. vor u. nach dem Schütteln festgestellt. 150 ccm der Lsg. wurden mit 100 g Quarz bei 22° geschüttelt, u. zwar solche von Carbonaten u. Hydroxyden der Alkalien; bei den letzteren war die Adsorption eine viel stärkere, sie stieg stets mit der Konzentration der Lösung. Aus einer 1/10-n. KOH-Lsg. adsorbierten z. B. 80 g Quarzsand mit einer Oberfläche von etwa 14000 qcm  $2,3 \cdot 10^{-6}$  g-Äquivalente, also  $1,66 \cdot 10^{-9}$  g-Äquivalente pro qcm; der gepulverte Quarz adsorbiert jedoch beträchtlich stärker. Neutralsalze werden nicht in merklicher Menge aufgenommen, daher scheint das Aufsaugen gelöster Stoffe im Erdboden andere Ursachen zu haben.

Für die Adsorption von W. durch Glas müssen dieselben theoretischen Überlegungen gelten wie für die der Salze durch feste Stoffe. Es muß eine Kondensation von Wasserdampf stattfinden, wenn hierdurch die Oberflächenenergie des Systems vermindert wird. Sie muß daher bei allen benetzbaren Stoffen eintreten. 2 Paar von Glaszylindern wurden fest verbunden u. konnten um eine Welle rotiert werden. In einen Cylinder wurde eine gewogene Menge von gepulvertem, trockenem Quarz gebracht, während in den andern eine verdünnte Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von bestimmtem Dampfdruck gebracht wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde der Quarz über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet u. dadurch von der „temporären“ Schicht befreit. Durch Trocknen bei 110° wurde auch die „permanente“ Schicht beseitigt. Die adsorbierte Menge wuchs mit der Annäherung des W.-Dampfes an den Taupunkt. Nimmt man eine gleichmäßige Dicke der adsorbierten Wasserschicht an; so ist diese in 5/6 gesättigter Atmosphäre =  $2,66 \cdot 10^{-6}$  cm. Einen ähnlichen Wert hatte PARKS für Glaswolle erhalten. (The Journ. of Physical Chem. 9. 617—40. Nov. Washington. Bureau of Soils.) SACKUR.

**G. Brunì und M. Padoa**, *Über die Bedingungen der Fällung und Lösung von Metallsulfiden*. In seinem Werk: „Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie“ (1894), beschäftigt sich OSTWALD mit der Theorie der Sulfidfällung und bemerkt (l. c. S. 123): „Durch Behandlung mit H<sub>2</sub>S unter Druck würde man z. B. Zink aus sauren Lsgg. fällen können; umgekehrt würden in einem Raume, wo der H<sub>2</sub>S nur einen bestimmten sehr kleinen Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in SS. l. sein.“ Behufs experimenteller Prüfung dieser Hypothese haben Vf. auf konz. Sulfatlsgg. von Mn, Fe, Zn und Cd, bzw. Chloridlsgg. von Co und Ni unter Bedingungen, unter denen gewöhnlich keine Fällung eintritt, z. B. bei Ggw. von HCl, H<sub>2</sub>S unter starkem Druck einwirken lassen.

Zu diesem Zweck wurden die Lsgg. in Röhrchen gebracht, die flüssigen  $H_2S$  enthielten, und dann zugeschmolzen. Der untere Teil der benutzten Einschmelzröhrchen wurde in ein DEWARSches Gefäß, enthaltend ein Gemisch von festem  $CO_2$  und Aceton ( $-83^\circ$ ), gebracht, und  $H_2S$  durch ein dünnes, schlangenförmig gebogenes Röhrchen eintreten gelassen. Dieses letztere ging durch eine der zwei Öffnungen eines Gummistopfens, deren andere zum Austritt des nicht kondensierten Gases diente und in Verb. mit einem  $CaCl_2$ -Rohr stand. In knapp einer halben Stunde hatte man am Boden des Röhrchens etwa 10 ccm des verflüssigten  $H_2S$ . Alsdann wurde in das Einschmelzröhrchen, das noch im DEWARSchen Gefäß verbleibt, 3—4 ccm der betreffenden Salzlsg. gebracht, die sich in einer kleinen Epruvette befindet, an deren Boden ein dünner Glasstab (8—10 cm lang) angeschmolzen ist, der als Fuß dient. Sodann wird das Einschmelzröhrchen, noch immer in die Kältemischung tauchend, zugeschmolzen u. stehen gelassen, damit die Temperatur allmählich ansteigen kann. Bei den gewählten Versuchstemperaturen  $10-15^\circ$  betrug der Druck, nach den Messungen von REGNAULT, 14,34—16,38 Atmosphären. Alle untersuchten Lsgg. ergaben dabei einen reichlichen Nd. der entsprechenden Sulfide, abgesehen vom  $MnSO_4$ , dessen Sulfid  $MnS$  ja auch nach OSTWALD (l. c. S. 130) von allen Sulfiden dieser Gruppe am meisten l. ist. Nach einigen Tagen wurden die Röhrchen wieder in das Kältegemisch gebracht und dann geöffnet. Wider Erwarten löste sich keines der einmal gefällten Sulfide auf, nur beim  $ZnS$  trat Lsg. beim Erhitzen der Fl. ein. Diese bisher nur bei den Sulfiden von  $Co$  u.  $Ni$  beobachtete Erscheinung, daß die einmal gebildeten Sulfide in SS. unl. sind, kann kaum durch die B. von Polysulfiden erklärt werden; Vff. gedenken, auf diese Frage noch zurückzukommen.

Bezüglich des zweiten Teiles der OSTWALDSchen Hypothese berichten Vff. über einige vorläufige Verss. So gibt eine saure  $CdSO_4$ -Lsg., die unter gewöhnlichen Bedingungen  $CdS$  liefert, unter vermindertem Druck mit  $H_2S$  keinen Nd. Läßt man vor der Fällung längere Zeit durch die Lsg. einen Strom von Luft oder  $H$  streichen, so löst sich das gefällte Sulfid wieder vollständig auf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 525—28. 19/11. 1905. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Breslau.

A. E. H. Tutton, *Die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. Eine Untersuchung des schwefelsauren und des selensauren Ammoniummagnesiums und Ammoniumzinks.* (Z. f. Kristall. 41. 321—80. — C. 1905. II. 293. 669.)  
ETZOLD.

V. Fortini, *Über einige neue Analogiebeziehungen zwischen Thallium und Aluminium.* Zur Darst. des bereits erwähnten *Thalliumalauns* (vgl. Vf. und PICCINI, Z. f. anorg. Ch. 31. 451; C. 1902. II. 497),  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ , wird eine bestimmte Menge Thalliumsulfat zu W. gefügt, durch das ein langsamer  $Cl$ -Strom bis zur Sättigung der Fl. geleitet wurde. Man erwärmt, fällt mit  $NH_3$  u. löst den gewaschenen u. getrockneten Nd. in der berechneten Menge  $H_2SO_4$  (auf 2 g Sulfat 1,1 ccm  $H_2SO_4$  [1:3]). Nach Zusatz von 0,52 g  $(NH_4)_2SO_4$  läßt man im Vakuum über  $H_2SO_4$  kristallisieren. Vorherrschend sind (PANICHI) (110) u. (100).  $a:b:c = 0,9559:1:0,68361$ . Die stark lichtbrechenden Kristalle verlieren bei  $100^\circ$  ihr ganzes Kristallwasser, verwittern bei  $20-25^\circ$ , hydrolysieren sich mit W. und lösen sich leicht in verd. SS. Das Analog aus 4 g Thalliumsulfat durch Lösen des Hydrats in 5 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) auf Zusatz von 1,2 g  $K_2SO_4$  erhaltene *K-Salz*,  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 8H_2O$ , bildet kleine, unbeständigere Kristalle. Noch weniger stabil ist das entsprechende *Rb-Salz*,  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 + 8H_2O$ , während sich das  $Cs$ -Salz nicht rein gewinnen liefs. — Daß das Aluminium auch einen Alaun mit  $8H_2O$  (l. c.) zu bilden vermag, folgt auch aus seiner Löslichkeitskurve, worüber Vf. sich noch weitere Mitteilungen vorbehält. Das schon erwähnte Thalliumaluminiumalaungemisch ent-

sprach in der Zus. einem Gemisch von etwa 89,27% Aluminiumalaun und 10,73% Thalliumalaun. Die Tatsachen, daß das Thalliumsesquioxyd das Aluminium in den Alaunen ersetzen kann, daß ferner Tl mit den Alkalisulfaten kristallisierte Doppelsulfate von der Zus. wie beim Indium zu bilden vermag, und daß endlich auch vom Aluminium derartige Salze zu existieren scheinen, sprechen für die engen Beziehungen zwischen diesen Elementen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 450—60. 4/12. [3/5.] 1905. Genua. Chem. Lab. der Zölle.) ROTH-Breslau.

F. A. H. Schreinemakers u. D. H. Cocheret, *Gleichgewichte in dem System: Ammonium-, Lithiumsulfat und Wasser*. Vff. erläutern an der Hand von Kurvenbildern das Verhalten des Doppelsulfats  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  in wss. Lsg. Während die Löslichkeit des  $\text{NH}_4$ -Sulfats bei Temperaturerhöhung zu-, die des Li-Sulfats abnimmt, bleibt die Löslichkeit des Doppelsalzes nahezu konstant: bei  $-10^\circ$  lösen sich 35,25%, bei  $+70^\circ$  36,18%. Der eutektische Punkt, an dem die Lsg. mit zwei festen Stoffen gesättigt ist, an dem 64,85 Teile Eis mit 35,15 Teilen  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  im Gleichgewicht sind, wird bei  $-20,7^\circ$  erreicht. Die Löslichkeitslinie des Doppelsulfats wird einerseits durch das Auftreten von festem Ammoniumsulfat, andererseits durch das Auftreten von festem, wasserfreiem Li-Sulfat begrenzt, das Doppelsulfat kann neben jedem seiner Komponenten bestehen. Bei  $30^\circ$  mit  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigte Lsg. enthält 39,46%  $\text{NH}_4$ - u. 6,50% Li-Sulfat, mit  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  gesättigte Lsg. 12,43%  $\text{NH}_4$ - und 21,86% Li-Sulfat.

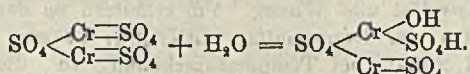
Bei Zufügung von  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu gesättigter Ammoniumsulfatlsg. erhält man nacheinander folgende Salze: Ammoniumsulfat, Ammoniumsulfat und Doppelsalz, Doppelsalz, Doppelsalz und wasserfreies Lithiumsulfat, wasserfreies Lithiumsulfat, wasserfreies Lithiumsulfat u. sein Hydrat. (Chemisch Weekblad 2. 771—78. 2/12. [November] 1905. Leiden. Anorg. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Paul Lebeau, *Über die Zersetzung eines Gemisches von Alkali- und Erdalkalicarbonat unter dem Einfluß von Hitze und Vakuum*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1904. II. 293 u. 294.) Nachzutragen ist folgendes. Beim Erhitzen eines Gemisches von Lithiumcarbonat mit Strontium-, bzw. Bariumcarbonat ergab sich, daß bei  $1200^\circ$  beständige Verbb. des Alkali- u. Erdalkalioxyds nicht existieren. Die als Rückstand verbleibenden Erdalkalioxyde enthielten keine Spur von Lithion: sie waren mangelhaft kristallinisch und durch W. sehr leicht zersetzlich. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 433—41. Dez. 1905.) DÜSTERBEHN.

William Crookes, *Einige Phosphoreszenzspektren, die die Existenz neuer Elemente anzeigen*. Vff. hat schon früher aus der spektralen Unters. des Glimmens, welches einige der seltenen Erden bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zeigen, auf die Existenz neuer Elemente geschlossen. Die sehr delikate Methode gibt ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Bandenspektrum. 3 sehr starke Linien bei 4423, 4374 und 4354 gehören einer neuen Erde „*Ionium*“, 3 Banden bei 3852, 3819 und 3760 können durch Fraktionierung verstärkt werden und beweisen die Existenz von „*Incognitum*“. Schliesslich erkennt man ganz rechts die Linien 3118, 3064 und 3060 des *Victorioms*. Die Stärke aller dieser Linien variiert bei den verschiedenen Erdpräparaten, je nachdem wie weit die Fraktionierung getrieben wurde. (Chem. News 92. 273—74. 15/12. 1905.) SACKUR.

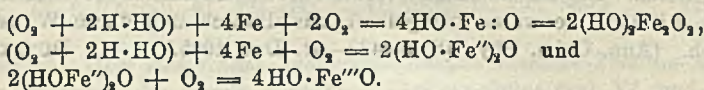
Albert Colson, *Grenzzustände einiger gelöster Chromsalze*. Eine Lsg. von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , die durch Einw. von schwefliger S. auf Chromsäure entsteht, verändert ihre Farbe im Sonnenlicht, und ihre D. nimmt zu. Gleichzeitig verändern sich auch ihre thermischen Daten. Eine  $1/10$ -n. Lsg. gibt gleich nach der Herst. mit

6KOH eine Wärmetönung von 57200 kal., nach 84 Tagen von nur 50000 kal. In diesem Zustand bleibt sie dann lange Zeit unverändert. Während in der ursprünglichen Lsg. 2 Gruppen  $\text{SO}_4$  in dem Molekül nicht durch Ba-Salze fällbar sind (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1451; C. 1905. II. 535), ist in der Endlsg. nur 1 Gruppe nicht fällbar. Es liegt jedoch keine Mischung des ursprünglichen primären Salzes mit dem gewöhnlichen violetten vor, sondern ein spezifisch von beiden verschiedenes. Nimmt man an, daß analoge Stoffe auch ein nahe gleiches Molekularvolumen besitzen, so kann man aus der D. schließen, daß eine Hydratation stattgefunden hat gemäß der Gleichung:



Die violette Lsg. von *Chromacetat* bleibt im Dunkeln violett, wird aber im Licht besonders bei Ggw. freier S. grün. Der Gefrierpunkt einer Lsg. stieg hierbei von  $-0,41$  auf  $-0,34^\circ$ . Beim Eindampfen einer Auflsg. von Chromhydroxyd in Essigsäure auf dem Wasserbade erhält man einen amorphen Rückstand von der Formel  $(\text{OH})\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Auflsg. in wenig W. entsteht, wie die Best. des Gefrierpunktes zeigt, ein Salz  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1024—27. [11/12.\* 1905.])  
SACKUR.

**Edward Divers, Dunstan, Jowett und Gouldings Arbeit über das Rosten des Eisens.** Die wichtigste Tatsache der genannten Arbeit (J. Chem. Soc. London 87. 1548; C. 1905. II. 1777) ist die, daß auch das reinste Eisen bei Einw. von Sauerstoff und fl. W. ohne Hilfe von  $\text{CO}_2$  oder anderen Substanzen leicht rostet. In der Veröffentlichung tritt diese Tatsache hinter der der Wasserstoffsuperoxydbildung zurück. Vf. bezweifelt die Richtigkeit der Theorie über den Zusammenhang der Peroxydbildung mit dem Rosten. Die einzige Tatsache, die diese Theorie stützt, daß Alkalien und andere Substanzen, die das Auftreten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verhüten, auch das Rosten verhindern, läßt sich leicht anders so erklären, daß diese Substanzen den Sauerstoff hindern, mit dem W. zusammen als Hydroxyl zu reagieren. Vf. erklärt das Rosten durch einfache Sauerstoffoxydation bei Ggw. von W. als Hydroxylhydrid nach einer der folgenden Gleichungen:



In der Diskussion wendet sich Dunstan gegen diese Ausführungen. Die von DIVERS angenommene Hydroxylbildung ist in Wirklichkeit identisch mit der Annahme der Peroxydbildung. (Proceedings Chem. Soc. 21. 251—55. 24/11. 1905.)

POSNER.

**I. Bellucci und D. Venditori, Über die Salze von Roussin.** (Gaz. chim. ital. 35. II. 518—36. — C. 1905. I. 1129.)  
ROTH-Breslau.

**Hermann Schlundt und Richard B. Moore, Die chemische Trennung der radioaktiven Bestandteile in Thoriumverbindungen.** RUTHERFORD und SODDY haben mit  $\text{NH}_3$  das stark aktive ThX vom Thorium abgetrennt, die Vf. versuchen diese Trennung auch auf anderem Wege. Beim Zusatz von Pyridin zu einer verd. wss. Lsg. von Thoriumnitrat entsteht bei Zimmertemperatur kein N, beim Erhitzen wird jedoch alles Th als Hydroxyd ausgefällt. Das Th-freie Filtrat ergibt nach dem Eindampfen einen sehr aktiven Rückstand von ThX. Zu seiner vollständigen Trennung ist eine mehrmalige Fällung erforderlich. Vergleichende Aktivitäts-

messungen mit dem Elektrometer zwischen zwei durch  $\text{NH}_3$  und Pyridin unter gleichen Umständen erhaltenen Filtraten zeigten, daß bei der Fällung durch Pyridin stärkere Aktivitäten im Filtrat erhalten wurden. Die Ursache dieser Differenz besteht in dem Stoffe, welchen die induzierte Aktivität hervorruft. Auch durch Fumarsäure wird Th gefällt, während die induzierte Aktivität und ThX im Filtrat bleiben. Die induzierte Aktivität besteht, wie Miss SLATER (Philos. Mag. [6] 9. 628; C. 1905. I. 1629) gezeigt hat, aus zwei Stoffen A u. B, von denen der zweite aus dem ersten entsteht. Nur ThA bleibt beim Fällen mit Pyridin u. Fumarsäure im Filtrat, während ThB niedergeschlagen wird. Der Beweis wird durch die Best. der Zeitkurven geliefert, welche den Abfall der Aktivität des ThX u. die Erholung des ausgefällten Th darstellen: die Ggw. des ThA erklärt auch die Unregelmäßigkeiten, welche diese Kurven in der ersten Zeit gegenüber den theoretisch zu erwartenden aufweisen. Zur chem. Isolierung von ThA bieten sich zwei Wege, nämlich durch Auflösen von ThA in Fumarsäure aus dem mit  $\text{NH}_3$  gefällten Thoriumhydroxyd oder durch Fällung mittels  $\text{NH}_3$  aus dem Filtrat eines durch Fumarsäure aus Thoriumnitrat erhaltenen Nd. ThB kann aus einer Th-Lsg., die von ThX und ThA befreit ist, elektrolytisch an der Kathode niedergeschlagen werden. Völlig inaktives Thorium konnte niemals erhalten werden. Wie schon RUTHERFORD und SODDY angegeben haben, variiert die Emanationsfähigkeit der verschiedenen Th-Verbb. sehr stark; die des Th-Fumarats ist etwa doppelt so stark wie die eines mit  $\text{NH}_3$  niedergeschlagenen Oxyds. (The Journ. of Physical Chem. 9. 682—706. Nov. [Juni] 1905. Chem. Lab. Univ. Missouri. Columbia.)

SACKUR.

James Brown, *Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze.* (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 31—38; C. 1905. I. 663.) In der früheren Mitteilung hat Vf. gezeigt, daß der Mehrverbrauch von  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$  bei der Rk. mit  $\text{HCl}$  in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  und Oxalsäure nicht auf die katalytische Wrkg. des  $\text{FeCl}_3$ , sondern auf die Oxydation der Oxalsäure zurückzuführen ist. WAGNER hatte seine Ansicht über die katalytische Wrkg. auch bei  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$  bestätigt gefunden. Vf. fand, daß bei  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{CdCl}_2$  der Mehrverbrauch durch zurückbleibendes  $\text{Cl}_2$ , bei Pt und Cr ebenfalls durch  $\text{Cl}_2$ , aber auch durch weitergehende Reduktion des Permanganats bedingt wird. Vf. digerierte die Lsgg. bei  $50^\circ$  eine halbe oder ganze Stunde und beobachtete, in Übereinstimmung mit WAGNER, daß mehr Permanganat nötig war, wo die als Katalysatoren betrachteten Chloride vorhanden waren, als in ihrer Abwesenheit. Leitete man aber, wie früher, Luft durch die Fl., um  $\text{Cl}_2$  zu entfernen, so stieg der Verbrauch an Permanganat. Bei allen Verss. mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wurden die Manganoxycide völlig reduziert, u. die Fl. war völlig klar. Wenn das  $\text{Cl}_2$  entfernt wurde, wurde der Permanganatverbrauch merklich dem der Oxalsäure äquivalent. Mit  $\text{CrCl}_3$  wurden wenig übereinstimmende Zahlen erhalten. Im Widerspruch zu WAGNER fand Vf. nur bei Pt, nicht bei Au keine Abscheidung hydratischer Oxyde, mit  $\text{CrCl}_3$  keine zurückbleibenden Oxyde. Bei  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$  u.  $\text{HAuCl}_4$  ist die scheinbare katalytische Wrkg. ganz auf das in Lsg. zurückgehaltene  $\text{Cl}_2$  zurückzuführen, bei  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sind die Unterschiede zum Teil auf das  $\text{Cl}_2$ , zum Teil auf die Reduktion der zurückbleibenden Mn-Oxyde zurückzuführen. Auch Vf. fand, wie WAGNER, daß weniger Permanganat mit Mangansulfat- oder -chlorid zum Hervorrufen der Endfärbung erforderlich ist, als in deren Abwesenheit, wahrscheinlich zufolge der Verminderung der Rk. zwischen  $\text{HCl}$  und Permanganat, die durch B. höherer Mn-Oxyde hervorgerufen wird.

Es war wahrscheinlich, daß die geringe Oxydation der Oxalsäure, die einen größeren Verbrauch von Permanganat zur Hervorrufung der Rotfärbung in Ggw. der Salze bedingte, auf eine geringere zurückbleibende Menge  $\text{Cl}_2$  zurückzuführen

war. Es ergab sich, daß das gesamte oxydierende  $\text{KMnO}_4$  im wesentlichen dasselbe war, ob  $\text{HCl}$  allein oder in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AuCl}_3$  angewandt wurde. In Ggw. von  $\text{CdCl}_2$  ist die in Lag. bleibende  $\text{Cl}_2$ -Menge wesentlich geringer, während die rückständigen Oxyde nur in wenig geringerer Menge vorhanden sind als mit  $\text{HCl}$  allein.  $\text{PtCl}_4$  ist im wesentlichen dem mit  $\text{HCl}$  gleich. Bei  $\text{CrCl}_3$  stellt sich ein Fehlbetrag heraus ( $\text{CrO}_3$ -B.). Bei  $\text{Mn}''$ -Chlorid oder -sulfat ist das gefundene Permanganat etwas größer als mit  $\text{HCl}$  allein.

Nach besonderen Verss. ist es wahrscheinlich, daß die zuletzt beim  $\text{CdCl}_2$  angegebenen Resultate auf Entw. von  $\text{O}_2$ -Gas zurückzuführen sind. (Z. f. anorg. Ch. 47. 314—30. 9/11. [27/8.] 1905. Kent. Chemik. Lab. Yale-Univ.) MEUSSER.

**K. Honda** und **S. Shimizu**, *Über die Magnetisierung und die magnetische Veränderung der Länge in ferromagnetischen Metallen und Legierungen bei Temperaturen zwischen  $-186$  und  $+1200^\circ$ .* (Philos. Mag. [6] 10. 642—61. Dez. 1905. — C. 1905. I. 212; II. 1779.) SACKUR.

**Heinrich Willy Schmidt**, *Über den Zerfall von Radium A, B und C.* Die feste Materie, die sich aus der Ra-Emanation bildet, macht nach RUTHERFORD die drei Umwandlungen durch:  $\text{RaA} \rightarrow \text{RaB}$  (Halbwert 3 Minuten;  $\alpha$ -Strahlen),  $\text{RaB} \rightarrow \text{RaC}$  (Halbwert 21 Min.; keine Strahlen),  $\text{RaC} \rightarrow \text{RaD}$  (Halbwert 28 Min.; alle 3 Strahlensorten; starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur). Vf. glaubt, daß man aus den vorliegenden Verss. ebensogut ableiten kann, daß die zweite Reaktion langsamer verläuft als die dritte, und daß man dann der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit entraten kann. — Vf. hat die Abklingungskurven für die  $\beta$ -Strahlaktivität von Körpern gemessen, die kurze Zeit in Ra-Emanation aktiviert waren, und findet, daß dabei, entgegen der bisherigen Annahme, Strahlen auftreten, die etwas durchdringender sind als  $\alpha$ -Strahlen, aber viel weniger durchdringend als  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlen einer bestimmten Kategorie zuzuweisen, ist zurzeit noch nicht sicher möglich. (Physikalische Ztschr. 6. 897—903. 15/12. [17/11.] 1905. Giefsen. Physik. Inst.)

W. A. ROTH-Berlin.

**I. Bellucci** und **N. Parravano**, *Über die Konstitution einiger Plumbate.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 500—9. — C. 1905. I. 1552.) ROTH-Breslau.

**E. Gehrke** und **O. von Baeyer**, *Über die Trabanten der Quecksilberlinien.* O. LUMMER und GEHRKE haben durch Beobachtungen von Interferenzen an planparallelen Platten gezeigt (z. B. Ann. der Physik [4] 10. 457), daß die Spektrallinien des Hg weit komplizierter gebaut sind, als man bisher annahm. Doch lassen sich bei der Methode die Trabanten oft der Hauptlinie nicht richtig zuordnen, zwei können sich überdecken, und kleine Plattenfehler können Trabanten vortäuschen. Durch Messung der Interferenzpunkte können die Störungen eliminiert werden: die Ebenen der beiden Platten werden um  $90^\circ$  gedreht. Es entstehen dadurch in der einen horizontale, in der anderen vertikale Interferenzstreifen, deren Schnittpunkte die beobachteten Interferenzpunkte sind. Sie werden photographisch aufgenommen und auf der Teilmaschine gemessen. Von 9 Hg-Linien haben nur zwei keine Trabanten, die übrigen 2—8, die  $0,005$ — $0,02 \mu\mu$  von den Hauptlinien abstehen. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der verschiedenen Plattenkombinationen und die Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher ist recht gut. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 1037—42. [7/12.\* 1905.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.)

W. A. ROTH-Berlin.

**H. Ambronn**, *Über pleochroitische Silberkristalle und die Färbung mit Metallen.*



Vf. begründet mit neuen Tatsachen seine schon früher ausgesprochene Vermutung, daß der bei der Färbung von pflanzlichen und tierischen Fasern mit Au- und Ag-Salzen auftretende, sehr starke Pleochroismus auf die Einlagerung der Metalle in ihren allotropen Modifikationen zurückzuführen ist. Von der Annahme ausgehend, daß sich in dem sehr engen Raum der Mizellarinterstition der mit Metallsalz behandelten Fasern oder Gelatinestreifen ein Reduktionsprozeß abspielt, hat sich Vf. durch Aufeinanderpressen von zwei ebenen, gut gereinigten, mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. versehenen Glasplättchen solch enge, mit Metallsalzlsg. gefüllte Räume geschaffen, die an den Stellen liegen, an denen die NEWTONSchen Farbenringe in mehr oder weniger ausgedehnte, im auffallenden Licht schwarz erscheinende Flächen übergegangen sind u. eine nur noch wenige Millionstelmillimeter dicke Schicht zwischen den Glasplättchen andeuten. In der Tat entstehen innerhalb der äußerst dünnen Flüssigkeitsschicht unter dem Einfluß der Belichtung stark pleochroitische Kristalle, eine Form indigoblau-gelb, eine andere hellblau-rotviolett, deren Verhalten zu dem Schluß drängt, daß man es mit einer labilen, nicht im regulären, sondern vermutlich im rhombischen Kristallsystem kristallisierenden Form des Silbers zu tun hat, wiewohl nicht zu leugnen ist, daß auch eine niedere Oxydationsstufe des Metalls vorliegen kann.

Ähnlich wie aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. wurden auch aus  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. zwischen Glasplatten nadelförmige, stark doppelbrechende Kristalle erhalten, die denselben Pleochroismus weinrot-blaugrün zeigen, wie er in den mit  $\text{AuCl}_3$  behandelten Fasern auftritt. Zu erwähnen ist dann noch, daß ebenso wie Silber und Gold auch Pt, Pd, Hg, Se u. As in Nesselfasern intensive Färbung und Pleochroismus hervorrufen. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 349—55. 14/12. [Sept.] 1905. Jena.)

LEIMBACH.

A. J. J. Vandevelde u. C. E. Wasteels, *Untersuchungen über die metallische Substitution. (Dritte Mitteilung.)* Vf. setzen frühere Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique 1902. 795; 1904. 331; C. 1903. I. 489; 1904. I. 1629) fort u. berichten ausführlich über den Einfluß von Nichtelektrolyten, wie A. und Saccharose, von neutralen Elektrolyten, vor allem Na-, Mg- und Zn-Sulfaten und NaCl, und von sauren Elektrolyten, besonders  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auf die Substitution des Cu in Cu-Sulfat durch metallisches Zn. (Vergl. auch Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 279. 8. Vläm. Naturw. Med. Kongress 25/9. 1904; C. 1905. I. 214. 428.) Saccharose vermindert ebenso wie A. die Geschwindigkeit der Rk. wenigstens am Anfang, u. diese Geschwindigkeit nimmt ab, wie die Konzentration zunimmt. In fortgeschrittenerem Stadium der Rk., in dem Mafse, in dem das Cu aus der Lsg. verschwindet, wirkt das Zn bei Ggw. von Saccharose in gleicher Weise wie am Anfang, während bei Ggw. von A. in schwächster Konzentration die Gewichtsverminderung des Zn rascher erfolgt als in einfach wss. Lsg. In Fl. mit 3,75, 7,46, 11,19% A. läßt sich dies schon nach 2½ Stunden beobachten. Die Wrkg. der Saccharose, die bei einer Konzentration von 10% manchmal wenig deutlich ist, erklärt sich leicht durch die Tatsache, daß sie die Leitfähigkeit der Lsg. u. den Diffusionsfähigkeitskoeffizienten vermindert, was eine Verlangsamung der Rk. zur Folge hat. Auch der A. vermindert die Leitfähigkeit der Lsg. und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, im späteren Verlauf der Rk. macht sich aber die Wrkg. des gebildeten basischen Zinksulfats in einer Beschleunigung der Substitution des Cu durch Zn bemerkbar. Eine Hypothese, die ERICSON AURÉN (Z. f. anorg. Ch. 1901. 209) aus seinen Verss. über die Wrkg. organischer Substanzen auf die Rk. zwischen Zn u. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeleitet hat, wonach die Wrkg. von der Zahl der in der Lsg. anwesenden Moleküle abhängig ist, deckt sich für die von den Vf. untersuchten Fälle nicht mit der Wirklichkeit.

Der Einfluß der verschiedenen untersuchten Salze macht sich bei allen Kon-

zentrationen in einer Vermehrung der Anfangsgeschwindigkeit geltend, die aber nicht jedesmal der Salzkonzentration proportional ist. Bei Anwendung von Na- u. Mg-Sulfat, die mit Zn- u. Cu-Sulfat ein gemeinsames Ion haben, wird das Maximum des Zn-Verlustes in der 7. und in der 6. Stunde bei einer mittleren Konzentration von 4,4 GV%, das Minimum bei einer niedersten Konzentration von 2,2 GV% erreicht, für längere Zeiträume ist der Zinkverlust am stärksten bei der schwächsten Konzentration, am schwächsten bei der stärksten Konzentration. Für NaCl verschiebt sich das Maximum des Zinkverlustes sehr rasch nach der höchsten Konzentration, um im weiteren Verlauf der Rk. zu der niedersten überzugehen. Für  $\text{ZnSO}_4$ , das sich auch im Verlauf der Substitution bildet, findet man das Maximum bei der höchsten Konzentration. Aus dem Gewicht der im Nd. vorhandenen Zn-Verbb. und des metallischen Zn geht hervor, daß sowohl bei Ggw. von NaCl als von  $\text{ZnSO}_4$  als Zusatz sich am Anfang der Rk. nur Zn-Hydroxyd bildet, und daß sich erst nach einiger Zeit basische Zinksulfate bilden, deren Zus. sich mehr und mehr der Formel  $\text{ZnO} + \text{ZnSO}_4$  nähert.

Wenn man die Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein mit der eines Gemisches der S. und  $\text{CuSO}_4$  vergleicht, findet man, daß die S. zu Beginn der Rk. eine beträchtlich beschleunigende Wrkg. auf den Ersatz des Cu durch Zn ausübt. Während in rein wss. Lsg. der Angriff auf das Zn allmählich sich steigert, ist er in schwefelsaurer Lsg. am Anfang stark beschleunigt, während er in den letzten Stadien nahezu konstant ist. Die Erklärung für dieses Verhalten finden Vff. darin, daß sich basisches Zn-Sulfat besonders bildet, wenn sich das Cu langsam niederschlagen kann, wie in der wss. Lsg. In den sauren Lsgg. wird die Cu-Fällung beträchtlich beschleunigt, und selbst wenn die freie S. fast ganz verschwunden ist, ist die B. des basischen Sulfats stark reduziert, woraus dann notwendig folgt, daß sich der Angriff auf das Zn in gleichem Maße verlangsamten muß. Bei Anwendung verschieden konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat sich gezeigt, daß  $\frac{1}{10}$ - bis  $\frac{4}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die B. basischen Zinksulfats,  $2\text{ZnO} + \text{ZnSO}_4$  und  $\text{ZnO} + \text{ZnSO}_4$ , zuläßt, daß  $\frac{2}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die stärkste Zinkfällung liefert, während sich  $\frac{1}{10}$ -n. S. infolge ihrer geringen Konzentration weniger leicht in neutrales Salz umwandelt u. sich dadurch der B. von basischem Salz länger widersetzt,  $\frac{3}{10}$ - und  $\frac{4}{10}$ -n. SS. aber zwar rascher angreifen u. sich in Salz umwandeln, jedoch zu gleicher Zeit die Fällung des Cu beträchtlich beschleunigen. Während der letzten Stadien der Cu-Fällung wird die B. des basischen Salzes am stärksten. Zieht sich also die Cu-Fällung hinaus, so muß der Zn-Nd. beträchtlich werden, bei rascher Cu-Fällung wird er gering. Die Cu-Fällung erfolgt proportional der Säurekonzentration. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 461 bis 512. 14/10.\* [26/6.] 1905. Gent. Privatlab.)

LEIMBACH.

I. Bellucci und N. Parravano, *Über eine neue Reihe isomorpher Salze.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 509—18. — C. 1905. I. 1632.)

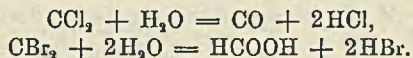
ROTH-Breslau.

Georges Charpy, *Gleichgewichtsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Es ist bekannt, daß die Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen eine verschiedene ist, je nachdem sie langsam oder rasch abgekühlt werden. Trotzdem fehlen systematische Verss. über langsame Abkühlung. Es ergab sich, daß in Legierungen mit mehr als 2% C bei Abwesenheit von Si und Mn sich Graphit bei sehr langsamer Abkühlung abscheidet. Beim Beginn der Erstarrung scheiden sich stets Mischkristalle aus: das Eutektikum besteht bei grauem Eisen aus diesen Mischkristallen u. Graphit, bei weißem aus diesen u. Zementit. Schreckt man die gerade erstarrte M. schnell ab, so erhält man eine dementsprechende Legierung, kühlt man langsam, so treten weitere Veränderungen ein, indem die Mischkristalle je nachdem Zementit oder Graphit ausscheiden. Das Erstarren des Eutektikums Zementit-Mischkristalle

erfolgt bei 1050°, das des anderen etwa 10–15° höher. Man erhält je nach den Umständen eines der beiden, aber niemals beide nacheinander. Daher muß das ROZEBOOMSche Diagramm etwas modifiziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 948–51. [4/12.\* 1905.]) SACKUR.

## Organische Chemie.

Mathias Joist und Walter Löb, *Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes. IV. Das Verhalten des Perchloräthylens, Acetylchlorids, der Trichloressigsäure und des Bromoforms.* Der eine Vf. hat früher ausgeführt (Z. f. Elektrochemie 10. 504; C. 1904. II. 762), daß die pyrogenen Zers. uns Aufschluß über die primär eintretenden Dissociationsvorgänge geben. Um das Versuchsmaterial zu vermehren, wurden die folgenden Verss. angestellt. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in einen Glaskolben gebracht, in welchem sich ein elektrisch auf 700–850° zu erhaltender Pt-Draht befand, und das entstehende Gasgemisch wurde analysiert. Aus Perchloräthylen entsteht Perchloräthan, Perchlorbenzol und ein wenig freies Cl. Acetylchlorid zerfällt nach der Gleichung  $2\text{CH}_3\text{COCl} = 2\text{HCl} + 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$ . Die Zers. entspricht der des Chlorals. Trichloressigsäure verhält sich jedoch ganz anders. Bei Ggw. von W., welches sich nicht vollständig ausschließen liefs, verläuft sie nach der Gleichung  $2\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{HCl} + \text{Cl}_2$ . Bromoform zers. sich ähnlich wie Chlf., doch bedingt die verschiedene Beständigkeit der Br-, bezw. Cl-Derivate einige Unterschiede. Die betr. Br-Verbb. zerfallen nämlich leicht unter Br-Abspaltung. Perbromäthylen ist dagegen beständig. Ferner ist es bemerkenswert, daß bei der Bromoformzers. in Ggw. von W. Ameisensäure entsteht, mit Chlf. dagegen CO. Die diese Rkk. bedingenden Derivate des Methylens verhalten sich also ganz verschieden, nämlich nach den Gleichungen:



(Z. f. Elektrochemie 11. 938–44. 15/12. [23/11.\*] 1905. Bonn.)

SACKUR.

Joachim Biehringer, *Über Cetylphosphorsäure.* Bei der Dest. eines Gemisches von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Cetylalkohol entsteht nach DUMAS und PÉLIGOT (Ann. Chim. Phys. [2] 62. 8) infolge W.-Abspaltung Ceten (vergl. dazu ELISSAFOF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 1176; LASARENKO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 125). TÜTTSCHIEFF (Jahresber. 1860. 405) vermutet in dem bei der Dest. von Cetylalkohol mit  $\text{PCl}_5$  verbleibenden sirupösen Rückstand die Ggw. einer Cetylphosphorsäure. — Durch 24-stdg. Kochen einer Lsg. von 25 Tln. Cetylalkohol in 100 Tln. absol. Ä. mit 15 Tln.  $\text{P}_2\text{O}_5$  hat der Vf. die Cetylphosphorsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$ , erhalten. Sehr hygroskopisches Kristallpulver, erweicht bei ca. 60°, F. 74°, ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton, Chlf., Lg. — Na-Salz. Weißer, flockiger Nd. — Li-Salz. Weißes Pulver. Beide Salze sind in k. W. wl., reichlicher in der Wärme. — Ferrisalz. Gelbliche, voluminöse M., welche sich beim Aufbewahren in Form einer Paste entfärbt, beim Trocknen gelbrot wird. — Pb-Salz. Weißer Nd. — Ag-Salz. Weiße Flocken, die sich beim Stehen zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3974–77. 9/12. [27/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Joseph Howard Mathews, *Die Beziehung zwischen elektrischem Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante und chemischer Aktivität von einigen Flüssigkeiten (mit einer Bibliographie über Dielektrizitätskonstanten).* In Fortsetzung der Unterss. von SCHLUNDT (The Journ. of Physical Chem. 5. 157. 503; C. 1901. I. 1135) und

KAHLENBERG (Z. f. physik. Ch. 46. 64; C. 1904. I. 362) werden Leitvermögen u. Dielektrizitätskonstante einiger organischer Lösungsmittel nach den Methoden von KOHLRAUSCH u. DRUDE untersucht. In *Allyl-* u. anderen *Senfölen* besitzen eine große Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen ein gewisses, wenn auch geringes Leitvermögen. *Jod* löst sich in *Allylsenföl* unter Wärmeentw. reichlich auf, und die Lsg. leitet den Strom. Nach Auflösung einer abgewogenen Menge nimmt das Leitvermögen etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zu und nimmt dann wieder ab. Schliesslich wurde ein annähernd konstanter Wert von  $6,18 \cdot 10^{-4}$  erreicht, der auch bei weiterem Hinzufügen von *Jod* sich nicht änderte. Aus einer frisch bereiteten Lsg. von *Jod* wird dieses durch Schütteln mit einer was. Lsg. von Thiosulfat entzogen; nach einiger Zeit wird diese Extraktion immer schwieriger und nahezu unmöglich. Ähnlich wie in *Allylsenföl* verhält sich *Jod* in *Phenylsenföl*, *Pyridin* und *Alkohol*. Im Gegensatz zu *Phenylsenföl* gibt *Jod* in *Phenylisocyanat* keine leitende Lsg. Entgegen der Theorie von BRÜHL ist also das O-baltige Lösungsmittel nicht dissociierend.  $AsJ_3$  ist ll. in *Senfölen* bei 60°, die gesättigte Lsg. hat das Leitvermögen  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Das geschmolzene u. feste  $AsJ_3$  selbst leitet den Strom nicht. Die Dielektrizitätskonstante von HCNS wurde nach manchen Schwierigkeiten zu 4,9 gefunden, während WALDEN u. andere Autoren einen sehr hohen Wert angenommen hatten. *Methylsilikat*, dargestellt aus  $SiCl_4$  u. Methylalkohol, hat die Dielektrizitätskonstante 6,0 und ein Leitvermögen von  $1,6 \cdot 10^{-6}$ .  $FeCl_3$  löst sich gut in ihm auf, die Lsg. hat das Leitvermögen  $2,28 \cdot 10^{-4}$ . *Trichloressigsäure* löst sich dagegen zu einer nicht leitenden Lsg. Die Dielektrizitätskonstante dieser Lsg. ist 10,3. Die Dielektrizitätskonstante von *Äthylsilikat* ist 4,10, die einer gesättigten Lsg. von *Jod* in ihm 4,25. Die Lsg. von *Trichloressigsäure* besitzt die Dielektrizitätskonstante 5,97, leitet den Strom nicht, greift aber metallisches Mg unter Entw. von H heftig an. Es wurde ferner eine Reihe von Dielektrizitätskonstanten von nicht leitenden Mischungen und Lsgg. bestimmt, ohne dass eine bestimmte Gesetzmäßigkeit

Amylnitrat . . . . .	8,95	o-Kresol . . . . .	5,65
Amylen . . . . .	6,9	m-Kresol . . . . .	4,95
Anilin . . . . .	7,2	p-Kresol . . . . .	5,48
Amylbenzoat . . . . .	4,62	Methylbenzoat . . . . .	6,25
Anisol . . . . .	3,55	Monomethylanilin . . . . .	5,3
Benzaldehyd . . . . .	14,0	Menthon . . . . .	8,78
Trichlorbenzol . . . . .	7,4	Quecksilberdimethyl . . . . .	2,45
Cymol . . . . .	2,43	Monobromnaphthalin . . . . .	4,5
Carvol . . . . .	11,0	Nitrotoluol . . . . .	20,3
Benzoylchlorid . . . . .	18,6	Phenylacetat . . . . .	6,40
Diamylamin . . . . .	2,52	Phenetiden . . . . .	7,2
Diäthylamin . . . . .	3,7	Phenylhydrazin . . . . .	5,7
Dibenzylamin . . . . .	3,6	Pinakon . . . . .	7,38
Diphenylmethan . . . . .	2,5	Phenetol . . . . .	4,47
Dipropylamin . . . . .	2,9	Phenylisocyanat . . . . .	8,77
Dimethylanilin . . . . .	5,0	Chinolin . . . . .	8,7
Dipenten . . . . .	3,2	Safrol . . . . .	2,52
Eugenol . . . . .	6,0	Terpineol . . . . .	3,7
Äthylcarbonat . . . . .	2,8	Terpinen . . . . .	2,7
Äthylendiamin . . . . .	15,7	Zinnchlorid . . . . .	2,0
Äthylbenzoat . . . . .	5,6	Titanchlorid . . . . .	2,73
Kresolmethyläther . . . . .	3,47	m-Xylidin . . . . .	4,9

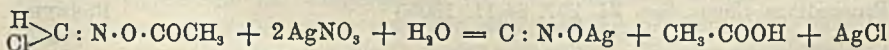
keit gefunden wurde; HCl, welches selbst eine niedrige Konstante besitzt, erhöht oft den Wert der Konstanten des Lösungsmittels. Eine Lsg. von *Trichloressigsäure*

in *Nitrobenzol* hat trotz der hohen Dielektrizitätskonstante desselben (34) nur das geringe Leitvermögen von  $1,40 \cdot 10^{-5}$ , sie wirkt jedoch auf unedle Metalle, wie Na und Zn, sehr heftig ein. Ähnlich verhalten sich die Auflösungen anderer organischer SS. in Nitrobenzol gegen metallisches Mg. Es tritt also auch ohne elektrolytische Dissociation eine chemische Einw. ein. *Jodcyan* erhöht die Dielektrizitätskonstante von *Allylsenföl.* Geringe Mengen von W. erhöhen das Leitvermögen einer nichtleitenden Lsg. beträchtlich. Schliesslich wurden die Dielektrizitätskonstanten der in der Tabelle angegebenen Stoffe bestimmt.

Es gibt ebensoviel Ausnahmen wie Bestätigungen von der NERNST-THOMSONSchen Regel. Zum Schluss wird eine vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Dielektrizitätskonstanten gegeben. (The Journ. of Physical Chem. 9. 641 bis 681. Nov. [Juni] 1905. Phys.-chem. Lab. Univ. Wisconsin.) SACKUR.

James F. Norris, *Über die Einwirkung von Brom auf Trimethylamin.* Bei dieser Rk. haben REMSEN und NORRIS (Amer. Chem. J. 18. 90; 20. 51; C. 96. I. 744; 98. I. 560) ein Bromderivat erhalten, dem sie die Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}$  gaben; bei einer Wiederholung dieser Verss. kamen HANTZSCH und GRAF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2154; C. 1905. II. 256) jedoch zu einem Körper, dessen Eg.-Lsg. 2 Mol. KJ unter Jodabscheidung zers., und dem sie deshalb die Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$  zusprachen. — Wie Vf. mitteilt, sind die beiden Substanzen nicht miteinander identisch; vielmehr ist der von HANTZSCH u. GRAF aus dem freien Amin und Brom gewonnene Körper vom F. 85–86° das primäre Prod. der Rk., die REMSEN-NORRISsche Verb. aber ein Umwandelungsprod. desselben. — Man erhält das Perbromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}$ , wenn man trocknes Trimethylamin durch eisgekühltes, reines Brom leitet und, nachdem sich der zunächst entstehende Nd. wieder aufgel. hat, den Überschuss des Halogens durch Evakuieren oder Erwärmen des Gefässes entfernt. Das gleiche Präparat entsteht ferner durch gelindes Erhitzen von Trimethylaminbromhydrat mit Brom, bis sich die M. verflüssigt hat. Flache orange Nadeln aus Eg. + Ä.; F. 117–119°; unl. in  $\text{CCl}_4$ , Ä.; wl. in Chlf.; zll. in A., Eg.; wird von W. in ein schweres, rotes Öl verwandelt, das langsam in Lsg. geht. — Für die Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}$  sprechen folgende Gründe: 1. Die soeben erwähnte B. aus dem Bromhydrat, bei welcher sich auch nicht eine Spur HBr entwickelt; 2. die Tatsache, dass die Einw. des Halogens auf das freie Amin von einer partiellen Zerstörung des letzteren unter HBr-Entw. begleitet ist; 3. die Beobachtung, dass nur die Hälfte des vorhandenen Broms auf KJ einwirkt. — Zum Schluss macht Vf. darauf aufmerksam, dass auch bei der Behandlung von p-Bromdimethylanilin mit Brom HANTZSCH u. GRAF lediglich Additionsprodd., JACKSON u. CLARKE (Amer. Chem. J. 34. 261; C. 1905. II. 1581) dagegen ausschliesslich Substitutionsprodd. oder Perhaloide gewonnen haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3904–6. 9/12. [14/10.] 1905. Boston [Mass.]. SIMMONS-College.) STELZNER.

H. C. Biddle, *Die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure; Erwiderung an Herrn L. Wöhler.* Vf. macht darauf aufmerksam, dass für die erfolgreiche Durchführung der Rk.:

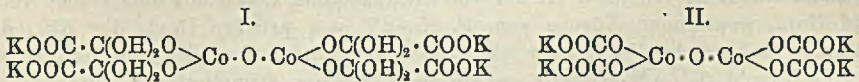


striktes Innehalten der von ihm (LIEBIGS Ann. 310. 19; C. 1900. I. 172) gegebenen Vorschrift, im besonderen 24-stdg. Digerieren des *Acetylformylchloridoxims* mit konz. wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und Extrahieren des Nd. mit nicht allzuviel sd. W., unbedingt notwendig ist. — Der Misserfolg WÖHLERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1353; C. 1905. I. 1371) ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass dieser die Rk. nur

5 Stdn. im Gange liefs und dann für die Extraktion des Nd. so viel W. anwandte, daß die entstandene Menge Knallsilber in den Filtraten gel. blieb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3858—59. 9/12. [14/9.] 1905. Univ. von Kalifornien.) STELZNER.

Francis Ernest Francis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen*. IV. Teil. Stickstoffsulfid wirkt auf *Essigsäure* und *Propionsäure* bei deren Kpp. unter B. von  $\text{SO}_2$ , etwas Stickstoff und der entsprechenden *Amide* und *Diamide* ein. Daneben entsteht noch Ammoniumsulfat und freier Schwefel. Ähnlich ist die Einw. auf *Essigsäureanhydrid* und die *Essigsäurehaloide*. Chlor- und Bromessigsäure liefern Gemische ihrer *Amide* und *Diamide*, *Di-* und *Trichloressigsäure* nur deren *Amide*. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 258. 24/11. 1905.) POSNER.

Reginald Graham Durrant, *Grüne Kobaltverbindungen, dargestellt durch Einwirkung oxydierender Agenzien*. Vf. beschreibt die Methoden, nach denen durch Oxydation von Kobaltosalzen bei Ggw. von Alkalisalzen der Essig-, Wein-, Citronen-, Oxal-, Milch-, Äpfel-, Bernsteine- und Glykolsäure grüne Verbb. entstehen. Genau beschrieben wird ein grünes kristallinisches *Kaliumkobaltoxalat*. Analoge Ammoniumkobalti- und Calciumkobaltoxalate existieren ebenfalls. Die Verbb. enthalten alle höchst wahrscheinlich den Kern  $\text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co}$ . Das Oxalat hat demnach die Formel I., das Carbonat die Formel II.

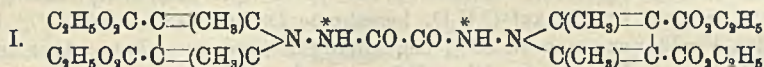


Die grüne Farbe dieser Verbb. beruht auf der Beständigkeit des Komplexes  $\text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co}$ . Die Differenzen der Farbe und der Absorbtionspektren der verschiedenen grünen Lsgg. beruht wahrscheinlich auf der verschiedenen Assoziation der Carboxylgruppen an diesem Kern. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 251. 24/11. 1905.) POSNER.

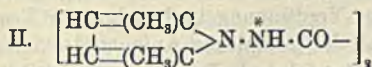
Douglas Anderson Bowack u. Arthur Lapworth, *Hydrizinohaloide aus der Oxalsäure*. Alle Azoverbb. des Acetessigesters, die von den Vf. untersucht worden sind, werden durch Behandlung mit Brom oder Chlor in *Hydrizinohaloide* von der allgemeinen Formel  $\text{Cl}$  [oder  $\text{Br}$ ]  $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NHX}$  (vgl. J. Chem. Soc. London **83**. 1114; C. **1903**. II. 790) umgewandelt. (Die Bezeichnung „Hydrizino“ für Verbb. mit der Gruppe  $-\text{NH} \cdot \text{N} =$  ist analog „Imino“ gebildet.) Das Halogenatom in diesen Verbb. ist außer in alkal. Lsg. sehr schwierig zu entfernen. Mit wss.  $\text{NH}_3$  wird das Halogen durch  $\text{NH}_2$  ersetzt, bei langer Einw. auch die Äthoxylgruppe. Die entstehenden Verbb.  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NHX}$  u.  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NHX}$  sind gelb und schwach basisch. Die ersten können in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt werden, und diese verlieren beim Erhitzen  $\text{CO}_2$ . Mit Alkalihydroxyd oder -carbonat reagieren die Hydrizinohaloide schnell unter B. von Kondensationsprodukten, die wahrscheinlich *Dihydrotetrazinderivate* von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{NX} \\ \text{NX} \cdot \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  sind. Dieselben bilden tiefrote Kristalle mit blauem Reflex. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 257. 24/11. 1905.) POSNER.

Carl Bülow, *Kondensationsprodukte des Oxalsäuredihydrazids* (I. Mittel.). Die Einw. von Hydrazin auf *Diacetbernsteinsäureester*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , führt in essigsaurer Lsg. fast quantitativ zum Dimethyl-2,5-amino-1-pyrrol-3,4-dicarbonsäureester, und ganz analog wirken Hydrazide von Monocarbonsäuren auf die 1,4-Diketone ein (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4320; C. **1903**. I. 335). — Auch das *Oxalsäuredihydrazid*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  (CURTIUS,

SCHÖFER, SCHWANN, J. f. pr. Chem. [2] 51. 194) zeigt ein ähnliches Verhalten: Der



hierbei entstehende Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäurediäthylester (I.) liefert beim Verseifen das Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol (II.), das man jedoch bequemer aus Oxaldehydrazid und Acetylaceton synthetisiert. — Gegen verd. KOH



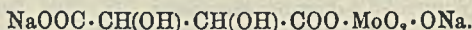
verhalten sich die neuen Präparate wie die

*N*-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2369; C. 1905. II. 458): Die mit \* bezeichneten H-Atome der Imidgruppen sind, ähnlich wie in Säureaniliden und -hydraziden, durch Metalle unter B. von hydrolytisch weitgehend gespaltenen Salzen ersetzbar; während aber die Säureanilide und -hydrazide durch sd. Ätzalkalien verhältnismäßig leicht verseift werden, sind die *N*-Acylaminopyrrol-derivate selbst gegen längeres Kochen mit 10%ig. KOH kaum empfindlich. — Der *N*-Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäurediäthylester (I.) entsteht recht glatt bei 1-stdg. Kochen von Oxaldehydrazid mit Diacetbernsteinsäureester, Eg. u. W. Kristallpulver; F. 291—293°; wl., außer in h. Eg. und Nitrobenzol; aus der alkal. Lsg. durch CO<sub>2</sub> fällbar. — Schüttelt man Acetylaceton mit Eg. und Oxaldehydrazid, so scheidet sich eine feste Substanz (Hydrazon?) ab; erhitzt man nunmehr rasch zum Sieden, so bildet sich eine Lsg., die alsbald das *N*-Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol (II.) in Blättchen ausfallen lässt. Die in Aceton, A., Essigester gut l., in Eg. und Bzl. wl., in W. und Lg. fast unl. Substanz wird aus der Lsg. in verd. KOH durch CO<sub>2</sub> gefällt; sie zeigt die Pyrrolrk. und gibt mit Phenanthren, Eg. und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (LAUBENHEIMERSche Rk.) eine bordeauxrote Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3914—17. 9/12. [24/11.] 1905. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Hermann Grossmann u. Heinz Pötter, *Über den Einfluss der Konzentration und der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen.* (II. Mitteilung.) Die starke Beeinflussung des Drehungsvermögens der Wein- und Äpfelsäure auf Zusatz von neutralen und sauren Salzen der Molybdän- und Wolframsäure, auf die zuerst GERNER hinwies, ist wie die Unters. von A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 707; C. 1900. I. 802) von H. ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2391; C. 1900. I. 461) zeigen, auf die B. eigentümlicher Komplexverb. zurückzuführen. Beim Zusatz von neutralem Natriummolybdat zu Äpfelsäure liegt nach GERNEZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 109. 769; C. 1890. I. 17) ein Maximalpunkt der Rechtsdrehung bei dem Molekularverhältnis 1 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> : 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>; bei weiterem Zusatz sinkt jedoch die Drehung. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben, stellten Vf. eingehende Unters. über die eigenartigen Maximal- u. Umkehrpunkte zunächst der *Molybdän- und Wolframartrate*, mit Variierung der Konzentration und der Temperatur, an. Eine annähernde Konstanz der Werte für die spez. Drehung mit steigender Verdünnung konnte nur bei einigermaßen stabilen Komplexen erwartet werden; im entgegengesetzten Falle mußte man auf eine Spaltung des Komplexes schließen. Die Unters. wurde bisher nur mit Na-Licht angestellt. — *Natriummolybdänyltartrat*, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = Na<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Wird neutrales Natriummolybdat in steigenden Mengen zu Weinsäure gegeben, so erreicht man das Maximum der Drehung bei dem Verhältnis 1 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> : 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. — Die gleiche Verb. entsteht durch Auflösung von MoO<sub>3</sub> in neutraler Natriumtartratlsg., resp. Zusammenbringung von Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1 Mol.) mit NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (2 Mol.), wobei beide swl.

Salze zusammen sich glatt lösen u. die Komplexverb. bilden. — Die Abnahme der molekularen Drehung ist bei 20° von  $\frac{1}{1}$ - zur  $\frac{1}{2}$ - u.  $\frac{1}{4}$ -n. Lsg. stetig, aber gering; in der  $\frac{1}{64}$ -n. Lsg. ist die auf  $C_4H_6O_6$  berechnete Drehung schon um 40%, in der folgenden Verdünnung nahezu 50% der Anfangsdrehung gesunken. Aber auch in dieser stark verd. Lsg. ist der Wert  $[M]_D$  noch fast achtmal so groß als bei den gewöhnlichen Tartraten. Bei der n. Lsg. sinkt die spez. Drehung von 20–90° ca. um 6 $\frac{1}{2}$ %, bei  $\frac{1}{2}$ -n. um 8%, bei  $\frac{1}{4}$ -n. um 10%, bei weiteren Verdünnungen entsprechend stärker. Es tritt also bei steigender Verdünnung und steigender Temperatur ein sehr erheblicher hydrolytischer Zerfall der komplexen Anionen des Salzes in Bimolybdat u. Bitartrat ein. Dem Komplex wäre folgende Formel zuzuschreiben:



*Natriumwolframyitartrat*,  $Na_2WO_4 + C_4H_6O_6 = Na_2(NO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$ . B. durch Zusammenbringen von 1 Mol.  $Na_2WO_4$  mit 1 Mol.  $C_4H_6O_6$ . — Die Abnahme der spez. Drehung ist bei steigender Verdünnung u. Temperatur erheblich schwächer als bei dem Molybdat, nimmt aber stetig zu, und auch in sehr verd. Lsg. ist das Salz noch weit davon entfernt, vollkommen in optisch unwirksames Biwolframat und schwach aktives Bitartrat gespalten zu sein. Das Verhalten des Salzes steht mit der Konstitutionsformel, wonach Anlagerung des Wolframats an der CO-Gruppe angenommen wird, in guter Übereinstimmung. — *Kaliummolybdänylbitartrat*,  $MoO_3 \cdot (C_4H_4O_6K)_2$ . Darst. der Lsg. des Salzes durch Kochen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Mol. Kaliumbitartrat in Lsg. Sowohl steigende Verdünnung als auch Erhöhung der Temperatur üben wenig Einfluss auf die Stabilität des Komplexes. — *Natriumwolframybitartrat*,  $WO_2(C_4H_4O_6Na)_2$ . Bei der Darst. dieses Salzes in Lsg. kamen 1 Mol.  $C_4H_6O_6$  auf  $\frac{1}{2}$  Mol.  $Na_2WO_4$ . Fortschreitende Verdünnung bewirkt nur ein schwaches Steigen von  $[\alpha]_D$ . Mit Erhöhung der Temperatur beginnt die Drehung ebenfalls zuerst in allen Konzentrationen zu steigen; es tritt jedoch bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum auf, und die Drehung fällt bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder. Je verdünnter die Lsg., desto tiefer liegt die Temperatur des Maximums: in  $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. bei 70°; in  $\frac{1}{4}$ -n. Lsg. bei 60°; in  $\frac{1}{6}$ -n. Lsg. bei 50°, in  $\frac{1}{16}$ -n. Lsg. bei 40°. Die Zunahme der Drehung bis zum Maximum wird mit fortschreitender Verdünnung schwächer, die nach Erreichung des Maximalpunktes eintretende Abnahme bedeutend stärker. Bezüglich der Erklärung dieses Verhaltens cf. Original. — *Natriumdimalybdänyltartrat*,  $C_4H_4O_6(MoO_3 \cdot ONa)_2$ . Kocht man Natriummolybdat (1 Mol.) mit 1 Mol.  $MoO_3$  und fügt 1 Mol. Weinsäure hinzu, so kann man in der Lsg. das Bestehen eines Dimolybdäntartrats von der Formel:  $NaO \cdot MoO_3 \cdot OOC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COO \cdot MoO_3 \cdot ONa$  annehmen. Die ungemein große Molekulardrehung (in n. Lsg. fast der 22-fache Wert der Drehung des Weinsäureions) erleidet sowohl bei zunehmender Verdünnung als auch bei steigender Temperatur eine sehr starke Abnahme. In  $\frac{1}{32}$ -n. Lsg. beträgt  $[M]_D$  die Hälfte des Wertes in  $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. Ebenso stark ist der Temperatureinfluss. Die hydrolytische Spaltung in  $Na_2Mo_2O_7$  u.  $C_4H_6O_6$  geht bei diesem Salz bedeutend weiter als beim einfachen Molybdänyltartrat. — *1-Weinsäure + 2-Natriumwolframat*. Nach GERNEZ sinkt die spezifische Drehung der Weinsäure nach dem bei  $C_4H_6O_6 + 1Na_2WO_4$  erreichten Maximalpunkt auf weiterem Zusatz von  $Na_2WO_4$  ziemlich stark (C. r. d. l'Acad. des sciences 106. 1527; C. 88. 964). Die Beobachtungen der Verfasser stimmen mit denen von GERNEZ gut überein. Wahrscheinlich beeinflusst das zweite Mol.  $Na_2WO_4$  die Drehung des Salzes dadurch, daß es die Dissociation zurückdrängt, wodurch die Drehung sinkt. Für diese Auffassung spricht, daß die Werte einander um so näher kommen, je verdünnter die Lsgg. des Salzes 1 : 2 sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3874–91. 9/12. 1905. Berlin. Münster i/W. Chem. Inst. d. Univ.)

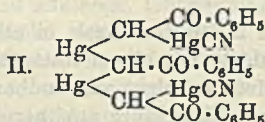
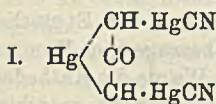


J. Wolff, *Über einige Mineralverbindungen, die die Rolle der Malzdiastase spielen können.* Unterwirft man möglichst reine Stärke der Wrkg. eines Oxydationsmittels (25 g Stärke werden z. B. in der Kälte  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. mit 50 ccm einer 1%ig. Kaliumpermanganatlsg., die 10—15%  $H_2SO_4$  oder 6—7% HCl enthält, behandelt, dann mit W. gewaschen und bei 30° getrocknet, so erhält der Stärkekleister — ohne Änderung der sonstigen Eigenschaften — die Fähigkeit, bei Berührung von einer minimalen Menge Substanz basischer Natur (Ammoniak, Oxyde und Carbonate von Alkalien und alkal. Erden, sekundäre Phosphate) gegen 70° sofort zu verflüssigen. Ebenso wirkt gewöhnliches W. infolge der darin enthaltenen Erdalkalicarbonate. Im Gegenteile üben unter denselben Verhältnissen  $SS$ , neutrale Salze, saure Phosphate keinerlei Wrkg. auf den Kleister aus. — Die verflüssigende Wrkg. der erwähnten Substanzen ist in der Kälte fast Null, sie nimmt mit der Temperatur schnell zu und erreicht ihr Maximum bei 70—75°. — Sich selbst überlassen, nimmt der verflüssigte Kleister bei gewöhnlicher Temperatur langsam eine klebrige Beschaffenheit an, um in der Kälte sich wieder zu lösen. Je energischer die vorhergehende Oxydation der Stärke war, um so langsamer bildet sich die Gallerte (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121). (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1046—48. [11/12. 1905.\*])

RONA.

James Ernest Marsh u. Robert de Jersey Fleming-Struthers, *Kondensation von Ketonen mit Quecksilbercyanid.* Wenn man zu einer Lsg. von Quecksilbercyanid in wss. Sodalslg. Aceton zufügt, entsteht ein weißer Nd. einer Verbindung  $Hg_3C_6H_2ON_2$ , die unl. in W. und A., aber l. in Aceton ist. Die beste Ausbeute entsteht aus 1 Mol. Aceton auf 15 Mol. Cyanid. Die Verb. hat wahrscheinlich die Konstitution I. Sie entsteht auch in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumäthylat oder in Methylalkohol. Sie wird von HCl unter B. von Aceton und HCy und von

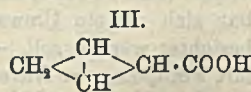
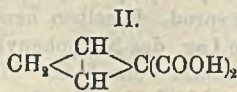
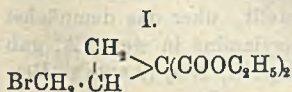
KCy-Lsg. unter B. von Aceton zers. Von konz.  $H_2SO_4$  wird sie langsam angegriffen unter B. einer neuen Verb. *Acetophenon* liefert eine ähnliche Verb.



$Hg_4C_{20}H_{18}O_3N_2$ , von der Konstitution II. Diese Rk. scheint beschränkt zu sein auf Ketone, die die Gruppe  $CO \cdot CH_3$  besitzen; da Diäthylketon, Benzophenon, Menthon und Kampfer keine Ndd. geben. Dagegen entstehen solche auch aus Acetessigester, Diphenylmethylketon, Malonester u. Isobernsteinsäureester. Aldehyde reduzieren im allgemeinen das Quecksilbercyanid. (Proceedings Chem. Soc. 21. 248. 24/11. 1905.)

POSNER.

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Die synthetische Bildung von Ringen mit Brückenbindungen.* II. Teil. *Einige Derivate des Dicyklobutans.* Wenn man 1 Mol. Natriummalonester mit Tribrompropan,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , erwärmt, so entsteht ein Ester  $C_{10}H_{18}O_4Br$  (I),  $Kp_{20}$ . 154°. Durch Verseifung mit alkoh. KOH erhält man aus diesem Ester eine kristallinische Säure  $C_4H_4C(COOH)_2$ , F. 139°, dieselbe wird von Permanganat nur langsam oxydiert und



entfärbt eine Lsg. von Brom in Chlf. nicht. Die Lsg. in Soda wird durch Kochen mit Natriumamalgam nicht reduziert, und bei der Behandlung mit unterbromiger S. liefert sie eine *Hydroxysäure*,  $C_4H_8(OH)(COOH)_2$ , vom F. 150°. Von A. und  $H_2SO_4$

wird sie leicht verestert und liefert den *Ester*  $C_4H_4(COOC_2H_5)_2$  vom  $Kp_{22}$ .  $129^\circ$ . Beim Erhitzen liefert die S. unter  $CO_2$ -Abspaltung die entsprechende einbasische *Säure*  $C_4H_5 \cdot COOH$  vom F.  $57^\circ$ , deren *Ester*  $C_4H_5 \cdot COOC_2H_5$  den  $Kp_{765}$ .  $160-161^\circ$  zeigt. Die alkal. Lsg. der einbasischen S. wird beim Kochen mit Natriumamalgam nicht reduziert; sie entfärbt Brom nicht und liefert mit unterbromiger oder unterjodiger S. ein *Dihydrobromid*,  $C_4H_4Br_2 \cdot COOH$  (F.  $53^\circ$ ) oder *Dihydrojodid*,  $C_4H_4J_2 \cdot COOH$  (F.  $90^\circ$ ). Diese und andere Eigenschaften zeigen, daß die SS.  $C_4H_4(COOH)_2$  und  $C_4H_5 \cdot COOH$  Dicyklobutanderivate sind und die Formeln II. u. III. besitzen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 256—57. 24/11. 1905.) POSNER.

**K. Brand**, *Die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege*. (I. Mitteilung.) Nach ELBS und seinen Schülern (ELBS, Übungsbeispiele etc., Halle, 1902; HABER u. SCHMIDT, Z. f. physik. Ch. 32. 271; C. 1900. I. 591) liefern aromatische Mononitroverb. bei der elektrochemischen Reduktion in schwach saurer Lsg. Amine, in stark saurer Lsg. Arylhydroxylamine, bezw. ihre Umlagerungsprodd., p-Aminophenole. In stark alkal. Lsg. entstehen durch Einw. der Nitroverb. auf die Hydroxylamininderivate Azoxyverb., die einer weiteren Reduktion zu Hydrazo-, bezw. Azoverb. unterliegen. Abweichend von diesem Schema gehen nach ELBS (Z. f. Elektroch. 7. 134; C. 1900. II. 849) o- und p-Nitrophenole und o- und p-Nitroaniline auch in alkal. Lsg. die entsprechenden Aminoderivate. Dinitro- und Polynitroverb. geben bei der elektrochemischen Reduktion in saurer Lösung unter Umwandlung einer oder mehrerer Nitrogruppen fast ausschließlich Aminoderivate (ELBS, J. f. pr. Chem. [2] 43. 39; GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1847; C. 93. II. 434; WEYPRECHT, Dissert. Gießen 1902; BOEHRINGER, DRP. 116942. 117009; C. 1901. I. 150. 240.) Reduktionen von Polynitroverb. in alkal. Lsg. haben bisher zu keinem günstigen Resultate geführt.

I. Bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols in alkal. Lsg. nach dem ELBSschen Verf. bedeckte sich die Kathode mit einem festhaftenden Überzuge von Kondensationsprodd., so daß diese Methode nicht verwendbar war. — Wurde die Kathodenflüssigkeit durch Zutropfen von Essigsäure annähernd neutral gehalten, so erhielt der Vf. neben *m-Dinitroazoxybenzol* geringe Mengen *m-Nitrophenylhydroxylamin*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot OH$ . Reichlicher bildete sich diese Verb. nach dem vom Vf. kürzlich angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3076; C. 1905. II. 1242) durch Reduktion einer h. Lsg. von 25 g m-Dinitrobenzol und 20 g Na-Acetat in 250 ccm A., 10 ccm Eg u. 50 ccm W. Als Kathode wurde statt eines Ni-Netzes ein solches von Ag benutzt. Als Anodenflüssigkeit diente 20% ig.  $H_2SO_4$ . Es wurde bei 8 bis 10 Volt Spannung mit 10—12 Amp. gearbeitet, und der Strom 980—1000 Ampèrminuten eingeleitet. Nach dem Abdest. des A. wurde das Hydroxylamin zum Teil als ein schnell erstarrendes Öl, zum Teil aus der hinterbleibenden Lsg. durch Ausfällen und Abkühlen kristallinisch gewonnen. Derbe, gelbe Kristalle aus wenig h. Bzl.; F.  $118-119^\circ$ ; ll. in A., Ä., Aceton und h. Bzl., wl. in k. W. und k. Bzl.; wird durch NaOH,  $Na_2CO_3$  und  $NH_3$  unter vorübergehender Blauviolett-, bezw. Braunfärbung verändert; es reduziert  $AgNO_3$  und FEHLINGSche Lsg. — Die von WOHL (DRP. 84138) als m-Nitrophenylhydroxylamin vom F.  $178^\circ$  beschriebene Verb. hat sich als ein Umwandlungsprod. desselben herausgestellt, über das demnächst berichtet werden soll. — Eine Lsg. des Nitrophenylhydroxylamins in wenig A. gab mit  $FeCl_2$ -Lsg. *m-Nitronitrosobenzol* vom F.  $90-91^\circ$ ,  $C_6H_4(NO) \cdot NO$ , (ALWAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2530; C. 1903. II. 491; BAMBERGER u. HÜBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3806; C. 1904. I. 16). — Beim Erwärmen von 5 g m-Nitrophenylhydroxylamin mit 20—30 ccm 60% ig.  $H_2SO_4$  entstand das *o-Nitro-p-aminophenol* vom F.  $126-128^\circ$ ,  $C_6H_3(OH)(NO_2) \cdot NH_2$  (FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch.

chem. Ges. 27. 196; C. 1904. I. 467; KEHRMANN u. IDZKOWSKA, Ber. Dsch. chem. Ges. 32. 1066; C. 99. I. 1112.)

II. Die elektrochemische Reduktion des *m*-Dinitrobenzols in alkal. Lsg. gelang dem Vf. durch Verwendung von Hg als Kathode u. konz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. als Anodenflüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer sd. h. Lsg. von 50 g *m*-Dinitrobenzol und 30 g Na-Acetat in 300 ccm A., 250 g Essigester und 150 ccm W. und schied während des Stromdurchganges das *m*-Dinitroazoxybenzol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (KLINGER, PITSCHKE, Ber. Dsch. chem. Ges. 18. 2552) ab, welches aus h. konz. Ameisensäure in feinen Nadeln vom F. 146,5° kristallisierte. — Bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ging es in das *m*-Dinitrooxyazobenzol, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N:N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)·NO, (KLINGER u. PITSCHKE, l. c.) über.

III. Die Reduktion des *m*-Dinitrobenzols zum *m*-Nitranilin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)·NH<sub>2</sub>, erfolgte zweckmäßig in stark saurer Lsg. Als Kathodenflüssigkeit wurde eine h. Lsg. von 20 g der Dinitroverb. und 5 g CuCl<sub>2</sub> in 200 ccm A. u. 100 ccm konz. HCl, als Anodenflüssigkeit 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, als Kathode ein Cu-Netz, als Anode ein Bleicylinder benutzt und bei 10 Volt Spannung mit 15 Amp. gearbeitet. Identifiziert wurde das *m*-Nitranilin durch seinen F. 114° und seine Acetylverb. (F. 150°). — Nach der unter I. angegebenen Versuchsanordnung wurde beim Einleiten der für die B. des Nitranilin erforderlichen Strommenge auch bei Ggw. von CuCl<sub>2</sub> u. SnCl<sub>2</sub> im wesentlichen beide Nitrogruppen angegriffen; das gleiche ist beim Arbeiten nach den BOEHRINGERSCHEN Patenten der Fall. (Ber. Dsch. chem. Ges. 38. 4006—15. 9/12. [27/11.] 1905. Gießen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind und E. Fröhlich, Über die Aktivierung der Isobutylbenzylphenylmethylammoniumbase (XXI. Mitteil. über das asymm. Stickstoffatom; Forts. von Ber. Dsch. chem. Ges. 38. 3438; C. 1905. II. 1529). Nachdem Verss., *i*-Butyljodid an Methylbenzylanilin zu addieren, fehlgeschlagen waren, konnte durch Vermischen von Methylisobutylanilin mit Benzyljodid unter Kühlung das gesuchte *r*-Methylisobutylphenylbenzylammoniumjodid, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)N·J, in guter Ausbeute gewonnen werden. Sechsseitige Prismen aus A. + Ä.; zers. sich bei 130—131°. — Mit Benzylbromid liefs sich das zugehörige *r*-Bromid, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NBr, ganz analog darstellen; mkr. Prismen aus wenig A. + Ä.; zers. sich bei 167°; weit leichter l. als das Jodid. — Mit dem Ag-Salz der *d*-Kampfersulfonsäure setzen sich das Jodid und Bromid in sd. Essigester + etwas A. zum entsprechenden *d*-Kampfersulfonat, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>NS, um. Stäbchen; F. 168°; im Gegensatz zum früher beschriebenen Propylderivat liefs sich dieses Salz durch wiederholtes Umlösen aus Essigester nicht spalten; auch durch fraktionierte Kristallisation aus Methylformiat konnte nur eine geringe Vermehrung des Drehwertes erreicht werden: Das [α]<sub>D</sub> (in W. von 25°) stieg hierbei von +10,54° auf +11,11° und das [M]<sub>D</sub> von +51,14° auf +53,89°. — Dagegen gab auch hier (allerdings nicht so glatt wie in der Propylreihe) das *d*-Bromkampfersulfonat, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>NBrS (stark hygroskopische, zu Warzen gruppierte Kriställchen aus Äthylacetat + wenig A.; zers. sich bei 165°), das gewünschte Resultat. — Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester + A. veränderte sich das Drehungsvermögen (in W. von 25° bestimmt) wie folgt:

	Fraktion I.	II.	III.	IV.	V.
[α] <sub>D</sub> . . . . .	+ 45,55°	+ 27,72°	+ 13,55°	+ 3,93°	— 1,55°
[M] <sub>D</sub> . . . . .	+ 256°	+ 156°	+ 76,42°	+ 21,89°	— 8,78°.

Aus der Molekularrotation der letzten Fraktion, deren F. ebenfalls bei 165° lag, berechnet sich die gleiche Konstante des aktiven Kations zu —279° (wie JONES den Vff. brieflich mitteilte, läfst sich dieser Wert bei weiter fortgesetzter Kristallisation auf —327° erhöhen). — Das leichter l. Salz der *d*-Base sammelt sich in den Mutter-

laugen an, doch sind die Unterschiede in der Löslichkeit der beiden *d*-Bromkampfer-sulfonate relativ so gering, daß die *d*-Base wohl nur mit Hilfe des *l*-Bromkampfer-sulfonats zugänglich sein wird. — Die Fraktion V. des *d*-Bromkampfersulfonats der *l*-Base wurde in wenig W. gel. und mit konz. KJ-Lsg. gefällt; das so erhaltene Jodid der *l*-Base zers. sich, zweimal in diffussem Licht aus A. umkristallisiert, bei 130—131°; sein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  (in absol. A. von 25°) war =  $-91,59^\circ$  ( $[M]_D = -349^\circ$ ) und sank beim Lösen der Substanz in Chlf. schnell auf  $-78,26^\circ$  ( $[M]_D = -298^\circ$ ); nach 1-stdg. Stehen der Chlf.-Lsg. in diffussem Tageslicht war das  $[M]_D$  sogar schon auf  $-66,26^\circ$  zurückgegangen — die *Autoracemisation* der aktiven N-Verb. vollzieht sich demgemäß auch hier in Chlf.-Lsg. besonders rasch.

Wie die folgende Übersicht erkennen läßt, tritt beim Ersatz des am N befindlichen H-Atoms im Methylphenylbenzylammoniumjodid durch die homologen u. isomeren Alkyle keine gesetzmäßig verlaufende Änderung in der Molekularrotation der aktiven Jodide zutage:

	Äthyl-	Propyl-	Isopropyl-	Allyl-	Isobutyl-	Isoamyl-
	(methylphenylbenzylammoniumjodid)					
$[M]_D$ . . .	30°	354°	428°	206,4°	349°	478°.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3933—38. 9/12. [28/11.] 1905. Tübingen (Riga). Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Humphrey Owen Jones, *Die Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbindungen.* (J. Chem. Soc. London 87. 1721—35. Nov. 1905. Cambridge. Univ. Chem. Lab. — C. 1905. II. 1726.) POSNER.

Ph. Barbier und P. Sisley, *Über eine neue Darstellungsweise des p-Diaminodiphenylamins.* Die neue Bildungsweise des *p*-Diaminodiphenylamins besteht in einer Semidinumlagerung des *p*-Aminoazobenzols. Man trägt 23,5 g fein pulverisiertes *p*-Aminoazobenzolchlorhydrat in 350—400 ccm einer gesättigten wss.  $SO_2$ -Lsg. ein, setzt nach u. nach 15 g Zinkstaub hinzu, gießt die M. nach eingetretener Entfärbung in 100 g 50%ig.  $H_2SO_4$ , kocht auf und stellt zur Kristallisation bei Seite. — In analoger Weise liefert Aminoazo-*o*-toluol das *p*-Diaminodikresylamin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1232—34. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

James Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen. IX. Teil. Bromierung des Silicophenylimids und -amids und Bildung einer Verbindung mit der Gruppe (SiN)".* Vf. hat früher gezeigt, daß man *Silikophenylamid*,  $Si(NHC_6H_5)_2$ , zum *Silicotriphenylguanidin* u. schließlich zum *Silicodiphenylimid*,  $Si(NC_6H_5)_2$ , gelangen kann. Letzteres ist isomer mit dem noch unbekanntem *Silicocyanamid*,  $SiN \cdot C(C_6H_5)_2$ . Vf. untersuchte nun die Einw. von Brom auf das Diimid oder indirekt auf das Silicophenylamid in der Hoffnung, zu einer Verb. zu gelangen, die die der Cyangruppe entsprechende Gruppe SiN enthält. Das Diimid verbindet sich in der Kälte in Bzl.-Lsg. mit 2 Atomen Brom zu der Verb.  $Si(NC_6H_5)_2Br_2$ . Erwärmt man diese Verb. mit überschüssigem Brom in Bzl., so werden die Anilinreste angegriffen, und es entstehen untrennbare Gemische. Besser läßt sich die Bromierung des Silicophenylamids studieren. 1 Mol. Silicotetraphenylamid reagiert in Bzl. stets mit 6 Atomen Brom, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird. Es entsteht unter Verschwinden der Bromfärbung ein Nd. von Anilin- und Bromanilinbromhydraten. Diese Rk. läßt sich jedoch in drei Phasen zerlegen. Zuerst bewirken 2 Atome Brom die Abspaltung eines Anilinrestes in Form des Bromhydrats, das sich ausscheidet, während in der Lsg. das *substituierte Guanidin*,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : Si(NHC_6H_5)_2$ , bleibt. In der zweiten Phase wird in ähnlicher Weise ein zweiter

Anilinrest abgespalten, und es bleibt ein l. *disubstituiertes Diimid*,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{Si} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ , übrig. Diese Verb. scheint nicht wie das unsubstituierte Diimid Additionsverb. zu liefern. In dritter Phase wechselt die Rk. mit der Verdünnung. Die Hauptrk. ist jedoch die Abspaltung eines dritten Anilinrestes unter B. der Verb.  $\text{SiN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ . Daneben entstehen in wechselnden Mengen die Verb.  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{Si} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$  und  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{Si} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ . Das Nitril bildet eine dunkle, glasige M. vom F. ca.  $60^\circ$ . In Ä. wird es unter  $5^\circ$  unzers. gelöst, von W. und A. zers. Mit überschüssigem Brom liefert es Silicumbromid, HBr und hochsubstituierte Bromaniline. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 249—50. 24/11. 1905.) POSNER.

E. Cobet, *Löslichkeit der Pikrinsäure*. Pikrinsäure, welche sonst nur mit Schwierigkeit in Äther in Lsg. zu bringen ist, löst sich glatt im Verhältnis 1 : 6,5, wenn 1 Tropfen W. zugesetzt wird. (Apoth.-Ztg. **20**. 1046. 30/12. 1905. Hamm i. W.)

BLOCH.

Frédéric Reverdin und Karl Philipp, *Über einige Nitrohalogenderivate des Anisols*. Der Inhalt dieser Arbeit ist S. 27 wiedergegeben; im Schlusssatz muß es dort statt Mülhausen i/E., Chemieschule, heißen: Genf. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 675—79. 15/12. 1905; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1320—23. 20/12. 1905.)

BLOCH.

James Charles Philip und Sydney Herbert Smith, *Untersuchungen über die Gefrierpunkte binärer Mischungen organischer Substanzen: Das Verhalten der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Pikrinsäure*. Die Unters. der Gefrierpunktskurven zeigt die Existenz einiger neuer Verb., der obengenannten Substanzen. Wie zu erwarten war, wurde gefunden, daß *Brenzkatechin* und *Resorcin* in gewissen Fällen im Stande sind, zwei Verb. mit einer Base zu bilden. Z. B. Brenzkatechin mit p-Toluidin zwei Verb., welche die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 enthalten, und deren Gefrierpunkt bei  $50,4^\circ$ , bzw.  $41,5^\circ$  liegt. Es lassen sich bei der Verb. 1 : 1 metastabile Gefrierpunkte auf den benachbarten Zweigen der Kurve realisieren. Die Verb. 1 : 1 verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in ROOZEROOMS Kurve für die Hydrate von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Auch Resorcin und p-Toluidin verbinden sich in zwei Verb.

*Hydrochinon* bildet nicht so leicht Verb. Nur mit  $\alpha$ -Naphthylamin konnte aus der Kurve eine Andeutung für die B. einer Verb. gewonnen werden. Die Pikrate des Brenzkatechins u. Resorcins sind, wie die Gefrierpunktskurven zeigen, wohldefinierte Verb., welche je 1 Mol. der Komponenten enthalten. Der Gefrierpunkt des Brenzkatechinpikrats liegt höher als diejenigen beider Komponenten. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 255. 24/11. 1905.)

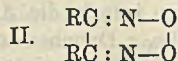
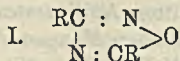
POSNER.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen. III. Teil*. Vf. hat das Studium der Einw. von Stickstoffsulfid auf *Aldehyde* fortgesetzt, die Rk. aber nicht so allgemein gefunden, wie er erwartet hatte. *Zimtaldehyd*, *Salicylaldehyd* und *Cuminaldehyd* reagieren gar nicht, in anderen Fällen waren die Ausbeuten sehr gering. Die untersuchten *Nitrobenzaldehyde* gaben die entsprechenden *Cyanidinderivate*. Beim *o-Chlorbenzaldehyd* zeigte sich sterische Hinderung, da der *p-Chlorbenzaldehyd* leicht das entsprechende Cyanidin liefert. Ähnliches zeigte sich beim *o*-, bzw. *p-Methoxybenzaldehyd* (vgl. J. Chem. Soc. London **85**. 1535; C. 1905. I. 166). *Piperonal* verhält sich analog dem Anisaldehyd. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 258. 24/11. 1905.)

POSNER.

G. Minunni und R. Ciusa, *Über die Oxydation der aromatischen Aldoxime mit Amylnitrit*. (Vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. **29**. II. 420. 434. 437; C. 1900. I. 338. 339 u. S. 136.) Die aromatischen Aldoxime reagieren mit Amylnitrit in äth. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur. *Benzaldoxim* u. sein *m-Nitroderivat* er-

geben unter diesen Bedingungen neben dem *Peroxyd* des entsprechenden Oxims,  $\text{RCH:NOON:CHR}$ , als Hauptprod. ein *Dibenzenzylazoxim* (Formel I) und geringe Mengen des *Peroxyds* des entsprechenden aromatischen *Glyoxims* (Formel II).

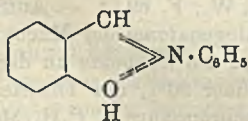


Experimenteller Teil. Oxydation des  $\alpha$ -Benzaldoxims. 20 g Benzaldehyd werden nach PETRACZEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2785; 16. 824) in das Aldoxim verwandelt und zur trocknen äth. Lsg. desselben allmählich 80 ccm Amylnitrit gefügt. Nach etwa 4 Stunden filtriert man vom abgetrennten *Peroxyd des Benzaldoxims* (*Peroxyd des Azobenznyls*),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NO-})_2$ , ab. Dasselbe bildet weisse, mikroskopische Blättchen, die am Licht sich gelb färben, unl. in W., A., Ä., l. bei gelinder Wärme in Chlf. und Bzl. Beim Kochen dieser Lsg. verwandelt es sich, wie BECKMANN bereits gezeigt, in *Dibenzenzylazoxim*, F. des Peroxyds  $96^\circ$ , unter heftiger Gasentwicklung; auch ein nach BECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1589) bereitetes Prod. schm., entgegen den Angaben desselben, bereits bei dieser Temperatur. — Aus dem äth. Filtrat des Peroxyds (Ausbeute 0,6 g) schied sich beim Verdunsten das *Dibenzenzylazoxim*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , aus w. A. weisse Nadeln, ab. F. des auch auf anderem Wege durch Zers. des Peroxyds des Benzaldoxims erhaltenen Azoxims, entgegen den Angaben der Literatur,  $102,5-104^\circ$ , l. in fast allen organischen Solvenzien, swl. in sd. W., unl. in SS. und Basen, l. in w. konz.  $\text{HNO}_3$ . — Aus den Mutterlaugen des Azoxims wurde schliesslich nach Dest. mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf im Rückstand ein Öl erhalten, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus sd. Lg., Kp. unter  $100^\circ$ , neben dem Azoxim das *Peroxyd des Benzylidioxims*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , F.  $114-115^\circ$ , isoliert wurde. Bei längerem Stehen schieden sich noch aus dem Destillationsrückstand nach Behandlung mit A. geringe Mengen einer Verb., aus A. farblose Nadeln, F.  $152-153^\circ$ , ab. — Oxydation des *m*-Nitrobenzaldoxims. 5 g des *m*-Nitrobenzaldoxims in 200 ccm Ä. werden mit 5 g Amylnitrit unter Rühren versetzt und filtriert. Zurück bleibt das *Peroxyd* des *m*-Nitrobenzaldoxims,  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:NO-})_2$ , aus Chlf. durch A. glänzende Blättchen, F.  $105^\circ$  unter Zers., fast unl. in den organischen Solvenzien bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen l. unter Zers. — Aus dem Ä.-Rückstand wurde das zuerst von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 3158) beschriebene *m*-Nitrobenzenzylazoxim-*m*-nitrobenzenzyl,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , gewonnen, aus A. ein Gemenge von Sphärokristallen und farblosen, glänzenden Blättchen, aus Eg. lange Nadeln, F.  $166,5-167,5^\circ$  — die Angabe von KRÜMMEL, F.  $138^\circ$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2231), beruht offenbar auf einem Druckfehler. Der von BAMBERGER und SCHEUTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2023; C. 1901. II. 345) als Di-*m*-nitrobenzenzylazoxim angesprochenen Verb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , kommt wohl eine andere Konstitution zu. — Nach der Dest. mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf hinterblieb im Rückstand ebenfalls nur noch Di-*m*-nitrobenzenzylazoxim, dessen Konstitution aus der des Peroxyds folgt, da dieses bei etwa einstündigem Kochen seiner Chlf.-Lsg. in jenes übergeht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 518—25. 19/11. 1905. Sassari. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

O. Anselmino, *Isomere Schiffsche Basen*. Einfach zusammengesetzte SCHIFFSche Basen sind bisher in isomeren Formen, wie sie nach der HANTZSCH-WERNERSchen Theorie der räumlich isomeren Kohlenstoff-Stickstoffverb. zu erwarten sind, nicht erhalten worden. Die isomeren Formen des Benzyliden-*p*-toluidins (HANTZSCH, SCHWAB, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 822; C. 1901. I. 1099) sind problematischer Natur; die aus den verschiedenen FF. dieser Verb. gezogenen Schlüsse finden jedoch eine Stütze durch die Verss. des Vfs. — Das Anil aus *p*-Homosalicylaldehyd (aus *p*-Kresol) u. Anilin erhält man in zwei Formen, orangefote Prismen u. gelben

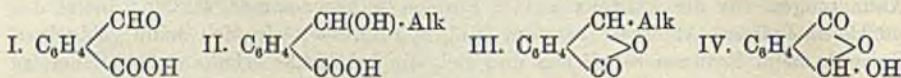
Nadeln, die ineinander übergeführt werden können. Unabhängig von dem Lösungsmittel wird die Kristallart lediglich durch die Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgt, und durch die Zeit bedingt, in der sie sich vollzieht. Bei schneller Abscheidung erhält man die gelbe Modifikation, bei Temperaturen über 32° und rascher Abkühlung oder bei niedriger Temperatur und langsamem Erkalten die rote Modifikation. Die geschmolzenen roten Kristalle geben bei raschem Erkalten die gelbe Modifikation, wie umgekehrt aus dieser durch Schmelzen und Erstarren bei geeigneter Temperatur die rote Modifikation erhalten wird. Durch Impfen der Lsgg. werden meist die Kristalle der geimpften Form erhalten; die trocknen gelben Kristalle färben sich bisweilen unter Beibehaltung ihrer äusseren Form rot. Der F. des roten Anils liegt bei 74°, sein Kp. oberhalb 300. Das gelbe Anil, welches sich bei allmählichem Erhitzen von 60° an rot färbt u. dann bei 74° schmelzt, verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 70° vorgewärmtes Bad bei dieser Temperatur, ohne wieder zu erstarren. Beide Modifikationen geben identische Derivate. — Während bei den Anilen aus *p*-Homosalicylaldehyd und *o*-, bzw. *p*-Toluidin keine Andeutungen für die Existenz zweier Formen wahrgenommen werden, bietet das *p*-Chloranil dieses Aldehyds insofern einiges Interesse, als sich seine goldgelben Kristalle beim Erhitzen rot färben und sich die bei 154,5° erhaltene rote Schmelze beim Erkalten allmählich nach gelb aufhellt. — Das Anil des Homosalicylaldehyds aus *o*-Kresol sd. bei ca. 340°. — Das entsprechende *p*-Chloranil wurde als eine teils gelbe, teils orangefarbene Kristallmasse erhalten. — Das Anil des *m*-Homosalicylaldehyds (aus *m*-Kresol) wurde bisweilen als ein Öl erhalten, das auch durch Impfen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte (vgl. dazu HANTZSCH, SCHWAB, l. c.). Auch konnte es in zwei Formen erhalten werden, indem aus PAc. statt der beständigen grüngelben Nadeln beim raschen Abkühlen ein feiner Filz farblos, sich schnell bräunender Nadeln auskristallisierte. — Die isomeren Paare einfacher SCHIFFScher Base zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den BAMBERGERSchen Phenylhydrazonen des Nitroformaldehyds (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 579. 2005; C. 1901. I. 779; II. 343) und mit einer Reihe anderer roter u. gelber Hydrazone. Aus dieser Analogie glaubt der Vf. die Auffassung der roten Modifikationen gewisser Phenylhydrazone als Azoverbb. ausschließen zu müssen. — Die Farbenänderung des *p*-Chloranils kann durch verschiedene Lichtabsorption bei verschiedener Temperatur bedingt sein. — Ob hier physikalische Isomerie oder Stereoisomerie im Sinne HANTZSCH-WERNER oder eine Verschiedenheit der Struktur vorliegt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Unter Annahme einer labilen N<sup>v</sup>:O<sup>iv</sup>-Bindung diskutiert der Vf. für die isomeren Anilen nebenstehende Formel u. leitet für die oben erwähnten Phenylhydrazone ähnliche Formelbilder ab. —



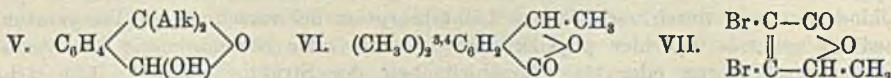
Das *o*-Oxy-*m*-methylbenzylidenanilin, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON, aus *o*-Oxy-*m*-methylbenzaldehyd und Anilin in alkoh. Lsg. dargestellt, kristallisiert aus sd. A. oder sd. Lg. unterhalb 32—33° in mkr. rötlich schwefelgelben, sechsseitigen Blättchen mit zwei längeren Kanten und einem Endwinkel von 85°, dem ein stumpfer Winkel von 95° entspricht. F. 70°. Oberhalb 33° kristallisiert es in ziemlich grossen und dicken prismatischen Kristallen von lebhaft orangefarbener Farbe; das Prisma hat die Winkel 85° u. 95° u. ist an den stumpfen Kanten durch ein schmales Flächenpaar abgestumpft. F. 74°. Beide Modifikationen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in sd. Lg. und A. ll. — C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON·HCl. Goldgelbe Nadelchen aus Eg. oder absol. A., F. 205°. — Urethan, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Feine Nadeln aus Lg., F. 89,5°; seine Lsg. in Lg. ist gelb gefärbt. — *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-*o*-toluidin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Gelbe Blättchen, F. 93°. — *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-*p*-toluidin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Gelbe Nadeln, F. 106,5°. — *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-*p*-chloranilin, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ONCl. Gelbe,

schillernde Blättchen, färben sich beim Erhitzen rot, F. 154,5°; die rote Schmelze wird beim Erkalten gelb. — *o*-Oxy-*p*-methylbenzylidenanilin, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON. Grüngelbe, derbe Prismen oder feine Nadeln, F. 93°, gibt beim Abkühlen seiner PAe.-Lsg. verfilzte farblose Nadelchen, die beim Stehen mit der Mutterlauge sich zu derben, grüngelben Prismen umkristallisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3989—97. 9/12. [24/11.] 1905. Greifswald. Chem. Inst.) SCHMIDT.

H. Simonis, E. Marben u. E. Mermod, *Über die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf o-, bezw. γ-Aldehydsäuren*. Die genannten SS. zeigen bekanntlich die Eigentümlichkeit, tautomer entweder als Aldehyde oder als Oxy-laktone reagieren zu können. Bei der Einw. von Alkylmagnesiumsalzen mußte z. B. die Phtalaldehydsäure, falls sie nach ihrer normalen Formel I. zur Umsetzung gelangte, den sekundären Alkohol II. liefern, von dem anzunehmen war, daß er durch innere Laktombildung leicht in ein α-Alkylphtalid (III.) übergehen würde. Reagierte die Phtalaldehydsäure dagegen als das Oxy-lakton (IV.), so war nach dem von HOUBEN



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 492; C. 1904. I. 804) am Cumarin und den von BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 735; C. 1904. I. 1078) am Phtalsäureanhydrid gesammelten Erfahrungen die B. von Dialkylxyphthaliden (V.) zu erwarten. — Der Vers. lehrte, daß Phtalaldehydsäure, Opiansäure, Mukochlor- und Mukobromsäure sich gegen das GRIGNARD'sche Reagens wie wirkliche Aldehydsäuren verhalten. — Durch Eintropfen einer äther. Lsg. von Phtalaldehydsäure in überschüssige, äth. CH<sub>3</sub>·MgJ-Lsg. unter Eiskühlung und Zerlegen des Prod. mit Eis + verd. HCl erhielten Vf. reichliche Mengen α-Methylphtalid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, das die von GIEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2533; C. 96. II. 1103) angegebenen Eigenschaften aufwies. — Ganz analog entstand aus Opiansäure das α-Methylmekonin (VI.; Prismen aus W.; F. 101°) u. mit Äthylmagnesiumbromid das zugehörige Äthylderivat (Tafeln aus ganz verd. A.; F. 48°). — Mucobromsäure liefert mit CH<sub>3</sub>·MgJ eine Verb. VII., die als



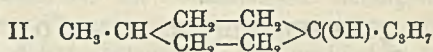
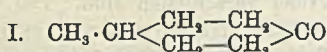
α-Methyl-β,β'-dibromdihydrofuranon oder rationell als α,β-Dibrom-γ-oxypentensäure-lakton bezeichnet werden kann; tafelförmige Nadeln aus W.; F. 69,5°. — Auffällig ist, daß bei dieser Umsetzung die sonst so labilen Halogenatome der Mucobromsäure nicht ausgetauscht worden sind; allerdings trägt die Ausbeute an der beschriebenen, wie auch an den folgenden Verb. nicht über 50% der Theorie. — α-Äthyl-β,β'-dibromdihydrofuranon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Mucobromsäure u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr; monokline Prismen aus Lg.; F. 51,5°; unl. in k. W. — α-Methyl-β,β'-dichlordihydrofuranon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Mucochlorsäure u. CH<sub>3</sub>·MgJ; hellgelbes, im Kältegemisch erstarrendes Öl; Kp<sub>22</sub>. 120°. — α-Äthyl-β,β'-dichlordihydrofuranon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Mucochlorsäure und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr, die Augen- und Nasenschleimhäute reizendes Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt; Kp<sub>11</sub>. 109—110°, Kp<sub>760</sub>. 226°; ll., außer in W. und Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3981—85. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Zimtsäure aus Storax*. Während Vf. seine früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3499; C. 1905. II. 1629) über die Trennung der Zimtsäure in räumlich isomere Komponenten mit synthetischer S. ausgeführt hat, untersuchte er jetzt, mit Rücksicht darauf, daß LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem.

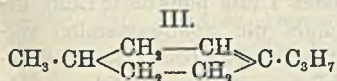


Ges. 23. 141) seine Isozimtsäure (= *d*-Allozimtsäure) auch aus Storax abscheiden konnte, eine Säureprobe aus dem gleichen Naturprod. Hierbei stellte sich heraus, daß die Zimtsäure aus Storax mit Brucin quantitativ und ausschliesslich das bei 135° schm., rechtsdrehende Brucinsalz lieferte. — Auch bei der Kristallisation der natürlichen u. der synthetischen S. aus Ä. machten sich Unterschiede bemerkbar: Letztere gibt hierbei nur sehr schwer meßbare Kristalle, erstere dagegen leicht fast centimetergroße Kristalle von derselben Ausbildung wie die S. aus dem bei 135° schm. Brucinsalz. — Hiermit stimmen auch die Beobachtungen ROSES an den beiden 1839 von SIMON (LIEBIGS Ann. 31. 265) aus Storax isolierten Zimtsäuren überein, von welchen die eine mit Soda extrahiert, die andere aber durch Kochen von Styrcin mit NaOH gewonnen war. Die ersterwähnte S. SIMONS ist wahrscheinlich identisch mit der S. aus dem Brucinsalz vom F. 135°, die andere dagegen, ebenso wie die von SCHABUS (Jahresber. 1850. 392) gemessene Zimtsäure, ein racemisiertes Prod. — Die bei der Zimtsäure aufgefundenen Isomeren lassen sich am besten mit der von BLOCH 1903 aufgestellten Raumformel des Bzl. in Einklang bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3891—92. 9/12. [25/11.] 1905. Straßburg. Chem. Inst. von ERLNMEYER u. KREUTZ.) STELZNER.

William Henry Perkin jun., *Die Synthese des tertiären Menthols und des inaktiven Menthens*. Wird Hexahydro-*p*-toluylsäure mit  $\text{PCl}_5$  und Brom behandelt, so entsteht  $\alpha$ -Bromhexahydro-*p*-toluylsäure (PERKIN, PICKLES, J. Chem. Soc. London 87. 645; C. 1905. I. 1100. 1320) vom F. 109—110°. Dieselbe liefert durch Hydrolyse mit verd. Sodalg.  $\alpha$ -Hydroxyhexahydro-*p*-toluylsäure (F. 132°) und  $\Delta^1$ -Tetrahydro-*p*-toluylsäure. Die Hydroxysäure wird leicht durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. unter B. von CO u. 1,4-Methylcyklohexanon (Kp. 170°, I.). Nebenbei entstehen beträchtliche Mengen von  $\Delta^1$ -Tetrahydro-*p*-toluylsäure. 1,4-Methylcyklohexanon reagiert leicht mit



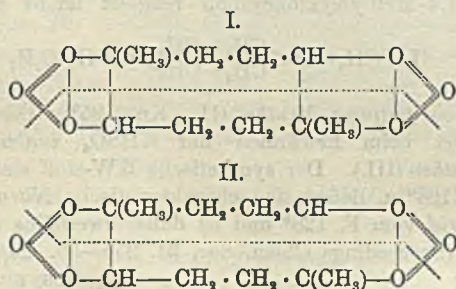
Magnesiumisopropyljodid und liefert so tertiäres Menthol (II.,  $\text{Kp}_{25}$ , 95°). Dieses liefert beim Erwärmen mit  $\text{KHSO}_4$  inaktives Menthen (III.). Der synthetische KW-stoff siedet bei 168° u. liefert das charakteristische Nitroschlorid vom F. 128° und ist daher zweifellos die inaktive Modifikation des Menthens. (Proceedings Chem. Soc. 21. 255—56. 24/11. 1905.) POSNER.



John C. Umney u. C. T. Bennett, *Öl von falschem Sadebaum (Juniperus Phoenicia)*. Vf. haben ein aus Südfrankreich stammendes Öl untersucht, das als reines Sadebaumöl bezeichnet worden war, aber durchaus ungewöhnliche Daten lieferte. Eine absichtliche Fälschung, wie sie für das auf dem Markt befindliche Sadebaumöl südfranzösischer Herkunft von GILDEMEISTER u. HOFFMANN angenommen wird, war ausgeschlossen, und Vf. fanden auch, daß die Ursache der Verschiedenheit des vorliegenden Öles von dem bekannten darauf zurückging, daß die den Sadebaumblättern sehr ähnlichen Blätter von Juniperus Phoenicia destilliert worden waren. Vf. vergleichen nun das Öl aus *J. sabina* englischer und deutscher Herkunft mit dem von ihnen untersuchten aus Juniperus Phoenicia, das folgende Eigenschaften hat: D. 0,892,  $\alpha_D = +4^\circ 30'$ , 9,3% Ester, 17,1% Gesamtsabinol, 1:5 l. in 90% ig. A. Fraktionen: I. Kp. 150 bis 155°, 20%, D. 0,858,  $\alpha_D = +7^\circ$ ,  $n = 1,4670$ . II. Kp. 152—156°, 20%, D. 0,859,  $\alpha_D = +7^\circ$ ,  $n = 1,4675$ . III. Kp. 153—158°, 20%, D. 0,860,  $\alpha_D = +6^\circ 30'$ ,  $n = 1,4681$ . IV. Kp. 153—168°, 20%, D. 0,861,  $\alpha_D = +6^\circ$ ,  $n = 1,4690$ . Rückstand: Kp. 225—290°, 20%, D. 0,964,  $n = 1,5070$ . Das Öl enthält in den ersten Frak-

tionen geringe Mengen Aldehyd, *Pinen* bildet 75% des Öles und wurde durch das bei 125° schm. Hydrochlorid und das *Nitroschlorid* identifiziert, dessen F. Vf. bei 107° fanden, etwas niedriger, als TILDEN angibt, Kadinen ist anwesend, Kampfen konnte nicht isoliert werden. Der Gehalt an Gesamtsabinol ist nur  $\frac{1}{3}$ , der an Estern nur  $\frac{1}{5}$  von dem bei *J. sabina* gefundenen, woraus sich ergibt, dafs das an Öl niemals als Ersatz für das andere gelten kann. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 827—29. 16/12. [12/12.\*] 1905. London.)  
LEIMBACH.

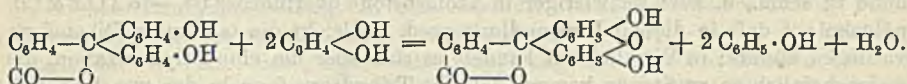
C. Harries, *Zur Kenntnis der Kautschukarten. Über die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha.* Nachdem es dem Vf. gelungen ist, mittels der Ozonmethode die Konstitution des Parakautschuks aufzuklären (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1195; C. 1905. I. 1244), hat er auch die *Guttapercha* nach demselben Verfahren untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dafs der Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, das *1,5-Dimethylcyklooktadien-(1,5)*, zurückgeführt werden können. Der Guttaperchakohlenwasserstoff liefert, wie der Parakautschuk, bei der Behandlung mit Ozon quantitativ ein *Diozonid*  $C_{10}H_{16}O_8$ , das die gleiche Molekulargröfse besitzt u. mit Wasserdampf die gleichen Spaltungsprodd. gibt wie das Diozonid aus Parakautschuk, nämlich Lävulinaldehyd bezw. -säure u. Lävulinaldehyddiperoxyd. Bei der quantitativen Best. der Spaltungsprodd. ergab sich das überraschende Resultat, dafs das Ozonid aus Guttapercha nicht dieselben Mengen Lävulinaldehyd u. Lävulinsäure liefert, wie dasjenige aus Kautschuk, dafs vielmehr das konstante Mengenverhältnis von Aldehyd u. Säure gerade umgekehrt ist. Während beim Kautschuk 5 g Ozonid 2,3 g Aldehyd u. 1—1,5 g S. geben, erhält man aus dem Ozonid der Guttapercha 2,9 g Säure u. 1,3 g Aldehyd. Daraus geht hervor, dafs die Ozonide  $C_{10}H_{16}O_8$  aus Kautschuk u. Guttapercha verschieden sind. Der Vf. nimmt an, dafs sie stereoisomer sind. Während beim Diozonid aus Kautschuk die Spaltung im Sinne des Schema I (die punktierte Linie bezeichnet die Spaltungsstelle) verläuft, scheint sie beim Ozonid hauptsächlich nach II. zu erfolgen. Da Lävulinaldehyddiperoxyd sich beim Behandeln mit Wasserdampf grösstenteils in Lävulinaldehyd umwandelt, erhält man bei I. vorwiegend Aldehyd. Bei der angenommenen Konstitution der Diozonide sind Stereoisomere möglich, da die Ozonid- u. Methylgruppen cis oder trans zur Ringebene stehen können, bei dem durchaus symmetrischen 1,5-Dimethylcyklooktadien selbst sind dagegen keine stereoisomeren Formen vorauszusehen. Die Veranlassung zur B. stereoisomerer Diozonide mufs deshalb schon durch die Ausgangsmaterialien — die beiden KW-stoffe Parakautschuk u. Guttapercha — vor der Behandlung mit Ozon gegeben sein, d. h. diese beiden Substanzen müssen sich nicht nur, wie Vf. anfangs annahm, durch eine verschieden hohe Polymerisationsstufe der Dimethylcyklooktadienmoleküle, sondern durch eine andere Art des Zusammentritts der Moleküle voneinander unterscheiden. Die B. hochmolekularer Verb. aus den Cyklooktadienen könnte durch die Annahme einer gegenseitigen Sättigung der Partialvalenzen (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 306. 92; C. 99. II. 38) erklärt werden. Sollten sich, wie es wahrscheinlich ist, die verschiedenen Dimethylcyklooktadienmoleküle, damit alle Partialvalenzen abgesättigt sind, zu einem grossen Ringe zusammenschliessen, so sind, bei gleicher Molekulargröfse, zahlreiche Stereoisomere



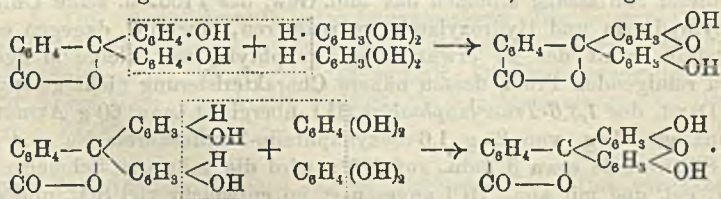
delt, erhält man bei I. vorwiegend Aldehyd. Bei der angenommenen Konstitution der Diozonide sind Stereoisomere möglich, da die Ozonid- u. Methylgruppen cis oder trans zur Ringebene stehen können, bei dem durchaus symmetrischen 1,5-Dimethylcyklooktadien selbst sind dagegen keine stereoisomeren Formen vorauszusehen. Die Veranlassung zur B. stereoisomerer Diozonide mufs deshalb schon durch die Ausgangsmaterialien — die beiden KW-stoffe Parakautschuk u. Guttapercha — vor der Behandlung mit Ozon gegeben sein, d. h. diese beiden Substanzen müssen sich nicht nur, wie Vf. anfangs annahm, durch eine verschieden hohe Polymerisationsstufe der Dimethylcyklooktadienmoleküle, sondern durch eine andere Art des Zusammentritts der Moleküle voneinander unterscheiden. Die B. hochmolekularer Verb. aus den Cyklooktadienen könnte durch die Annahme einer gegenseitigen Sättigung der Partialvalenzen (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 306. 92; C. 99. II. 38) erklärt werden. Sollten sich, wie es wahrscheinlich ist, die verschiedenen Dimethylcyklooktadienmoleküle, damit alle Partialvalenzen abgesättigt sind, zu einem grossen Ringe zusammenschliessen, so sind, bei gleicher Molekulargröfse, zahlreiche Stereoisomere

möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3985—89. 9/12. 1905. Chem. Inst. der Univ. Kiel.)  
ALEXANDER.

Richard Meyer und Hermann Pfotenbauer, *Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe*. Erhitzt man *Phenolphthalein* längere Zeit mit *Resorcin* auf 180—200°, so spaltet sich *Phenol* ab, und es entsteht *Fluorescein*, das als *Eosinacetat*,  $C_{20}H_8O_5Br_4(COCH_3)_2$  (Kristalle aus Bzl. + Chlf., die sich bei 180° rosa, später dunkler färben und bei 290° unter Zers. schm.) charakterisiert wurde. — Wird *Brenzkatechinphthalein*, mit dessen eingehender Unters. Vf. noch beschäftigt sind, in gleicher Weise mit *Resorcin* auf 210—220° erhitzt, so zeigt die alkal. Lsg. einer Probe der Schmelze bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stde. neben der blauen Brenzkatechinphthaleinfarbe eine grüne Fluoreszenz, u. nach einigen Stunden sind unter Abspaltung von *Brenzkatechin* reichliche Mengen *Fluorescein* entstanden. — Beim *Hydrochinonphthalein* trat dagegen bei 12-stdg. Erhitzen mit *Resorcin* auf 200—220° keine Umsetzung ein; ebenso blieb *Fluorescein* bei 12-stdg. Kochen mit *Phenol* unverändert. — Diese Erscheinungen, denen die frühere Beobachtung, daß *Gallein* beim Erhitzen mit *Phtalsäureanhydrid* eine dem *Fluorescein* ähnliche Substanz liefert (MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1561; C. 1903. II. 118), anzureihen ist, beruhen auf Verdrängung des *Phenol*- und *Brenzkatechinrestes* durch den *Resorcinrest* unter gleichzeitiger Abspaltung von W. und Schließung des *Pyronringes*; z. B.:



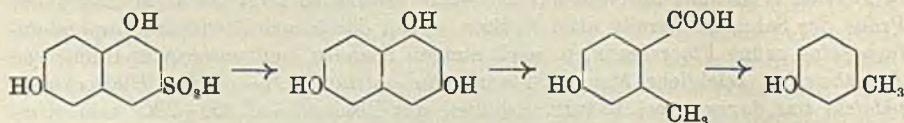
Das *Hydrochinonphthalein*, das bereits einen *Pyronring* enthält, zeigt wahrscheinlich infolge der hierdurch gewonnenen größeren Stabilität, die Umsetzung nicht, die andererseits beim *Brenzkatechinphthalein* bis zur Vollständigkeit durchgeführt werden konnte. Da ferner bereits fertiges *Fluorescein* auch mit stark überschüssigem *Phenol* keine Spur *Phenolphthalein* liefert, handelt es sich bei den in Rede stehenden Verdrängungen weder um Prozesse, die zu einem Gleichgewicht führen, noch um umkehrbare Rkk. — Vielleicht sind die festgestellten Tatsachen so zu deuten, daß nicht die aromatischen Reste als solche verdrängt werden, sondern Rkk., wie sie die folgenden beiden Schemata andeuten, vor sich gehen:



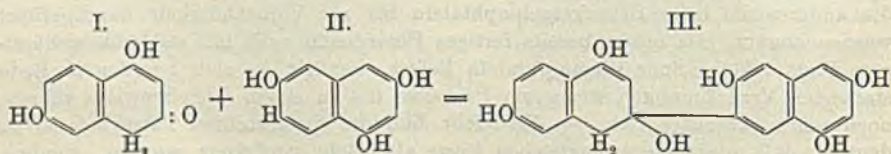
Eine Möglichkeit, zwischen diesen beiden zu entscheiden, mußte gegeben sein, wenn man *Phenol*- oder *Brenzkatechinphthalein* statt mit *Resorcin* mit *2,4-Dibromresorcin* verschmolz; bei glattem Verlauf der Rk. sollte nach Schema I. *Eosin*, nach Schema II. dagegen wiederum *Fluorescein* entstehen. Bei einem orientierenden Versuch liefs sich *Eosin* nachweisen, doch steht noch nicht fest, ob nicht gleichzeitig auch *Fluorescein* entstanden war.

Die skizzierten Rkk. scheinen weiterer Ausdehnung fähig zu sein; so bildeten sich beim Verschmelzen von *Pararosanilin*, *Aurin* und *Michlerschem Keton* mit *Resorcin* und alkylierten *m-Aminophenolen* andere, meist fluoreszierende Stoffe, u. beim *Pararosanilin* konnte Abspaltung von *Anilin* nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3958—63. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.)  
STELZNER.

Richard Meyer und Ernst Hartmann, *Über 1,3,6-Trioxynaphtalin*. Die Alkalischemelze verläuft bei m-substituierten Naphtalinderivaten nicht immer normal, vielmehr scheint es, als ob Polyoxynaphtaline, deren einer Benzolkern Hydroxyle in der Resorcinstellung enthält, besonders dazu neigen, unter Aufspaltung dieses Kerns in Benzolverbb. überzugehen. So ist von KALLE & Co. (DRP. 112 176; C. 1900. II. 700) festgestellt worden, dafs beim Verschmelzen der 1,6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure mit Alkalien in offenen Gefäfsen bei höchstens 270° zwar 1,3,6-Trioxynaphtalin entsteht, dafs dieses aber bei weiterem Schmelzen glatt in m-Kresol umgewandelt wird:



Das 1,3,6-Trioxynaphtalin (bezüglich des Konstitutionsbeweises vergl. das Original) zeigt, wie bereits bekannt ist, die Eigentümlichkeit, in zwei verschiedenen Formen zu existieren: Das direkt erhaltene Prod. ist schon in k. W. ll., schm. bei 95° und kuppelt glatt mit Diazoverbb.; durch Umlösen aus h. W. geht es in eine Substanz von gleicher Zus. über, die in W. viel schwerer l. ist, bei 304° verkohlt, ohne zu schm., u. auch schwieriger in Azofarbstoffe überföhrbar ist. — KALLE & Co. nahmen an, dafs in diesem Umwandlungsprod. vielleicht die tautomere Diketoform vorliegen könnte; in Wirklichkeit handelt es sich aber um eine Polymerisation, die wahrscheinlich so zu Stande kommt, dafs die Trihydroxylform in der wss. Lsg. sich partiell ketisiert, und dann eine Art Aldolkondensation zu einem Hexaoxydihydrodinaphtyl vor sich geht:



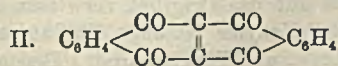
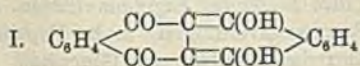
Mit dieser Auffassung stimmen das Mol.-Gew. des Prod. u. seine Unfähigkeit, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu reagieren, überein, dagegen ergab die Zinkstaubdest., statt des zu erwartenden Dinaphtyls, nur kleine Mengen eines schwer zu reinigenden Prod., dessen nähere Charakterisierung nicht gelang.

Zur Darst. des 1,3,6-Trioxynaphtalins (II.) übergießt man 60 g Ätznatron mit einer konz. wss. Lsg. von 25 g 1,6-dioxynaphtalin-3-sulfosaurem Na und erwärmt in einer Silberschale etwa 3 Stdn. auf 250°; wird die schwarze Schmelze dann in wenig W. gel. und mit konz. HCl angesäuert, so entweicht viel SO<sub>2</sub>, und es fallen teerige Verunreinigungen aus, von welchen rasch abfiltriert wird. Das Filtrat setzt dann gelbe Nadeln eines Chlorhydrats ab, in welchen sehr wahrscheinlich ein von der Ketoform I. derivierendes Oxoniumsalz vorliegt, das aber wegen seiner leichten Zers. nicht zur Analyse zu bringen war. Rotgelbe Nädelchen aus konz. HCl; F. ca. 190° unter Zers.; zerfällt aber auch beim Trocknen bei 100°, sowie in Berührung mit W.; l. in A., Aceton, Essigester; unl. in Bzl. — Ähnlich wie mit HCl verbindet sich das Trioxynaphtalin auch mit W., und zwar zu einem farblosen Oxoniumhydrat, das bei niederer Temperatur nur langsam W. abgibt, bei höherer Temperatur aber ebensowenig zu konstantem Gewicht zu bringen ist, weil hierbei gleichzeitige Verflüchtigung von organischem Material eintritt. — Das Unkristallisieren des Trioxynaphtalins aus W. muß, damit Polymerisation vermieden wird, möglichst rasch geschehen; die Ausbeute ist hierbei nur gering, da viel in den

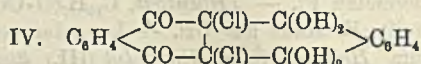
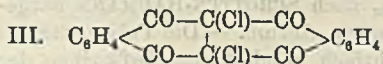
Mutterlaugen zurückbleibt; letztere können auf das dimolekulare Prod. verarbeitet werden. — Doppeltbrechende, würfelartige Kristalle; F. 95°; ll. in W., A., Ä., Aceton; swl. in Bzl., Lg., Chlf.; die anfangs farblose Lsg. in NaOH färbt sich von der Oberfläche aus bald rot und fluoresziert dann, besonders nach Zusatz von A., blau; FeCl<sub>3</sub> fällt auch aus sehr verd. wss. oder alkoh. Lsgg. einen gelbbraunen, bei Ggw. von Mineralsäuren mehr olivfarbenen Nd. — *Triacetat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(O·COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, durch mehrstündiges Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat gewonnen; Nadeln aus A. + W.; F. 112—113°; unl. in k. NaOH; sd. Alkali zers. unter B. einer blau fluoreszierenden Fl. — *Tribenzoat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; Kristalle aus Bzl. + Lg. oder verdunstendem Aceton. — Die Polymerisation zum *Hexaoxydihydrodinaphtyl* (III.) durch mehrfach wiederholtes Aufkochen der wss. Lsg., bezw. der oben erwähnten Mutterlaugen wird durch Ggw. von Tierkohle, die aber große Mengen der neuen Verb. zurückhält, beschleunigt. Blättchen aus W.; zers. sich bei etwa 304° unter Verkohlung; ll. in A., Ä., Aceton; zwl. in W.; unl. in Bzl., Lg., Chlf.; Lsg. in NaOH gelb, nach mehrtägigem Stehen rot ohne Fluoreszenz; FeCl<sub>3</sub> fällt aus wss., alkoh., sauren und neutralen, selbst stark verd. Lsgg. einen rotbraunen Nd.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olivgrün, beim Erwärmen violett. — *Hexaacetat*, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>(O·COCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Blättchen aus A. + W.; F. 200°; unl. in NaOH. — *Hexabenzoat*, C<sub>62</sub>H<sub>40</sub>O<sub>12</sub>. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 244°. — *Benzolazo-1,3,6-trioxynaphthalin*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·N:N·C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>, wird am besten durch Einfließenlassen einer wss. Trioxynaphthalinlsg. in eine salzsaure Benzoldiazoniumchloridlsg. bei 0° dargestellt; rote, undeutliche, mkr. Kristalle aus A. + W.; l. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; unl. in PAe., Bzn., Lg. — Die Kuppelung der monomolekularen Verb. in alkal. Fl., sowie des dimolekularen Prod. in saurer oder alkal. Fl. gab Azofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften, jedoch anscheinend in weniger reiner Form. — Bei der Zinkstaubdest. von III. entstand eine kristallinische M., die etwas *Naphthalin* enthielt, das bei 100° wegsublimierte. Der Rückstand war in organischen Solvenzien mit intensiv blauer Fluoreszenz sl.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotviolett; gab ein aus A. in gelben, undeutlich kristallinischen Warzen ausfallendes, zwischen 130 bis 150° schm. Pikrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3945—56. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) STELZNER.

Robert Howson Pickard u. Allen Neville, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren*. I. Teil. *d-Δ<sup>2</sup> (oder β)-Dihydro-1-naphtoesäure*. Die genannte S. läßt sich aus dem l-Menthylaminsalz gewinnen, das in Essigester weniger l. ist als das entsprechende Salz der l-S. [M]<sub>D</sub> = +370,4° in Chlf. Die Umlagerung der Δ<sup>2</sup> (oder β)-S. in die Δ<sup>1</sup>-S. bei Ggw. von NaOH verläuft als monomolekularer Rk. (Proceedings Chem. Soc. 21. 257. 24/11. 1905.) POSNER.

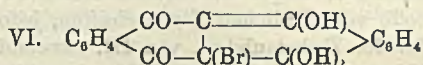
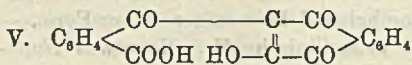
Hugo Voswinkel, *Studien in der Naphtacenreihe*. Das von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1283; C. 98. II. 188) als Naphtacenderivat erkannte *Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalid; Indenigo)* (I.) läßt sich, wie schon bekannt ist, leicht zum *Naphtacendichinon* (II.) oxydieren. Letztere Verb. bietet ein gewisses Interesse dar infolge der Kombination der centralen Doppelbindung mit 4 Ketogruppen; wie zu erwarten war, ist sie recht reaktionsfähig und liefert mit Halogenen und Hypohalogeniten additionelle Prodd., welche schon von verd. NaOH unter Aufspaltung des Ringes verändert werden. — Übergießt man fein gepulvertes Naphtacendichinon mit der 20-fachen Menge einer gesättigten Lsg. von Chlor in Eg., so verwandelt es sich innerhalb 1 Stde. in ein weißes, grobkörniges



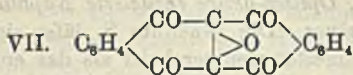
Kristallpulver, das aus viel Eg., besser aus Nitrobenzol, umkristallisiert wird. So erhält man das *Naphtacendichinondichlorid* (III.) in wasserhellen, rhombenähnlichen Kristallen vom F. 175° (nach vorausgehender Sinterung), die von Reduktionsmitteln in Dioxynaphtacenchinon übergeführt werden, gegen HCl-entziehende Mittel aber beständig sind. Bei gelindem Erwärmen mit verd. NaOH scheint zunächst ein Kethohydrat IV. zu entstehen, aus welchem durch Entziehung von 2 Mol. ClOH das Dioxynaphtacenchinon hervorgeht, und bei weiterer Einw. des Alkalis sich eine S. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, vermutlich das *2-Oxy-3-o-carboxybenzoyl-1,4-naphtochinon* (V.), bildet.



Hellgelbe, durchscheinende, flache Prismen aus stark verd. A. + etwas HCl; zll., aufer in k. W.; sublimiert bei 110°; gibt ein Hydrazon; besitzt schwach beizenfärbende Eigenschaften. — Ag-Salz, C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Zinnoberrote, büschelförmig gruppierte Nadeln; wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 160° und zers. sich bei 183°; ll. in W., A.; wird nach mehrstünd. Stehen unter der Mutterlauge unl. in Methylalkohol. — Löst man auf das Naphtacendichinon 8–10 Tage eine Auflösung von Brom in Eg. einwirken, so resultiert das *Trioxynaphtacenchinonbromid* (VI.), das durch Verlust von BrOH (z. B. beim Kochen mit Na-Acetat in Eg.) leicht in Dioxynaphtacenchinon übergeht und wohl durch Abspaltung von 1 Mol. BrOH aus einem analog V. konstituierten Dibromid hervorgegangen ist. Prismen aus W. + Eg.; F. 198°; l. in A., Bzl., unl. in W. — Die Einw. von NaOH auf das Bromid VI. liefert eine *Säure* C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, die der Verb. V. sehr ähnlich



ist, aber erst bei 199° schm. — Eine etwa 2–5%ig. Chlorkalklg. wandelt das Naphtacendichinon innerhalb einiger Tage in *Naphtacendichinonoxyd* (VII.) um. Durchscheinende, orange Nadelchen aus Bzl., die unscharf gegen 240° schm., bei der Reduktion (z. B. mit Sulfitlauge) glatt Dioxynaphtacenchinon und bei der Einw. von NaOH die eben erwähnte, bei 199° schm. S. liefern. — Bei einigen der beschriebenen Rkk. trat eine *schwarze Modifikation des Dioxynaphtacenchinons* auf, die man aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat in schwarzen, grünmetallisch glänzenden Nadeln erhalten



kann. Da diese Substanz sich beim Schmelzen, bei allen chemischen Umsetzungen u. auch spektralanalytisch wie die gewöhnliche rote Modifikation verhält, in welche sie übrigens leicht, beispielsweise durch Umlösen aus Pyridin oder Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, überzuführen ist, so vermutet Vf., daß sich die beiden Formen des Dioxynaphtacenchinons vielleicht lediglich durch eine verschiedene Lage von Doppelbindungen unterscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 4015–21. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Friedr. Obermayer u. Ernst P. Pick, *Die Veränderungen des Brechungsvermögens von Glucosiden und Eiweißkörpern durch Fermente, Säuren und Bakterien*. Die leicht ausführbare Best. des Brechungsvermögens (NERNST) ist bisher kaum zu einer Verfolgung fermentativer Prozesse verwandt. Mit dem Refraktometer von PULFRICH haben die Vff. eine große Reihe von Verss. angestellt, bezüglich deren Details auf das Original verwiesen sei, und die folgendes Ergebnis hatten. Ein Teil der Enzyme ist ohne Einfluß auf das Brechungsvermögen, z. B. Pepsin bei der Einw. auf Eiweißkörper, Diastase auf Dextrin, Emulsin auf Glucoside. Ein

Teil der Enzyme läßt das Brechungsvermögen steigen, wie Trypsin in seiner Wrkg. auf Eiweißkörper; ebenso wirken Mineralsäuren. Der dritte Teil von Fermenten vermindert das Brechungsvermögen, z. B. die bakteriellen Zerss. der Eiweißkörper. Demnach ist bei peptischer Verdauung der Brechungsexponent des ungespaltenen Eiweißkörpers gleich dem der Summe der Spaltungsprodd., bei tryptischer ist der Brechungsexponent des intakten Eiweißes kleiner als der von der Summe der Spaltprodd.

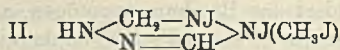
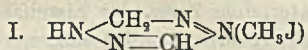
Die Brechungsexponenten erhöhende Wrkg. des Trypsins ist auch bei der Einw. auf Albumosen, Peptone und Peptide zu konstatieren, sowohl bei reinen Verb., wie Fraktionen, die diese Substanzen enthalten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 331—80. November 1905. Wien. Patholog.-chem. Lab. der k. k. Krankenanstalt Rudolfstiftung u. serotherapeut. Inst.) NEUBERG.

L. Rosenthaler, *Zwei Streitfragen aus der Geschichte der Saponine*. Vf. hat sich mit der Frage nach dem Entdecker des Saponins und dem Ursprung dieses Namens beschäftigt und dabei folgendes festgestellt. Als Entdecker der Saponine ist BUSSY anzusehen, der als der Erste ein reines Saponin dargestellt hat; als unmittelbare Vorgänger BUSSYS werden BUCHOLZ, TROMSDORFF und BLEY immer einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Saponine beanspruchen dürfen. Das Resultat der Nachforschungen über den Ursprung des Namens „Saponin“ ist ein negatives geblieben; vermutlich hat GMELIN selbst den Namen „Saponin“ geschaffen. Weniger wahrscheinlich sind 2 andere Möglichkeiten, nämlich 1. daß der Aufsatz von BUCHOLZ noch in einer zweiten Fassung existiert, in der das Wort Saponin vorkommt, oder 2. daß das „principe savonneux“ der BRACONNOTSchen Abhandlung von 1817 von irgend jemand in einem Referat mit Saponin übersetzt worden ist. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 178—83. [20/6. 1905.] Straßburg.) DÜSTERBEHN.

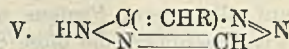
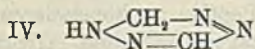
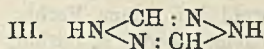
Piettre u. Vila, *Kristallisiertes Hämatin*. 1. Darst. Kristallisiertes Oxyhämoglobin vom Pferd (mit 0,308% Fe) wird mit 99% Methylalkohol, der 3% Ameisensäure enthält, auf dem Wasserbade erschöpft, wobei das Globin nicht angegriffen wird. Aus dem methylalkoh. Extrakt kristallisiert nach Abdest. der größten Menge des Methylalkohols das Hämatin aus. — 2. Zus. 64,3, 64,0% C, 5,2, 5,3, 5,15% H, 9,7—9,9% N, 9,15—9,3% Fe, in naher Übereinstimmung mit der Zus. des amorphen Hämatins von HOPPE-SEYLER, von CAZENEUVE und BRETAU und des Hämins von NENCKI. — 3. Bilden schwarze, dem klinorhombischen System angehörige, stahlgänzende Nadeln, welche die Polarisationsenebene drehen. Spektrum in saurer Lsg. mit vier Absorptionsbändern:  $\lambda = 630$ ,  $\lambda = 575$ ,  $\lambda = 534$ ,  $\lambda = 494$ ; in alkal. Lsg. außer dem Absorptionsband  $\lambda = 606$ , noch  $\lambda = 534$ ,  $\lambda = 494$ . — 4. Sowohl aus dem kristallisierten Acethämin von NENCKI u. ZALESKI, wie aus dem kristallisierten Hämatin der Vf. ist durch vorsichtige Verseifung eine Fe- u. N-freie Substanz (Ausbeute 35%) isolierbar. Zus. derselben: 77,0, 77,6% C; 10,83, 10,42% H, merkliche Mengen von S. bzw. 76,6% C, 10,67% H. — Hämatin und seine Derivate enthalten also relativ große Mengen Substanzen von der Klasse der höheren Fettsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1041—44. [12/12.\* 1905.]) RONA.

Siegfried Ruhemann u. Richard William Merriman, *Tetrazolin. III. Teil*. Im früheren Verlauf der Unters. (J. Chem. Soc. London 81. 261; C. 1902. I. 668. 817) hat sich gezeigt, daß die farblose Verb.  $C_3H_7N_4J$  aus Tetrazolin und  $CH_3J$  mit Jod ein blaues Additionsprod. liefert, das identisch mit der aus Tetrazolin und  $CH_3J$  neben der Verb.  $C_3H_7N_4J$  gebildeten Substanz ist. Es stellt daher eine Verb.  $C_3H_7N_4J_2$ , nicht, wie früher angenommen wurde,  $C_3H_5N_4J_2$  dar. Die Ähnlichkeit dieser Verb. mit dem Perjodid des Diazobenzolchlorids führte die Vf. zu der An-

sieht, daß die Verb.  $C_3H_7N_4J$  die Konstitution I. und demnach die Verb.  $C_3H_7N_4J_2$  die Konstitution II. besitzt. Daraus würde folgen, daß die Einw. von  $CH_3J$  auf



Tetrazolin (III.) eine Isomerisation zur Formel IV. bewirkt. Eine solche Umlagerung findet statt, wie gezeigt worden ist, bei der Einw. von Aldehyden auf Tetrazolin bei Ggw. von Piperidin, bei der Verbb. von der allgemeinen Formel V. entstehen.



Die Vf. haben auf diese Weise eine ganze Reihe von Kondensationsprodd. dargestellt und gefunden, daß die Lsgg. derselben, obwohl sie durch  $HCl$  teilweise hydrolysiert werden, normale Chloroplatinate liefern. Beim Kochen mit verd. S. tritt vollständige Hydrolyse zu Tetrazolin u. Aldehyd ein. Nach Ansicht der Vf. existiert das Chlorhydrat dieser Base in zwei tautomeren Formen, entsprechend den Formeln III. und IV., die ineinander übergehen. Als Erkennungsmittel dient Platinchlorid, das mit der einen Modifikation die kanariengelbe *Additionsverb.*  $(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$ , mit der anderen das orangefarbige, normale *Chloroplatinat*,  $(C_2H_4N_4)_2H_2PtCl_6$ , liefert. (Proceedings Chem. Soc. 21. 258—59. 24/11. 1905.) POSNER.

**F. Carlo Palazzo und P. Onorato, Über das Dimethyldiacetylpyron und über die Konstitution der synthetischen  $\gamma$ -Pyronverbindungen.** (Gaz. chim. ital. 35. II. 476—99. — C. 1905. I. 1259.) ROTH-Breslau.

**F. Carlo Palazzo, Über die Einwirkung von Brom auf den Dimethylpyron-dicarbonsäureester.** (Gaz. chim. ital. 35. II. 465—76. — C. 1905. I. 1258.) ROTH-Breslau.

**W. A. Puckner, Die Betrachtung der Alkaloide in pharmazeutischen Schulen.** Vf. hält es für wünschenswert, daß der Lehrer auf die Einteilung der Alkaloide in Amide und Amine verzichtet, daß er die Ähnlichkeit in den Eigenschaften des Ammoniaks und der Alkaloide deutlicher hervorhebt und die Behauptung, daß die Alkaloide mit den SS. sich ohne Wasseraustritt vereinigen, fallen läßt, und daß er bei Besprechung der Fällungsmittel für Alkaloide die nahen chem. Beziehungen zu den Alkalimetallen mehr in den Vordergrund bringt, dies letztere z. B. auch bei Behandlung der Perjodide von Alkaloiden, wie Morphiumperrjodid  $(C_{17}H_{20} \cdot NO_3J, J_3 C_{17}H_{20}NO_3J_4)$ , was chemisch dem  $KJ_3$ , Kaliumperjodid, durchaus entspricht, mit dessen Lsg., dem WAGNERschen Reagens, man es auch aus Morphiumlsgg. fällt, nur mit einem verhältnismäßig etwas höheren Jodgehalt im basischen Teil. (Vortrag vor d. Versammlung d. Amerik. Pharmazeut. Gesellsch. Kansas City. Dez. 1905. [Sept. 1904.\*] Chicago. Sep. v. Vf.) LEIMBACH.

**Charles Moureu u. Amand Valeur, Über das Spartein. III.** Im Anschluß an die Unterss. von WILLSTÄTTER u. MARX (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 235; C. 1904. II. 454) berichten Vf. kurz über einige Oxydationsverss. und über die Ergebnisse neuerer Bestst. von physikalischen Konstanten.  $D^{19}_d$  1,0232,  $n_D^{19} = 1,5289$ ,  $n_A^{19} = 1,5257$ ,  $n_B^{19} = 1,5368$ ,  $n_\gamma^{19} = 1,5433$ . Das  $[\alpha]_D$  scheint in alkoh. Lsg. mit der Stärke des A. beträchtlich, mit der Konzentration der Lsg. dagegen kaum zu schwanken;  $[\alpha]_D^{15-21}$  in 4—15%ig. absol.-alkoh. Lsg. = ca.  $-16^\circ 4'$ , in A. von 95% war das  $[\alpha]_D$  um etwa  $1^\circ$  höher. Das Spartein kann leicht überhitzt werden;  $Kp_{17}$  177° (korr.). Eine scharfe Titration des Sparteins ist nicht möglich, doch genügt das Resultat zum sicheren Nachweis von 2 basischen Gruppen im Mol. —



Das *Dioxysparteïn* von AHRENS,  $C_{15}H_{28}O_2N_2$ , reagiert weder mit Benzoylchlorid, SCHIFF'schem Reagens, FEHLING'scher Lsg., ammoniakalischer Silberlsg., noch bildet es ein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon. Das durch Oxydation des Sparteïns mittels Chromsäure in geringer Menge erhaltene *Prod.*  $C_{15}H_{24}ON_2$ , F. 81—85°, ist anscheinend identisch mit der von WILLSTÄTTER u. MARX gewonnenen Verb. vom F. 87,5°, dem *Oxysparteïn* AHRENS. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1234—37. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Sparteïn. Einwirkung von Jodmethyl.  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Jodmethylat. IV.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1905. II. 262.) Nachzutragen ist folgendes. Durch 5-stdg. Erhitzen des  $\alpha$ -Sparteïnjodmethylats mit einem großen Überschuss von Jodmethyl im Rohr auf 180—190° bildete sich anscheinend ein *Sparteïndijodmethylat*, welches sich aus absol. A. in Form eines gelblichen Öles abschied, das im Vakuum über  $H_2SO_4$  allmählich zu einer stark hygroskopischen, schwach gelblichen, porösen M.,  $C_{15}H_{26}N_2(CH_3J)_2 + C_2H_5OH$ ,  $[\alpha]_D^{17} = -6^\circ 18'$  (1,4323 g gel. in 15 ccm W.), erstarrte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1237—43. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über das Sparteïn. Jodhydrat und Jodhydrate des  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Jodmethylats. V.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1905. II. 337.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Einw. von HJ auf Sparteïn entsteht nur ein einziges *Sparteïnjodhydrat*,  $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$ , Prismen aus W., F. 234—235° (korr.) unter geringer Zers.,  $[\alpha]_D^{15} = -11^\circ 06'$ , bezw.  $-11^\circ 22'$  (2,034, bezw. 1,597 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist),  $[\alpha]_D^{18} = -14^\circ 11'$  (0,5315 g gel. in 25 ccm W.), wl. in k. W., ll. in h. W., A., Holzgeist und Chlf. — Durch 6-stdg. Erhitzen von Sparteïnmonojodhydrat mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl in Ggw. von absol. Holzgeist im Rohr auf 100—105° entsteht neben Methyläther das *Sparteïndijodhydrat*,  $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$ , weisse Kristalle,  $[\alpha]_D^{15} = -16^\circ 58'$  (1,457 g gel. in 25 ccm W.), wird durch  $K_2CO_3$  zum Monojodhydrat, durch NaOH zur freien Base zers. Der gleiche Reaktionsverlauf tritt ein, wenn das Gemisch von Sparteïnjodhydrat, Jodmethyl u. Holzgeist, anstatt im Rohr erhitzt, am Rückfluskkühler gekocht wird. — In Chlf.-Lsg. wird das Sparteïnjodhydrat durch Jodmethyl bei 100° nicht angegriffen, bei 145° bilden sich teerige Prodd. — Durch 6-stdg. Erhitzen von Sparteïnjodhydrat mit einem großen Überschuss von Jodmethyl im Rohr auf 135—140° erhält man ein Gemisch der Jodhydrate der beiden stereoisomeren Sparteïnjodmethylate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1244—52. 5/12. 1905.)

DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Sparteïn. Einwirkung der Hitze auf die Jodhydrate des  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Jodmethylats. VI.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1252—55. 5/12. 1905. — C. 1905. II. 337.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Sparteïn. Einwirkung von Jodäthyl.  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Jodäthylate. VII.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 495.) Nachzutragen ist folgendes:  $\alpha$ -Sparteïnjodäthylat,  $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J$ , mkr. Tetraeder aus W., zers. sich bei 230° unter lebhaftem Aufschäumen,  $[\alpha]_D^{15} = -24^\circ 37'$  (0,9745 g gel. in 25 ccm W.),  $= -25^\circ 42'$  (0,6309 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist), wl. in k. W., ll. in sd. W. und Holzgeist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1255—61. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

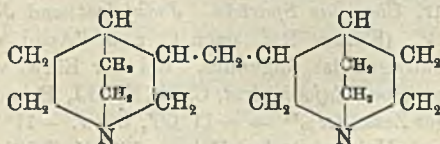
Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Sparteïn. Jodhydrate der Jodäthylate. VIII.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 495.) Nachzutragen ist folgendes: *Jodhydrat des  $\alpha$ -Sparteïnjodäthylats*,  $C_{15}H_{26}N_2 \cdot$

$C_2H_5J \cdot HJ$ , weiße Kristalle aus Aceton + Holzgeist,  $[\alpha]_D^{16} = -16^\circ 90'$  (0,6803 g gel. in 15 ccm W.),  $[\alpha]_D^{17} = -16^\circ 88'$  (1,4311 g gel. in 25 ccm Holzgeist), ll. in W., l. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1261—63. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein. Einwirkung von Jodäthyl auf das  $\alpha$ -Jodmethylat und von Jodmethyl auf das  $\alpha$ -Jodäthylat. IX.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1264—66. 5/12. 1905. — C. 1905. II. 636.) DÜSTERB.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein. Hydrate des Methyl-, Dimethyl- und Trimethylsparteiniums. X.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 772.) Nachzutragen ist folgendes:  $n_D^{19}$  des aus einem Gemisch von Isomeren bestehenden *Methylsparteins* = 1,5242—1,5281. — *Dimethylspartein*,  $Kp_{13,6}$  des Isomerengemisches 182—193°. (Bull. Soc. Chim. Paris 33. 1266—74. 5/12. 1905; J. Pharm. Chim. [6] 22. 529—31. 16/12. 1905.) DÜSTERB.

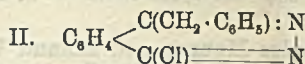
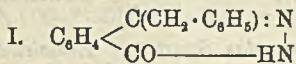
Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über die Konstitution des Sparteins. XI.*



(Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 636 u. 772.) Nachzutragen ist folgendes: Aufser der (l. c.) angeführten Konstitutionsformel kommt nach Ansicht der Vf. auch die nebenstehende in Betracht. Zweifelhaft

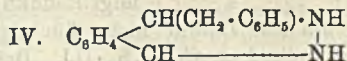
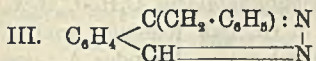
ist nur noch die Anzahl der Glieder und die Natur der Kohlenstoffgruppen eines jeden der beiden Doppelringe u. der Platz der selbstverständlich symm. gelegenen beiden Glieder, welche die beiden Hälften des Mol. miteinander verbinden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1274—85. 5/12. 1905; J. Pharm. Chim. [6] 22. 531—40. 16/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Albert Lieck, *Über einige Phthalazine.* — I. 1-Benzylphthalazin. Als Ausgangsmaterial diente das 1-Benzylphthalazon (I), das nach GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 712) mit  $POCl_3$  in 1-Benzyl-4-chlorphthalazin (II) vom F.  $152^\circ$  übergeführt wurde. Erwärmt man letzteres mit der 10-fachen Menge HJ, so scheidet die gelbe Lsg. beim Abkühlen rotgelbe Kristalle eines Jodhydrats aus, das mit alkoh.  $NH_3$  1-Benzyl-4-jodphthalazin,  $C_{15}H_{11}N_2J$ , liefert. Nadeln aus A., die sich bei  $100^\circ$  gelblich, später rotbraun färben und bei  $146^\circ$  unter völliger Zers. schm. — Kocht man die Chlorverb. dagegen 4—5 Stdn. mit HJ + rotem Phosphor, so geht die Rk. bis zum 1-Benzylphthalazin (III) weiter. Rechteckige Tafeln aus



Ä.; F.  $81-82^\circ$ ; unter 14 mm Druck unzers. destillierbar; sl. — Jodhydrat,  $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HJ$ . Rhombische Blättchen; zers. sich bei  $110^\circ$ ; ll. in w. A., Eg., unl. in Bzl. — Pikrat,  $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadelchen aus A.; F.  $146^\circ$ . — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_6$ . Gelbbraune Kristallm. — Beim Erwärmen von II. mit Anilin entsteht 1-Benzyl-4-anilinophthalazin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; sechsseitige Würfel aus A.; F.  $180^\circ$ . — Von alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. wird das Benzylderivat zum 1-Benzoylphthalazin,  $C_6H_5N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , oxydiert. Nadeln aus Ä.; F.  $123-124^\circ$ ; in den meisten Solvenzien sl. — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$ . Gelbe Kristalle; F.  $258^\circ$  unter Zers. — Durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und n. NaOH in

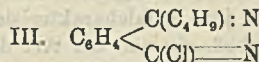
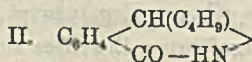
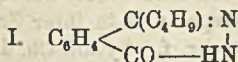
80%ig. A. auf 150° liefs sich das Oxim  $C_8H_5N_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$  gewinnen. Schräg abgeschnittene, büschelförmig angeordnete Stäbchen, die bei 243—244° zu einer rotbraunen Fl. schm.; ll. in verd. NaOH u. HCl; letztere Lsg. scheidet alsbald das wl. Chlorhydrat in Nadelchen aus. — Eine wss. Benzylphtalazinjodhydratlsg. gab beim 1/2-stünd. Schütteln mit 2 1/2%ig. Na-Amalgam das sirupöse *1-Benzyltetrahydro-phtalazin* (IV.). — Chlorhydrat,  $C_{16}H_{16}N_2 \cdot HCl$ . Kristalle aus A.; zers. sich bei



190—200°; ll. in h. W., verd. HCl; reduziert, im Gegensatz zur nicht hydrierten Base, HgO und FEHLINGSche Lsg. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{16}N_2)_2PtCl_6$ . Zeigt wenig charakteristische Kristallformen; zers. sich bei 180°; wl. in W. — *Dibenzoylderivat*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_8H_7N_3(COC_6H_5)_2$ . Gelbliche Platten aus wenig A.; F. 135—136°; ll. in A., Bzl., Chlf., Eg.; unl. in Ä., Lg., Alkalien, Wasser.

II. *1-Phenylphtalazin*. *1-Phenylphtalazon* (v. ROTHENBURG, J. f. pr. Chem. [2] 51. 151) gibt bei 1-stünd. Erwärmen mit  $POCl_3$  eine gelbe Lsg.; giefst man diese in wenig h. W. ein, so löst sich aus dem Filtrat durch NaOH *1-Phenyl-4-chlorphtalazin*,  $C_{14}H_9N_2Cl$ , fallen. Blättchen aus A.; F. 160—161°; ll. in A., Eg., k. Bzl., Chlf.; wl. in Ä.; unl. in Lg., W. — Erwärmen mit HJ vom Kp. 127° führt zum *1-Phenyl-4-jodphtalazin*,  $C_{14}H_9N_2J$ . Verfilzte Nadelchen aus A.; färbt sich bei 120° gelb, später rotbraun und schm. bei 188—189° unter völliger Zers. — Durch 4—5 stünd. Erhitzen der Chlorverb. mit HJ + P entsteht dagegen *1-Phenylphtalazin*,  $C_{14}H_{10}N_2$ . Schräg abgeschnittene Säulen aus Ä.; F. 142—143°; ll. in A., Ä., Aceton. — Pt-Salz,  $(C_{14}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Wl., orangegelbe Kristalle; F. 223° unter Zers. — Pikrat,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Kristalle; F. 180°. — Jodhydrat,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HJ$ . Gelbe Nadeln und Stäbchen; zers. sich zwischen 170—180°. — Aus Anilin und der Chlorverb. entstand *1-Phenyl-4-anilinophtalazin*,  $C_6H_5 \cdot C_8H_4N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; Nadeln; F. 231°. — Die Reduktion des Phenylphtalazinjodhydrats mit Na-Amalgam lieferte *1-Phenyltetrahydro-phtalazin* als nicht erstarrendes Öl. — Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$ . Nadeln aus A.; beginnt sich bei 220° zu zers. und ist bei 250° in einen rotbraunen Schaum verwandelt; reduziert FEHLINGSche Lsg. u. HgO. — Pt-Salz,  $(C_{14}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Schräg abgeschnittene Blättchen; zers. sich bei 140°. — *Dibenzoylderivat*,  $C_6H_5 \cdot C_8H_7N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . Gelblichweiße Stäbchen aus A.; F. 158 bis 159°; ll. in A., Bzl., Eg., k. Chlf.; wl. in Ä., Lg., W., Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3918—24. 9/12. [23/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

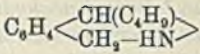
Hans Wölbling, *Über 1-Isobutylphtalazin*. Trägt man in eine Lsg. von *1-Isobutylphtalazon* (I.) (BROMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1410; C. 96. II. 168) in gekühlter, rauchender HCl langsam Zinkschnitzel ein, filtriert nach 2 Stunden und übersättigt mit Alkali, so erhält man *1-Isobutylphtalimidin* (II.), neben Ammoniak. Kristalle aus 60%ig. A.; F. 153°. — Das *1-Isobutyl-4-chlorphtalazon* (III.), das bei der Einw. von  $POCl_3$  auf I. entsteht, hat BROMBERG als Öl beschrieben, das Prod.



geht jedoch in durchsichtige, doppelbrechende Nadeln vom F. 38° über, wenn man seine äth. Lsg. langsam verdunsten läst. — F. des Pt-Salzes 216°. — Bei 1-stünd. Kochen der Chlorverb. mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. bildet sich *1-Isobutyl-4-äthoxy-phtalazin*,  $C_4H_9 \cdot C_8H_4N_2 \cdot OC_2H_5$ , als ein nach Hyazinthen duftendes, in SS. ll. Öl. — Sulfat,  $(C_{14}H_{18}ON_2)_2 \cdot H_2SO_4$ . Kristalle aus A.; F. 109°. — Das *1-Isobutyl-4-phenoxy-phtalazin*,  $C_{15}H_{18}ON_2$ , wurde durch 1-stünd. Erhitzen der Chlorverb. mit Na-Phenolat

auf 100° gewonnen. Nadeln aus Weingeist; F. 108°. — Bei gelindem Erwärmen mit der 3—4-fachen Menge HJ (D. 1,70) erstarrt das Isobutylchlorphtalazin zum Jodhydrat,  $C_{12}H_{13}N_2 \cdot J \cdot HJ$ , des *1-Isobutyl-4-jodphtalazins*. Orangegelbe, glitzernde,

IV.



doppelbrechende Nadeln aus Eg.; F. 127°; bei Vers., die freie Base abzuschneiden, trat Zers. ein. — Wird die Chlorverb. 5 Stdn. mit HJ + rotem Phosphor gekocht, so erfolgt Reduktion zum *1-Isobutylphtalazin*,  $C_4H_9 \cdot C_6H_5N_2$ . Die Base, ein mit Dampf nicht flüchtiges, in SS. II. Öl, gab folgende analysierbare Salze: Jodhydrat,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HJ$ . Bräunliche Blättchen aus W. oder A.; zers. sich bei ca. 100°. — Pt-Salz,  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Kristalle aus A.; F. 157°; wl. in k. W., A. — Au-Salz,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$ . Gelbe Nadelchen aus A.; schm. bei 137°, zers. sich bei etwa 183°. — Chromat,  $(C_{12}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ . Roter, kristallinischer Nd. — Ferrocyamid,  $(C_{12}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2FeCy_6$ . Gelber Nd., der sich oberhalb 300° zers., ohne zu schm. — Als Nebenprodd. bei der Einw. von HJ auf *1-Isobutyl-4-chlorphtalazin* treten Ammoniak, *1-Isobutylphtalazin* und das schon von BROMBERG erwähnte *Isobutyldihydroisoindol* (IV.) auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3925—28. 9/12. [23/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Emil Abderhalden, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Eiweißchemie und -physiologie* (vgl. Medizinische Klinik 1905. Nr. 1 und 2; C. 1905. I. 884). Einen Einblick in die Eiweißtransformationen beim Übergang von „körperfremdem“ zu „körpereigenem“ Eiweiß gewähren uns die Unterss. über die Zus. der verschiedensten Eiweißarten. Die in neuerer Zeit unternommenen Spaltungen verschiedenartigster Eiweißkörper (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 265. 276. 284; 45. 473. 479; 46. 24. 31. 40; C. 1905. I. 1658. 1662. 1663; II. 902. 903. 1362. 1363) stützen ebenfalls die Ansicht, daß diese eine außerordentlich ähnliche Zus. haben, da sie stets dieselben Aminosäuren liefern. Werden jedoch die Mengen der einzelnen Aminosäuren verglichen, so stößt man sofort auf große Unterschiede. Kennen wir auch noch lange nicht alle Bausteine des Eiweißes, so können wir uns bereits mit den bisherigen Kenntnissen sehr wohl eine Umwandlung eines bestimmten Eiweißes in andere Arten durch eine ziemlich weitgehende hydrolytische Aufspaltung des Eiweißes im Magendarmkanal vorstellen. — Die Existenz mehrerer neu aufgefundenener Spaltprodd. harrt noch der endgültigen Bestätigung, dagegen scheint die im Kasein entdeckte Diaminotrioxydodekansäure (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 540; C. 1904. II. 1417) allgemeiner verbreitet zu sein. — Von den bereits bekannten Spaltprodd. des Eiweißes haben das Cystin, das Histidin und die „Leucinfraction“ neue Bearbeitungen erfahren. — Von biologischen Problemen, die mit den jetzt zur Verfügung stehenden Methoden in Angriff genommen wurden, sei zunächst hervorgehoben, ob bei der Einw. des Pankreasfermentes auf Eiweißkörper die verschiedenen Aminosäuren sich gleich verhalten, oder ob Unterschiede bestehen. Es zeigte sich, daß letzteres der Fall ist (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 284; 46. 159; C. 1905. I. 1663; II. 1456). Eine weitere Frage, ob nicht das zirkulierende Eiweiß des Plasmas in direkter Abhängigkeit vom Nahrungseiweiß steht, konnte dahin beantwortet werden, daß jene wohlcharakterisierte, „körperspezifische“ Eiweißkörper und in ihrer Zus. unabhängig von der Art des zugeführten Eiweißes sind (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 193; C. 1905. II. 1461). Für einen offenbar im Darm vor sich gehenden tieferen Abbau des Eiweißes sprechen die Befunde von freien Aminosäuren im Darm (wie im Magen) (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 17; C. 1905. I. 1038). Daß der tierische Organismus wohl im Stande ist, zum größten Teil aus freien Aminosäuren, zum kleinsten Teil aus biuretfreien komplizierten Prodd. bestehendes, durch fermentative Spaltung aus Kasein bereitetes Gemisch zu verwerten, beweisen neuere Verss. am Hunde (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 198; C. 1905. I. 1662). — Unsere Kenntnisse

in dem „intermediären“ Eiweißstoffwechsel sind äußerst gering. In dieser Hinsicht ist der Befund von kolloidalen N-haltigen Substanzen im Harn, offenbar eiweißartige Abkömmlinge, die dem totalen Abbau entgangen sind, von grossem Interesse (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 19; C. 1905. II. 1368).

Eine weitere Bereicherung erfuhren die von E. FISCHER dargestellten Aminosäureketten, die Peptide. Ihre Zugehörigkeit zur Eiweißgruppe ist vor allem durch ihre Spaltbarkeit durch Pankreassaft klar erwiesen. Es sind jedoch nicht alle Peptide von dem Pankreassaft angegriffen worden, wie dies die in dieser Richtung ausgeführten ausführlichen Unterss. von E. FISCHER und E. ABDERHALDEN zeigen (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 52; C. 1905. II. 1372). Die vorliegenden Beobachtungen beweisen, daß die Prüfung mit Pankreassaft ein Mittel darstellt, die große Zahl der künstlichen Polypeptide in biologisch verschiedene Klassen einzuteilen. — Die weitere Frage, wie sich die Peptide bei enteraler und parenteraler Einführung im tierischen Organismus bei normalen sowohl, wie bei pathologischen Verhältnissen verhalten, ist bereits in Angriff genommen worden (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 176. 187; C. 1905. II. 1460) und die Unterss. sind im Gange. (Medizin. Klinik 1905. Nr. 46 u. 47. 14 SS. Sep. v. Vf.)

RONA.

O. Laxa, *Über die Einwirkung der Milchsäure auf Kasein und Parakasein.* Vf. faßt das Ergebnis seiner Unterss. dahin zusammen: Das Kasein verbindet sich mit Milchsäure zu Laktaten. Die Laktate, welche Milchsäure bis zu 1% enthalten, sind in W. unl. Laktate mit höherem Milchsäuregehalt sind in W. l. Mittels Dialyse läßt sich ein Laktat erzeugen, welches 1,4—1,9% Milchsäure enthält. Durch Aussalzen einer Lsg. von Kasein in Milchsäure erhält man ein Laktat mit 7,5% Säuregehalt. Daraus geht hervor, daß die Bezeichnung des unl. Laktats als Monolaktat und des l. als Dilaktat, wie es SLYKE und HART tun, unzutreffend ist. Die Laktate des Kaseins haben einen geringen Phosphorgehalt (0,45—0,48%), durch Trocknen werden sie denaturiert. Auf Grund der B. von Laktaten u. ihrer Eigenschaft, daß sie sich durch Mineralsalze aus der Molke aussalzen lassen, findet die spontane Gerinnung der Milch ihre Erklärung. Die durch Mikroorganismen der milchsäuren Gärung entstandene Milchsäure verändert die Phosphate der Milch in saure Salze, verbindet sich aber gleichzeitig mit dem in der Milch verteilten Kasein. Es bildet sich l. und unl. Laktat. Ist das Kasein dermaßen in l. Laktat übergeführt, daß die Mineralsalze es aussalzen können, tritt die Gerinnung der Milch ein. Die bei der Milchsäuerung der Käsemasse beobachtete und in der Käseerei ausgenützte hohe Plastizität des Kaseins hat ihren Grund in der Imprägnation des Kaseins mit milchsäurem Kalk. Parakasein ist wahrscheinlich eine Verb. des Kaseins mit den Kalkphosphaten. Bei der Einw. von SS. verändert es sich zu Kasein und gibt dieselben Laktate, wie das Kasein. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 538 bis 547. Dez. [10/9.] 1905. Prag. K. k. allgem. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel bei der böhm. Univ.)

WOY.

## Physiologische Chemie.

Paul Requier, *Nachweis von Pentosen und Methylpentosen in der Scammonia-wurzel.* (Forts. von S. 143.) Außer reduzierenden Zuckern u. Saccharose enthält der Auszug der Scammonia-wurzel auch Pentosen u. Methylpentosen. Das Gesamtergebnis der Unters. war folgendes: 1 kg trockner Wurzel enthielt 11,19, 18,14 g reduzierende Zucker, berechnet als Glucose, 33,60, 20,82 g Saccharose, 2,26, 2,53 g Methylpentosen, 0,50, 0,65 g Pentosen. Eine 1 kg trockner Wurzel entsprechende Menge frischer Wurzel enthielt 27,07 g reduzierende Zucker, 68,02 g Saccharose,

9,55 g Methylpentosen u. Spuren von Pentosen. (J. Pharm. Chem. [6] 22. 540—42. 16/12. 1905.)

DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Mistelkautschuk*. Mit Bezug auf einen Aufsatz über die neu aufgefundenen Kautschukmisteln von O. WARBURG (Tropenpflanzer 1905. 633) berichtet Vf. über die Unters. großfrüchtiger Kautschukmisteln aus Venezuela u. einem Stück Kautschuk aus solchen Früchten. Von dem über  $H_2SO_4$  getrockneten Kautschuk sind 82,88% in PAe. l. Aus der Petrolätherlg. sind 52,18% Kautschuksubstanz ausfällbar, während der Rest Harz ist. Der in PAe. unl. Anteil besteht aus Schmutz u. Pflanzenteilen. Die Löslichkeit in  $CCl_4$  ist annähernd die gleiche, wie in PAe. Aus den Früchten können extrahiert werden: durch PAe. 20,30 (8,95% fällbare Kautschuksubstanz), durch Bzl. 21,44% (10,09% fällbare Kautschuksubstanz), durch  $CCl_4$  26,37% (15,02% fällbare Kautschuksubstanz). Die Früchte enthalten ca. 15% Kautschuksubstanz u. ca. 11% Harz. Der Kautschuk kann durch mechanische Behandlung verhältnismäßig leicht aus den Früchten isoliert werden. (Gummi-Ztg. Dresden 20. 181. 24/11. 1905.)

ALEXANDER.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Forts. von C. 1905. I. 387.) Euphorbiaceen. Die Familie der Euphorbiaceen in Brasilien umfasst bis jetzt 67 Gattungen mit 884 Arten und vielen Varietäten.

*Phyllanthus niruri* var. *genuinus* Müll.-Arg.: Die frischen Blätter enthalten 72,857% W., 6,428% Asche, 0,05% amorphen Bitterstoff — W. M. OTTOW hat früher einen kristallinischen, toxisch wirkenden Bitterstoff, das Phyllanthin,  $C_{39}H_{57}O_8$ , gefunden —, 1,05% schmalzartiges, geruchloses, unangenehm schmeckendes Fett, 1,3% Harzsäure von Terpentinkonsistenz, 0,46% eisenbräunende Gerbsäure.

*Hieronyma alchorneoides* Fr. Allem.: Die reifen, geruchlosen, styptisch-beißend schmeckenden Samen enthalten 8,5% W., 6,666% Asche mit 22,46% Kaliumsulfat, 0,045% Kautschuk, 0,29% Urucinsäure, die in ihren Rkk. viel Ähnlichkeit mit der Tarixinsäure (GRÜTZNER, Chem.-Ztg. 17. 879; C. 93. II. 319) zeigt, 0,005% kristallinisches Urucurin (?), 0,68% fettes Öl, 3,543%  $\alpha$ -, 3,314%  $\beta$ -Harzsäure, 0,285% Gallussäure, 0,8% Gerbsäure, 3,82% Stärke.

*Croton echinocarpus* Müll.-Arg.: Der blutrote Saft der Rinde (vgl. Arch. der Pharm. 108. 142; 112. 48), D<sup>25</sup>. 1,160, enthält 79,606% W., 0,125% Harz, 1,25% roten Farbstoff, 13,28% Gerbsäure, 0,248% Gallussäure, 5,1% Glucose u. Schleim, 1,285% Asche. Die frische Rinde liefert 0,502% eines lebhaft grün gefärbten, äth. Öles, D<sup>25</sup>. 0,942, Geruch penetrant aromatisch, Geschmack brennend gewürzig, l. in jedem Verhältnis in absol. A., in 16 Tln. A. von der D. 0,830, färbt sich beim Schütteln mit der 4fachen Menge HCl, D. 1,16, gelblich, während die S. eine rote Farbe annimmt.

*Croton compressus* Lam.: Die frischen Blätter enthalten 64,0% W., 5,0% Asche, 0,327% wachartige Substanz, 0,046% äth. Öl von brennend beißendem Geschmack u. angenehmem Geruch, 0,792% grünes, dickfl., fettes Öl von organum-ähnlichem Geruch u. unangenehmem Geschmack, l. in k. absol. A., 0,11% Harz, 0,596% Harzsäure, keine Gerbsäure.

*Croton campestris* var. *genuinus* Müll.-Arg.: Die Wurzel enthält 0,21% einer kristallinischen, vorläufig Velamin genannten Substanz, 0,1% Kautschuk, 0,2% Harz, 0,675%  $\alpha$ -, 1,815%  $\beta$ -Harzsäure, lufttrocken 2,5% W. und 6,25% Asche. Die Pflanze enthält 14,975% Extraktivstoff von sehr unangenehmem Geschmack, aber keine Gerbsäure.

*Croton lobatus* var. *Manihot* Müll.-Arg.: Die frischen Blätter liefern 0,008% äth. Öl, von scharf brennendem Geschmack u. eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch.

*Julocroton fuscescens* Baill.: Die frischen Blütenkötzchen enthalten 61,667% W., 3,5% Asche, 0,003% einer kristallinischen, 0,133% einer amorphen, bitteren Substanz, 0,687% Fettsäure, weiße, körnige M. aus A., F. 38°, Geruch thymianähnlich, 1,437% bräunliches, fettes Öl, D<sup>25</sup>. 0,9373, 3,044% Harzsäure, aber keine Gerbsäure. Die frischen Blätter enthalten 49,334% W., 8,333% Asche, 0,098% kristallinische Substanz, 0,223% amorphen Bitterstoff, 3,012% braungrünlisches, fettes Öl, D<sup>25</sup>. 0,9367, 0,41% Harz, 2,416% Harzsäure, aber keine Gerbsäure. Die frische, schwach kampherartig riechende Wurzel enthält 32,667% W., 5,0% Asche, 0,075% kristallinische Substanz, 0,175% amorphen Bitterstoff, 0,394% Harz, 2,32% Harzsäure, aber keine Gerbsäure.

*Johannesia princeps* Vellozo: Die frischen reifen, etwa 15 g schweren Samen enthalten 53,397% W., 29,0% fettes Öl, 0,0228%  $\alpha$ -, 0,0342%  $\beta$ -, 0,3997%  $\gamma$ -Harzsäure, 3,0472% Eiweißstoffe, 0,357% Glucose, 2,3108% Extraktivstoffe, 12,4517% Schleim etc., 3,8836% Asche. Der Embryo der Samen wirkt toxisch. Das gelbliche, durch Pressen gewonnene Öl besitzt einen milden Geschmack, das durch Extraktion mittels PAc. erhaltene einen kratzenden Nachgeschmack; D<sup>18</sup>. 0,9176. Nach NIEDERSTÄDT besitzt das Öl die Jodzahl 93,3, die SZ. 9,8, die VZ. 188,92—190,03, die EZ. 179,12—180,2; es trocknet wie Mohnöl. Die frischen Blätter enthalten 84,0% W., 1,1834% eines bräunlichen, geruchlosen, unangenehm schmeckenden, fetten Öles, D<sup>25</sup>. 0,9178, l. in k. absol. A., 0,1666% Wachs, 0,0417% Harz, 0,0416%  $\alpha$ -, 0,375%  $\beta$ -, 0,725%  $\gamma$ -Harzsäure, 0,02% amorphen Beißstoff, 0,096% amorph. Bitterstoff, 0,0295% Andasäure, 0,5295% Andagerbsäure, 0,0257% Gallussäure, 0,7325% Eiweißstoffe, 0,1227% roten Farbstoff, 3,295% Glucose und Extraktivstoff, 3,6388% Schleim etc., 5,0% Asche. Die frische Stammrinde enthält 40,0% W., 0,16% fettes Öl von widerlichem Geschmack, 0,19% Wachs, 0,151%  $\beta$ -, 0,24%  $\gamma$ -Harzsäure, 0,012% amorphen Bitterstoff, 0,038% Andagerbsäure, 0,25% Eiweißstoffe, 4,1544% Stärke, 0,128% Glucose, 0,61% Extraktivstoffe, 1,338% Schleim etc., 10% Asche. Die frische Pfahlwurzelrinde enthält 56,25% W., 0,0174% Wachs, 0,1542% Weichharz, 0,27% Harz, 0,1666%  $\gamma$ -Harzsäure, 0,025% amorph. Bitterstoff, 0,0333% Andagerbsäure, 0,3702% Eiweißstoffe, 4,643% Stärke, 0,18% Glucose, 0,675% Extraktivstoffe, 14,8927% Schleim etc., 4,688% Asche. Die frischen kleinen Wurzelknollen enthalten 93,434% W., 0,058% Weichharz, 0,137%  $\gamma$ -Harzsäure, 0,094% Andagerbsäure, 0,2925% Eiweißstoffe, 0,172% Stärke, 0,511% Glucose, 0,511% Extraktivstoffe, 1,8482% Schleim etc., 4% Asche. Die frischen großen Wurzelknollen enthalten 55,8333% W., 0,2% fettes Öl, 0,0063% Wachs, 0,1562% Weichharz, 0,2962%  $\gamma$ -Harzsäure, 0,0125% amorphen Bitterstoff, 0,029% Andagerbsäure, 0,249% Eiweißstoffe, 0,778% Stärke, 0,555% Glucose, 4,0495% Extraktivstoffe, 3,825% Schleim etc., 4,01% Asche. — Es folgen Angaben über die Geschichte, den Export u. den Preis des Kautschuks.

*Hevea brasiliensis* Müll.-Arg. Ist der wichtigste Kautschuklieferant. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 15. 183—202. 20/6. 225—44. 5/7. 1905. Rio.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Krämszky, *Über die Zusammensetzung von Tokajer Trockenbeeren*. Vf. berichtet ausführlich über die Verhältnisse des Tokaj-Hegyaljaer Weinbaugebietes und die wichtige Rolle, welche die Trockenbeeren für die Bereitung des besten Erzeugnisses spielen. Die Trockenbeeren sind etwa nur halb so stark eingetrocknet als Rosinen und enthalten beinahe 2 $\frac{1}{2}$ -mal soviel Glucose, als Fruktose, während in Rosinen das Verhältnis beider Zuckerarten fast das des Invertzuckers ist. Vf. gibt ausführliche Analysen von Tokajer Trockenbeeren des Jahres 1904, die Hülsen, Kern und Extrakt gesondert behandeln, und zieht Vergleiche zwischen den Tokajer Trockenbeeren und Rosinen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusfm 10. 671—86. 1/12. 1905. Budapest. Kgl. ungar. chem. Landesanstalt.) Wox.

**F. Utz**, *Beiträge zur Kenntnis giftiger Pilze*. Vf. hat nach dem von E. SCHMIDT zur Darst. von Muskarin angegebenen Verf. aus *Boletus Satanas* neben Cholin in sehr geringer Menge einen von ihm vorläufig *Boletin* genannten Körper isoliert, der sich aus absol. A. in schönen, nahezu völlig weissen Kristallen, fast unl. in W., ll. in A. u. verd. SS., abschied. Die Lsg. in verd. HCl gab mit Tannin u. Jodjodkalium keine, mit AuCl<sub>3</sub> u. Quecksilberjodidjodkalium geringe Trübungen, mit PtCl<sub>4</sub> u. NESSLERS Reagens starke, kristallinische Ndd. (Apoth.-Ztg. 20. 993. 9/12. 1905. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Untersuchungsstation. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

**Jules Lefevre**, *Erste Versuche über den Einfluss des Lichtes auf die Entwicklung der grünen Pflanzen, ohne Kohlensäure, in einem Amide enthaltenden, künstlichen Nährboden*. Im weiteren Verfolg seiner Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 211 u. 664; C. 1905. II. 558 u. 1069) zeigt Vf., dass die Synthese, die von den grünen Pflanzen bei Abwesenheit von CO<sub>2</sub> auf mit Amidem versehenen Nährböden vollführt wird, ohne Licht nicht von statten gehen kann. Diese Synthese ist also eine Funktion des Chlorophylls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1035—36. [11/12.\* 1905.]) RONA.

**K. Beck** und **C. Hirsch**, *Die Viskosität des Blutes*. Kritische Beleuchtung der Mitteilung von HEUBNER über die Viskosität des Blutes (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 280). Vf. heben besonders hervor, dass mit Hilfe des POISEUILLESchen Gesetzes und den darauf gegründeten Methoden der Viskositätskoeffizient einwandfrei bestimmt werden kann, wie auch ferner, dass das Blut die Gefäßwand benetzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 54—61. 12/12. 1905. Leipzig. Inst. f. angew. Chem. u. Mediz. Klinik.) RONA.

**Wolfgang Heubner**, *Die Viskosität des Blutes. II. Polemische Bemerkungen über die Einwände von C. BECK u. C. HIRSCH (siehe vorstehendes Referat) gegen die Versuchsergebnisse des Vfs.* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 149—52. 12/12. 1905. Zürich.) RONA.

**A. F. Drschewetzky**, *Über das Verhalten der roten Blutkörperchen zum Wechselstrom*. Verss. des Vfs. ergaben, dass der Wechselstrom, falls die ihn begleitenden Erscheinungen, die Elektrolyse und die Erwärmung durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen sind, keine merkliche Wrkg. auf die roten Blutkörperchen ausübt, und dass die Stärke und Spannung des Stromes an und für sich, wie auch der Widerstand des Mediums, in welchem sich die Blutkörperchen befinden, wirkungslos bleiben. Ob dieses Verhalten von einer besonderen spezifischen Resistenz der roten Blutkörperchen dem elektrischen Strom gegenüber herrührt, oder ob diese den Strom absolut nicht leiten und daher seine Wrkg. nicht erfahren, vermag Vf. nicht zu entscheiden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 62—72. 12/12. 1905. Petersburg. Klinik des Prof. JANOWSKY.) RONA.

**A. Hunter**, *Über die Präzipitine der Schlangenantikörper und Schlangenantisera*. Durch Injektion von Schlangengift werden spezifische Präzipitine gebildet. Diese Präzipitine sind ohne Wrkg. auf Schlangensera. — Schlangensera führen ebenfalls zur B. spezifischer Präzipitine, die jedoch auch die entsprechenden Gifte präzipitieren. Der antitoxische Wert eines Antikörpers kann nicht durch seine präzipitierende Kraft gemessen werden, da zwischen beiden kein konstantes Verhältnis vorhanden ist; und in ähnlicher Weise steht der Gehalt an toxischer Substanz in einem Gift in keinem Verhältnis zu seinem Gehalt an präzipitabler Substanz. Dementsprechend sind die präzipitinbildenden Körper nicht die Toxine, oder jedenfalls



nicht die Toxine im ganzen. Sie sind wahrscheinlich nur die koagulablen Eiweißkörper des Giftes. (Journ. of Physiology 33. 239—50. 19/12. 1905. Edinburgh. Phys. Lab.)  
RONA.

J. Igersheimer, *Über die Wirkung des Strychnins auf das Kalt- und Warmblüterherz.* In großen Dosen (rund  $\frac{1}{140}$  mg pro 1 g Frosch) übt das Strychnin eine lähmende Wrkg. auf das Froschherz aus, wobei die Pulsverlangsamung das Hauptsymptom bildet. Nach sehr hohen Dosen von Strychnin können auch diastolische Stillstände des Herzens eintreten, diese Herzlähmungen stehen jedoch in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der allgemeinen centralen Lähmung bei der Strychninvergiftung. Der Angriffspunkt des Strychnins im Herzen ist der muskulomotorische App., insbesondere die nervösen Centren. — Kampfer vormag den Strychninherzstillstand aufzuheben. — In ähnlicher Weise wie auf das Froschherz wirkt das Strychnin auf das Kaninchenherz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 73—87. 12/12. 1905. Straßburg. Lab. f. exp. Pathol.)  
RONA.

Erwin Rohde, *Über die Einwirkung des Chloralhydrats auf die charakteristischen Merkmale der Herzbewegung.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind bereits besprochen (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 503; C. 1905. II. 1544). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 104—21. 12/12. 1905. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.)  
RONA.

Julius Pohl, *Über Organeiweißs.* Zu speziell pathologischen Unterss. hat Vf. eine genauere Charakterisierung der bisher sehr unvollkommen bekannten Organeiweißkörper (der Zellglobuline) unternommen. Zur Gewinnung der entsprechenden Plasmalsgg. werden die Organe (besonders Leber) durch Auswaschen von Blut befreit, fein zerhackt u. unter antiseptischen Kautelen mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. 24 Stdn. extrahiert. Das Filtrat enthält dann den Eiweißkörper. Sehr ähnliche oder identische Substanzen erhält man aus fast allen Organen u. bei verschiedenen Spezies, wie Mensch, Hund, Katze, Kaninchen, Schwein, Rind, Hammel und auch beim Frosch, desgl. bei Verwendung embryonaler Organe.

Das Organplasma gibt alle Farben- u. Fällungsrrk. echter Eiweißkörper. Mit Neutralsalzen entstehen in W. l. Ndd. Die Verbb. haben Globulincharakter, nach den Fällungsgrenzen überwiegt Pseudoglobulin. Diese Proteinstoffe fallen durch anorganische wie organische SS. schon in schwächster Konzentration und sind im Überschufs des Fällungsmittels unl., ebenso in Neutralsalzen, aber l. in Alkalien und Pepsinsalzsäure. Vom Myogen ganz verschieden, erinnern die Plasmaproteine an Myosin, ohne damit identisch zu sein. Je nach Art des Erwärmens liegt der Koagulationspunkt bei 35—42° (für den Eiweißkörper aus Leber des Kaninchens in 1,5%ig. Lsg.). Diese niedere Temperatur der Koagulation ist bei der Präzipitnrk. zu beachten. Da unsere Zellglobuline während des Lebens trotz der über 35° liegenden n. Temperatur gel. sind, muß ein Hemmkörper vorhanden sein; ein solcher liegt im Serum des Blutes, speziell in der Pseudoglobulin + Albumin enthaltenden Fraktion, vor. Salze, besonders die des Ca, beschleunigen die Koagulation.

Die Organglobuline sind schwach linksdrehend. Die Zus. ist: C = 47,21—48,43; N = 16,35—16,71; H = 6,79—6,98; S = 0,97—0,99; P = 0,28—1,3%. Der schwankende P-Gehalt läßt event. an das Vorliegen eines Gemenges denken. Der Hauptbestandteil der Zelleiweißkörper hat jedenfalls Globulincharakter, und die jüngst von DOYON, MOREL u. PÉJU (C. r. société de Biologie No. 14. 658 [1905]) geäußerte Anschauung ist jedenfalls zutreffend, nach der das Plasmaprotein mit Blutfibrinogen identisch sein soll. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 381—92. November 1905. Prag. Pharmakolog. Inst. d. Dtsch. Univ.)  
NEUBERG.

**F. Battelli und L. Stern**, *Mäßiger Einfluss der Katalase auf die durch Organextrakte hervorgerufenen Oxydationen*. Katalase vermindert die Stärke der Oxydationen, die bei Ggw. von Organbrei durch  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  hervorgerufen wird. Diese Tatsache stützt die Hypothese, die eine B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im tierischen Gewebe annimmt. Man kann sich vorstellen, daß die Rolle der Katalase im Organismus in der Hinderung einer zu weit gehenden Oxydation der organischen Substanz besteht (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1352; 141. 139; C. 1905. II. 60. 560). (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1044—46. [11/12. 1905.\*]) RONA.

**W. Falta u. C. T. Noeggerath**, *Fütterungsversuche mit künstlicher Nahrung*. Durch die bisherigen Unterss. von LUNIN, ZADEK, ABDERHALDEN u. RONA, sowie HENRIQUES u. HANSEN halten die Vff. die Frage für noch nicht entschieden, ob eine künstlich zusammengesetzte Nahrung zur Unterhaltung des Lebens ausreicht. Die Vff. heben hervor, daß die Angaben der früheren Autoren nicht beweisend sind, da sie für zu kurze Versuchszeiten gelten. Es ergab sich z. B. gerade für Ratten, daß sie 3—4 Wochen mit einer künstlichen Nahrung erhalten werden können, dann aber bei derselben rapide an Körpergewicht verlieren. Die Verss. wurden mit reinem Ovalbumin, Kasein, Fibrin, Hämoglobin, Blutalbumin u. -globulin, reinem Schweinefett u. reinem Traubenzucker, resp. Amylum angestellt. Daneben wurde den als Versuchstiere verwendeten Ratten Cholesterin, nukleinsaures Na u. Lecithin, sowie Milch- oder Pferdeblutserumsalze oder ein künstliches Salzgemisch,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ , verabfolgt. Bei 2—3-monatlicher Dauer (oder länger) reichte die in genügender Menge dargebotene Nahrung nicht zur Unterhaltung des Lebens aus. — Die biologische Dignität der Proteinstoffe erwies sich übrigens als ungleich, indem Ovalbumin ceteris paribus fast doppelt so lange (94 gegen 53 Tage) sich als ausnutzbar erwies. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 313—22. November 1905. Basel. Medizinische Klinik.) NEUBERG.

**G. Van Rynberk**, *Untersuchungen über die Atmung der Fische*. Literaturübersicht über die Arbeiten, die den Mechanismus der Atmung bei den Fischen betreffen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 443—51. [5/11. 1905.\*] Rom. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**G. Van Rynberk**, *Untersuchungen über die Atmung der Fische*. Als Fortsetzung der Literaturübersicht über den Mechanismus der Atmung bei den Fischen (s. voranstehend. Referat) gibt Vf. eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten, die sich mit dem Chemismus der Atmung bei diesen Tieren beschäftigten. Eine dritte Mitteilung soll die eigenen Untersuchungen bringen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 530—33. [19/11. 1905.\*] Rom. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**S. Weber**, *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie der Nierenfunktionen*. Die Hauptergebnisse der an nierengesunden Hunden angestellten ausgedehnten Verss. waren die folgenden. Injektion hypertotonischer Salzlgg. hat von der angewandten Konzentration abhängende diuretische Wrkkg. Die Chloral-ausscheidung ist nach diesen Injektionen nach mehreren Stunden annähernd quantitativ; auch nach längerer, fast NaCl-freier Ernährung ist die Elimination vollständig, verläuft jedoch langsamer. Erheblich verstärkt wird die Polyurie durch Kombination der Salz- mit der Theophyllindiurese, wobei der Kochsalzgehalt des Harns absolut ansteigt, prozentualiter aber ebenso hoch ist, wie bei der einfachen Salzdiurese. Nach Injektion einer NaCl-Phosphatmischung werden beide Komponenten prozentualiter ziemlich gleichmäßig ausgeschieden; Kombination mit Theophyllin befördert einseitig die Eliminierung des NaCl. — Energetische Polyurie kann unter Umständen

auch die Ausscheidung im Körper gebildeter Phosphate beschleunigen. Der Harn-N ist im Beginn der Polyurie meist gesteigert, nimmt dann noch während der Harnflut ab, so daß der Gesamt-N, der in 8 oder mehr Stunden seit Beginn der Polyurie entleert wird, normale, ja abnormale Werte annehmen kann. Wird durch absolute Karenz die Salzentziehung forziert, so vermag die Salztheophyllinmischung wohl noch Polyurie hervorzurufen, vom NaCl wird jedoch über die Hälfte, vom Phosphat alles retiniert. — Die Phloridzinglykosurie wird durch Diuretika der Salz- u. Purinreihe gesteigert. — Die Diuretika wirken im Sinne eines die Nierenzelle treffenden, funktionssteigernden Reizes. — Die Verss. über die Nephritis nach Chromvergiftung zeigen im allgemeinen, daß dabei die normale, sekretorische Funktion der Kanälchenepithelien leidet. Bezüglich der vielen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 1—53. 12/12. 1905. Greifswald. Mediz. Klinik.) RONA.

**K. Kress**, *Über die Beziehung der Speichelsekretion zur Verdünnung des Mageninhalts*. Verss. an 3 Hunden mit Parotististel, an 2 mit Submaxillaris-Sublingualististel und an 3 ösophagotomierten Hunden ergaben übereinstimmend, daß durch das Einbringen von hypertonischer  $MgSO_4$ -Lsg. in den Magen des Hundes in keinem Falle eine reflektorische Erregung der Speichelsekretion hervorgerufen werden konnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 122—24. 12/12. 1905. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) RONA.

**W. H. Thompson und H. M. Johnston**, *Bemerkung über die Wirkungen der Fütterung von Hirnanhang*. Verss. an Hunden zeigten, daß die Fütterung der ganzen bei 45—50° getrockneten Drüse den Stoffwechsel anregt. Die Ausscheidung des Gesamt-N, des Harnstoffs und in einem geringen Grade der Phosphate ist vermehrt, das Körpergewicht nimmt ab. Die ausgeschiedene Harnmenge ist nur wenig beeinflusst. Die Wrkgg. hören mit dem Aussetzen der Hypophysenfütterung nicht sofort auf, und diese sind ausgesprochener, wenn die Drüsensubstanz vom jungen Tier genommen wird. — Zu ähnlichen Ergebnissen kam MALCOLM (Journ. of Physiology 30. 270; C. 1904. I. 392) bei seinen Verss. mit frischer Drüsensubstanz. (Journ. of Physiology 33. 189—97. 19/12. 1905. Dublin. Physiol. Lab. Trinity College.) RONA.

**Herm. Hildebrandt**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger sekundärer Amine der Fettreihe und ihre Beeinflussung durch Einführen von Atomkomplexen der aromatischen und aliphatischen Reihe*. In früheren Arbeiten über *cyklische Imine* und deren Derivate (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 278; C. 1900. II. 202; Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 249; C. 1905. I. 1108) ist Vf. auf gewisse Verschiedenheiten in der Intensität der physiologischen Wrkg. aufmerksam geworden, die dadurch bedingt sind, daß sowohl der Bau des Ringes von Einfluß ist, als auch die Struktur des den H der Imidgruppe ersetzenden Phenylmethylenrestes. Es war von Interesse, festzustellen, ob die entsprechenden Veränderungen bei den sekundären Aminen der Fettreihe zu analogen Unterschieden in der physiologischen Wrkg. führen. I. *Diäthylamin*. Subkutane Injektion der Lsg. des *Chlorhydrats* (Mol.-Gew. 109) — 2,7 g in 10 ccm W. — bewirkte heftige Wrkg., Reflexsteigerung, Betäubung, Tod in 2 Stunden bei einem 1850 g schweren Kaninchen (vgl. Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie 8. 499; C. 1901. II. 316). Am Frosche waren 0,05g in 0,5 ccm W. gel. ohne jede, 0,5 g von vorübergehender Wrkg. An einer weißen Maus waren nach Injektion von 0,025 g heftige Krämpfe aufgetreten, die bald zum Tode führten. a) *Thymylmethylen-diäthylamid*. (Mol.-Gew. 235.) Darst.: Läßt man Diäthylamin, Thymol u. Formaldehyd in molekularen Mengen in Ggw.

von alkoh. Kalium aufeinander wirken, so entsteht bei vorsichtigem Wasserzusatz die Verb. in derben Kristallen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. A. F. 86°. — Eingabe von 1 g an mittelgroße Kaninchen ohne akute Störung, von 3 g führte zu heftigem Krampfanfall. 0,5 g in Öl gel. subkutan injiziert, rufen hochgradige Erregung mit sehr beschleunigter Atmung herbei. Der Ersatz des H der Imidgruppe des Diäthylamins durch den Thymylmethylene- rest steigert, wie bei den entsprechenden Derivaten des Piperidins, die Giftigkeit um das Vierfache. Ersatz des H der Imidgruppe durch das Radikal der Benzoesäure verstärkt die physiologische Wrkg. nicht. Die Beobachtungen von P. HARRAS über das *Salicyläthylamid* und das *Salicyldiäthylamid* (Arch. intern. de Pharmacodynamie 9. 431) entsprechen denen des Vfs. über das Thymylmethylenäthylamid.

Um das Verhalten der *niedereren Homologen* in der *Fettsäurereihe* zu prüfen, wurden Derivate der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure dargestellt. Auf 2 Moleküle Diäthylamin läßt man Acetyl-, Propionyl-, Butyrylchlorid einwirken. Aus dem Ä. als Lösungsmittel scheidet sich chlorwasserstoffsäures Dialkylamin aus, und das Filtrat enthält die gesuchte Verb. b) *Acetyldiäthylamid* (Mol.-Gew. 115),  $H_3C \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Einführung des Acetylrestes schwächt die Wrkg. ab sowohl bei Warm- als bei Kaltblütern. c) *Propionyläthylamid* (Mol.-Gew. 129). d) *Butyryldiäthylamid* (Mol.-Gew. 143). e) *Valeryldiäthylamid* (Mol.-Gew. 157). In Verss. an Kaninchen blieb Propionyläthylamid erheblich hinter der Wrkg. des Valerylderivates zurück; das Butyrylderivat kam jenem schon näher. — II. *Dipropylamin*. Wrkg. des Chlorhydrats ist an Fröschen etwa 10mal, bei der Maus auch erheblich stärker als die des Diäthylamins. 0,3 g subkutan bei Kaninchen riefen hochgradige Erregtheit hervor. — Durch Kondensation von Dipropylamin, Formaldehyd, Thymol entsteht das *Thymylmethylen dipropylamin*, stumpfe Nadeln, F. 76°. Die Base zeigt etwas stärkere Wrkg. als die entsprechende aus Diäthylamin; eine wesentliche Verstärkung der Wrkg. des Dipropylamins wird durch Einführung des Thymylmethylene- restes nicht hervorgebracht. — Die Acetyl-, Propionyl-, Butyrylderivate sind ebenfalls heftige krampferregende Körper. Einführung von Acetyl schwächt die Wrkg. des Dipropylamins nicht ab. — III. *Diisobutylamin*. Das Chlorhydrat zeigt eine noch stärkere Wrkg. als Dipropylamin. — Durch Kondensation von Diisobutylamin mit Thymol und Formaldehyd entsteht das *Thymylmethylen derivat* (Mol.-Gew. 291), F. 92°, dessen Wrkg. sowohl bei Warm- als an Kaltblütern sehr gering war. Hingegen setzen die Radikale der aliphatischen Säuren die Intensität der Wrkg. des Diisobutylamins nicht herab. Analog dem *Copellidin* u. *Coniin* (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 284; C. 1905. I. 1108) könnten auch hier die endständigen Methylgruppen die Giftwrkg. des entsprechenden Dipropylamins herabsetzen. IV. *Diisoamylamin*, ist der am stärksten wirksame Körper der Reihe. Das Chlorhydrat führt bei Fröschen in Mengen von 0,006 g zu völliger Lähmung, auch am Warmblüter ist die Wrkg. äußerst stark. Das Vergiftungsbild entspricht dem von P. HARRAS und H. KIONKA beim Valeryldiäthylamid beschriebenen. Einführung von Resten der aromatischen Reihe gelang nicht. Derivate aus der aliphatischen Reihe riefen beim Frosch starke, bei Maus und Kaninchen geringe Wrkgg. hervor. Je größer der aliphatische Säurerest im Molekül war, um so geringer war die Wrkg. — Die Unterss. ergeben, daß die Amidwrkg. durch verschiedene Atomkomplexe verursacht werden kann, wenn sie ein H eines sekundären Amins ersetzen, daß aber die Intensität der Wrkg. ferner davon abhängig ist, welche andere Atome oder Atomkomplexe die beiden anderen Valenzen des N binden. Prinzipiell scheinen die kettenförmigen Imine auch in ihren Derivaten sich den cyclischen analog zu verhalten, wenn auch die Qualität der physiologischen Wrkg. Abweichungen erkennen läßt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 125—34. 12/12. 1905. Halle a. S. Pharmakol. Inst.)

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Harden, *Über die Zymase und die alkoholische Gärung.* (Vortrag vor dem Institute of Brewing; vgl. HARDEN, YOUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1052; C. 1904. II. 51; BUCHNER u. ANTONI, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 136; C. 1905. II. 1505.) Redner besprach zuerst die Theorien über die alkoh. Gärung des Zuckers, besonders die diese Theorien umgestaltenden Verss. BUCHNERS mit Hefepresssaft, wonach Hefepresssaft Zucker zu vergären vermag ohne Dazutun einer Infektion durch Hefen oder Bakterien, u. die sich daran anschließenden Verss. von anderen. Er selbst hat gefunden, daß der *Stickstoffgehalt des Presssaftes* in 5 ccm Saft etwa 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_3$  entspricht, wovon  $\frac{2}{3}$  durch Tannin fällbar sind. Steht der Hefensaft 3—4 Tage bei 25°, so verwandelt sich fast der gesamte koagulierbare N in nicht mehr koagulierbaren, gleichgültig, ob bei Ggw. oder bei Abwesenheit von Zucker; doch hemmt Ggw. von Zucker etwas die Eiweißverdauung. — Die Tatsache, daß Presssaft aus Unterhefe gärkräftiger ist als solcher aus Oberhefe, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß letztere reicher ist am proteolytischen Enzym, und die Zymase in diesem Fall schneller zerstört wird.

Hauptsächlich untersuchte Redner jedoch, warum die Gärwirkung von Hefesaft so gesteigert wird, wenn ihr Fl. zugesetzt wird, die nach mehrtägigem Stehen von Hefesaft bei 25°, nach dessen Selbstverdauung durch Kochen und Filtrieren gewonnen wird. Die Kohlensäurebildung steigt dann fast im Verhältnis des zugesetzten Volumens gekochten Saftes. Die hierbei günstig wirkende Substanz wird durch 75%ig. A. gefällt, durch Kochen nicht angegriffen, findet sich in frischem und in gestandenem Hefesaft, wird zerstört, wenn die Lsg. zur Trockene verdampft, verascht, der Rückstand in einem Tropfen S. gelöst und dann neutralisiert wird, ist also nicht anorganischer Natur. Sie wird durch bloßes Kochen des Hefesaftes nicht gebildet, geht durch Pergamentpapier, das Dialysat übt, wenn auf das ursprüngliche Volumen eingedampft wird, dieselbe Wrkg. aus. Der gekochte Hefensaft wirkt auch auf das proteolytische Enzym, doch scheint es, daß die Wrkg. auf das proteolytische Enzym unabhängig ist von der auf das alkoh. Enzym. Der größere oder geringere Grad der Tätigkeit des proteolytischen Enzyms kann auf den Grad der alkoh. Gärung unterstützend wirken, doch hängt die Zunahme der alkoh. Gärung mit der Abnahme in der Wirkung des proteolytischen Enzyms nicht zusammen. Beim Zusatz verschiedener Volumina Kochsaft werden die beiden Enzyme verschieden beeinflusst, bei der alkoh. Gärung wird die höchste Wirkung langsam erreicht, bei der proteolytischen aber sehr schnell u. das Maximum bleibt dann konstant.

Aus der günstigen Wirkung des gekochten Hefesaftes könnte geschlossen werden, daß die Zymase allein keine alkoh. Gärung hervorruft, sondern daß ihre Wirkung gänzlich von der Ggw. der im Kochsaft enthaltenen Substanz abhängig sei. Redner unterwarf deshalb zwecks Trennung der Zymase von den sie begleitenden Substanzen Presssaft der schnellen Dialyse nach MARTIN (Dialysieren durch die Haut einer Kolloidalsubstanz); der Saft enthält jedoch Dextrine, welche das Filter verstopfen und das Filtrieren nur sehr langsam und mit kleinen Ausbeuten gestatten in der kurzen Zeit (6—7 Stunden), in welcher die Gärkraft des Saftes nicht zu rasch schwindet. Dieses Filtrat enthält ein klein wenig durch Tannin fällbaren N, der Rückstand besteht aus Eiweiß und Dextrinen und einem Teil des proteolytischen und alkoh. Enzyms. Verss. mit ursprünglichem Hefesaft, mit dem Rückstand, mit dem Filtrate, mit dem Gemisch von Rückstand und Filtrat ergaben nun in Bezug auf die gebildete  $\text{CO}_2$ , daß man die die Zymase aktivierende Substanz

so vollständig trennen kann, daß in einigen Fällen so gut wie keine Gärung stattfindet, weder mit dem Rückstand, noch mit dem Filtrat allein. Mischt man jedoch beide, so findet eine Gärung statt, vergleichbar der des ursprünglichen Hefesaftes. Wahrscheinlich ist die Zymase auch in dieser Beziehung verschieden von anderen Enzymen, sie bedarf zu ihrer charakteristischen Wirkung einer anderen Substanz, eines *Kofermentes*. (Nach Journal of the Inst. of Brewing 1905. 2; aus Wchschr. f. Brauerei 22. 712 bis 715. 2/12. 1905. BLOCH.

**Gaston Seillière**, *Über diastatische Hydrolyse von Xylan*. Der Verdauungssaft von *Helix pomatia*, *H. aspera*, *H. nemoralis*, *H. carthusiana*, *Limax variegatus*, *L. arborum*, *Arion rufus*, ferner der der nicht pulmonaten Gastropoden *Patella vulg.* *Littorina littorea*, *L. littoralis*, wie auch der einer holzfressenden Larve, des *Phymatodes variabilis*, eines Käfers aus der Familie der Cerambyciden, enthält ein diastatisches Ferment, das das Xylan zu Xylose hydrolysiert. — Diese Diastase, vom Vf. *Xylase* genannt, spielt bei der Ernährung der erwähnten Organismen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1048—50. [11/12. 1905.\*]) RONA.

**E. Dorn**, **E. Baumann** und **S. Valentiner**, *Über die Einwirkung der Radiumemanation auf pathogene Bakterien*. (Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten 51. 328—34. — C. 1905. II. 841.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Adolf Harnoth**, *Die Schwankungen im Milchertrage und im Fettgehalt der Milch im Laufe eines Jahres*. Als allgemeingültige Endergebnisse einer größeren Vers.- u. Beobachtungsreihe wurden folgende Sätze aufgestellt. — 1. Die in der Individualität liegende Produktionsmöglichkeit eines Tieres an Milch u. Fett ist durch die Zeit des Kalbens einer hohen Beeinflussung in der Richtung ausgesetzt, daß sich die jährliche Gesamtmenge mit der Entfernung des Eintritts des Kalbens von den Wintermonaten vermindert. — 2. Die Hauptbewegungen der Milchmenge im Laufe eines Jahres sind in erster Linie bedingt durch eine Art Anpassung an die Zeit in der Weise, daß die Produktion verstärkt wird, je mehr sie sich dem Mai u. Juni, dagegen geschwächt wird, je mehr sie sich dem November nähert. — 3. Die Regelmäßigkeit dieser Hauptbewegungen wird in der Zeit der Grünfütterung, sodann der Rüben-, Wrucken- u. Sauerfütterungsverabreichung in günstigem Sinne unterbrochen, so daß die Existenz spezifisch milchtreibender Futtermittel bestätigt wird. — 4. Die Bewegung der Fettmenge verläuft in der Hauptrichtung analog derjenigen der Milchmenge. Sie ist daher als eine sekundäre Folgeerscheinung der Wrkg. der Verhältnisse auf die Milchmenge aufzufassen mit der Einschränkung jedoch, daß die Änderungen der Milchmenge die analogen Änderungen der Fettmenge weder nach aufwärts, noch nach abwärts in relativ gleicher Stärke zu beeinflussen vermögen, so daß bei fallendem Milchquantum die Prozentzahl steigt, bei steigendem dagegen fällt. — 5. Innerhalb der regelmäßigen Bewegung des prozentischen Fettgehaltes tritt eine praktisch beachtenswerte günstige Unterbrechung zur Zeit des Weideganges auf. Soweit sonst eine Beeinflussung der Kurve in Verbindung mit besonderen Futterverhältnissen eintritt, ist dieselbe so gering, daß eine Berücksichtigung der durch die Jahreszeit bedingten Futterwerte speziell zum Zweck der Beeinflussung des prozentischen Fettgehaltes vollkommen außer acht gelassen werden kann. — 6. Die Futterart hat somit für die Milchproduktion eine sekundäre, für

die Gestaltung des prozentischen Fettgehaltes eine fast unmerkbare Bedeutung. Da die größten Differenzen in den Jahresschwankungen durch ein unabwendbares Auftreten gegeben sind, so ergibt sich als das vornehmste Mittel zur Erzielung von Maximalerträgen die Steigerung der individuellen Veranlagung des Einzeltieres auf den Wegen, die uns durch die Züchtungslehre gegeben sind. (Milch-Ztg. 34. 587 bis 588. 2/12. u. 597—99. 9/12. 1905. Agr. chem. Versuchsstation. Köslin.) Woy.

Alois Arnost, *Eikonserven*. Ein unter dem Namen „Pacific“ in den Handel gebrachtes „Trockeneiermehl-Präparat aus Hühneriern“ einer Budapester Firma soll nach den Anpreisungen mit 100 g des Präparates etwa 160 Eidottern ersetzen. Das Eiermehl stellt ein grobes, nicht gleichmäÙig gemischtes Pulver von dottergelber Farbe dar, fühlt sich fettig an u. schmeckt nicht unangenehm, kuchenartig. Nach der Analyse besteht es aus 63% Eidotter-Trockensubstanz, 4,6% Kochsalz, 16,8% Zucker, 8,0% Weizenmehl, 5,6% Feuchtigkeit u. ist mit Tropäolin versetzt. Auf 100 g Inhalt kommen hiernach tatsächlich nur 8 Eidottern. Der angebliche Ersatz wird nur durch die Färbekraft des Tropäolins erreicht. (Z. f. Untere. Nahr.-Genussm. 10. 686—88. 1/12. 1905. K. k. Allgemeine Untersuchungsanstalt für Lebensmittel. Czernowitz.) Woy.

E. Prior, *Biertypen und die Bereitung von Qualitätsbieren*. Unter Malz- und Biertypen versteht man diejenigen Fabrikate, welche der Malz- und Brauindustrie als Grundlage dienen. Solche Typen sind die bayrischen u. österreichischen Biere. Für bayrische Biere verwendet man ein aus gut gewachsenem Grünmalz bereitetes, stark geröstetes, dunkles, für österreichische Biere ein in der Regel aus etwas kürzer gewachsenem Grünmalz hergestelltes, kaum oder schwach geröstetes Malz. Hiermit ist der Unterschied zwischen den typisch bayrischen und typisch österreichischen Bieren in Kürze charakterisiert, aber auch gleichzeitig ausgedrückt, daß es andere Biertypen auf dieser Grundlage nicht geben kann. Dagegen gibt es von diesen beiden Biertypen wieder verschiedene typische Biersorten. Vf. kann auch im Dortmunder Bier keinen neuen Typus sehen, sondern nur eine besondere Sorte nach böhmischer Art gebrauten Bieres. Dagegen kann man die Wiener Biere, die die Mitte zwischen beiden obigen Typen halten, eben deswegen als einen besonderen Typus gelten lassen. Vf. wendet sich lebhaft dagegen, daß das mit dem Kurzmaisverf. erzeugte Berliner Bier einen neuen Biertypus darstellt, wie WINDISCH behauptet hat.

Was die Herst. von Qualitätsbieren betrifft, so weist Vf. darauf hin, daß man von jeher aus der Vorderwürze Biere von besserer Qualität erzielt, als aus den Nachwürzen. Man sollte deshalb mit der Malzausbeute nicht über eine gewisse Grenze hinausgehen, um den Geschmack und die Eigenschaften des Bieres nicht nachteilig zu beeinflussen, und lieber die Nachwürze gesondert verarbeiten. In der langen Dauer der Lagerung hat man einen zweiten höchst beherzigenswerten Punkt für die Herst. von Qualitätsbieren, da erst hierbei der gewünschte Ausgleich der Geschmacks- und Riechstoffe des Malzes, des Hopfens und die Gärungsprodd. der Hefe erfolgt. Drittens ist die Infektion der Würze und des Bieres durch fremde Organismen zu beachten. Trotzdem die alten Brauer unter Benutzung warmer Felsenkeller u. unter den denkbar schlechtesten biologischen Verhältnissen arbeiten mußten, waren die Biere vorzüglich, ja oft besser als die einer mit allen Feinessen arbeitenden modernen Brauerei, ein Beweis dafür, daß eine aus nicht völlig ausgelaugtem Malze erzeugte Würze der Entw. von Bierschädlingen nicht so Vorschub leistet, wie eine andere, welche die höchstmögliche Menge von Malz- und Treberbestandteilen enthält. (Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei und Malzfabrikation. Nov.

[30/9.\* 1905]. Sep. v. Vf. Vortrag auf der Generalvers. der Vereines Österr. Versuchsstation u. Akademie für Brauindustrie in Wien.) Woy.

**Utz, Über eine Kaffeeglasur.** Eine neu empfohlene Kaffeeglasur bestand aus kleinen, hellen und dunklen, braun gefärbten, unregelmäßig geformten Harzstückchen mit glattem, glänzendem Bruch, die sich leicht zu einem feinen, gelben Pulver zerreiben ließen und in 90%ig. A., ebenso in Eg. vollständig l. waren. Die Lsg. in Eg. gab mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  starke Rotfärbung. D<sup>15</sup>. 1,076, SZ. (indirekt) 182,52, VZ. 224,64. Die Kaffeeglasur dürfte demnach lediglich aus einer besseren Sorte von Kolophonium bestehen. Nach den Angaben der Fabrik kosten 100 kg 160 M. gegen 40 M. für Kolophonium bester Qualität. (Chem.-Ztg. 29. 1281. 13/12. 1905. Würzburg. Chem. Abteil. der hygien.-chem. Untersuchungs-Stat.) Woy.

**E. Lepère, Zum Altersprozess der Teigwaren.** Im Anschluß an seine Mitteilung (Z. f. öffentl. Ch. 10. 250; C. 1905. II. 792) berichtet Vf. über einen weiteren Fall von auffälliger Zers. der Lecithinphosphorsäure. Die Probe Eiernudeln, die zwar äußerlich unansehnlich war, hatte normalen Geruch und Geschmack und zeigte 14,56% Feuchtigkeit, in der Trockensubstanz 2,72% Ätherextrakt, 0,306% Gesamt- $P_2O_5$ , 0,0252% Lecithin- $P_2O_5$ . Während also Ätherextrakt und Gesamt- $P_2O_5$  auf Vorhandensein von 2 Eiern schließen lassen, eine Annahme, die noch durch den positiven Ausfall der Cholesterinrk. gestützt wird, wäre nach dem Lecithin- $P_2O_5$ -Wert der Eighalt gleich Null. Auffallend ist der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Probe, ob hier aber Ursache oder Wrkg. der Zers. vorliegt, läßt sich nicht entscheiden, Erfahrungen wie die vorliegende lassen die Heranziehung der Lecithin- $P_2O_5$  als überhaupt überflüssig erscheinen. Ätherextrakt und Gesamt- $P_2O_5$  genügen zur Beurteilung. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 461—62. 15/12. [24/10.] 1905. Leipzig. Lab. Dr. KALLIR.) Woy.

**Mansfeld, Bericht über die Tätigkeit des Laboratoriums des Oesterreichischen Apothekervereins für das Jahr 1904.** Von 1228 untersuchten Proben boten 233 Anlaß zu einer Beanstandung. Eine Probe *Kognak* erwies sich durch Mangel an Furfurol und höheren Alkoholen als Kunstprod., eine andere durch übergroße Mengen höherer Alkohole als aromatisiert. Ein aus Frankreich bezogener *Kognak* enthielt über 1% Glycerin, 2 Proben enthielten Kupfer. 3 *Likör*proben enthielten unreinen Stärkezucker. Der *Likör* „Fernet Banca“ enthielt Aloe. Es wurde ein Fall von fadenziehenden *Brot*es beobachtet. Die Fälschung von *Butterschmalz* mit fremden Fetten zeigen ein Zunahme, besonders werden Zusätze von Kokosfett immer häufiger. Ein als „vegetabilisches Rot“ bezeichneter *Farbstoff* war ein Orseilleauszug. Da dieser *Farbstoff* sich in vieler Beziehung den Teerfarbstoffen gleich verhält, ist eine Verwechslung mit nicht gestatteten Teerfarbstoffen leicht möglich. In einer *Wurst* fand sich ein Rattenbein. Eine Probe *Kaviar* amerikanischer Herkunft war künstlich gefärbt, wozu ein blauer Azofarbstoff gedient hatte. Eine Probe *indischer Feigen* enthielt 69,9% W., 1,49% Mineralbestandteile, 0,56% Fett, 0,28% freie S., als Äpfelsäure berechnet, 1,76% Zucker. Der Rest bestand aus Holzfasern und einem Pflanzengummi, der dem Tragant ähnlich war. 500 g Substanz lieferten bei der Vergärung 10 g A. von aromatischem Geschmack, so daß diese Früchte sich vorteilhaft zur Herst. eines Branntweins eignen würden. Eine Probe *Tomaten* war mit einem roten Teerfarbstoff gefärbt. Ein „Kaffeeauszug“ war gebrannte Melasse, enthielt 9,3% Asche, aber kein Kaffein. „Ökonomiekaffee“ ist ein Gemisch von Kaffee und Zichorie mit Saccharinzusatz. Konserviertes *Gelbei* enthielt teils Borsäure, teils Hexamethylentetramin. *Fromms Konglutinmehl* für Diabetiker enthielt 68,6% Stärke. Ein aus Kokosnüssen hergestelltes *Nährmittel*



amerikanischer Herkunft zeigte 3,8% W., 1,04% Asche, 49,4% Fett, 6,2% Protein, 7,6% Holzfaser, 31,9% Extraktstoffe, meist Zucker. Ein *Milchkonservierungsmittel* bestand aus Milchzucker mit 10%  $\text{NaHCO}_3$ . In mehreren *Milch*proben wurde Borsäure nachgewiesen. Eine Probe *Petroleum* hatte den Flammpunkt 17°. Eine Probe *Thee* mit nur 24,6% Extrakt und unter 32% liegender Menge in W. l. Teile der Asche war schon extrahiert. Vergiftungen nach Genuß von *Vanillekreme* dürfte auf B. von Ptomainen zurückzuführen sein. *Aluminiumgeschirre* werden nicht nur von 4%iger Essigsäure, sondern auch von Sodalg. in der Kälte sehr merklich angegriffen, so daß sie sich nur für neutrale Fll. eignen. Ein *Putzmittel* bestand aus 84,5% W., 4,0% Stärke, 0,5% Seife, 2,0% Stearinsäure, 5% Japanwachs, 4,0% Paraffin. Eine *Bartseife* war ein Gemisch gewöhnlicher Fettseife mit Kaliseife u. Glycerin. Sie enthielt 18,3% W., 4,4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5,2%  $\text{K}_2\text{O}$ , 63,4% Fettsäure, 6,5% Glycerin. (Rev. intern. falsific. 18. 138—42. Sept. Okt. 1905.) Woy.

## Medizinische Chemie.

P. Morawitz u. B. Dietschy, *Über Albumosurie, nebst Bemerkungen über das Vorkommen von Albumosen im Blut*. Vf. untersuchten die Urine von 82 fiebernden Kranken auf Albumosen. Die vorherige Enteiweißung des Harnes geschah nach folgender Methode. 500 ccm mit saurem phosphorsaurem Kalium schwach angesäuertes Urin werden mit dem doppelten Volumen 96% A. im Wasserbade 5 bis 6 Stunden gekocht, bei einer Temperatur von 80—90°. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat bei 50—60° auf etwa 300 ccm eingeengt u. dann nach Hinzufügen von wenig verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 ccm auf 100 ccm Urin) mit Zinksulfat in Substanz gesättigt. Es wird filtriert, der Nd. zur Entfernung des Urobilins 24 Stunden mit absol. A. extrahiert. — Mit dem Wasserextrakt des Nd. wird die Biuretrk. angestellt. — Mit Hilfe dieser Methode gelingt es, sekundäre Albumosen im Urin in einer Verdünnung von 1:5000 bis 1:10000 nachzuweisen, wenn man von 500 ccm Urin ausgeht. — Vf. fanden Albumosen nur bei fieberhaften Krankheiten, u. zwar in 37,5% der Fälle. Die Lehre von der febrilen Albumosurie ist nicht hinreichend begründet. Man hat vorläufig keinen Grund, das Auftreten von Albumosen im Urin von anderen Momenten als von der Resorption zerfallenen Zellmaterials abhängig zu machen. — Im Anschluß an diese Verss. teilen Vf. einige weitere mit, die sich auf die Frage des Vorhandenseins von Albumosen im Blutplasma beziehen. Die Verss. ergaben, daß die bei Verarbeitung von Blut erhaltenen, nicht koagulierten eiweißähnlichen Substanzen nicht dem Plasma, sondern den Blutkörperchen entstammten. Vf. sind geneigt, die Rk. auf nicht koaguliertes Globin, resp. Hämoglobin zu beziehen. Bei der Beurteilung positiver Albumosenbefunde im Blute wird in Zukunft recht große Vorsicht notwendig sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 88—103. 12/12. 1905. Straßburg. Mediz. Klinik.) RONA.

Archibald E. Garrod und T. Shirley Hele, *Die Gleichmäßigkeit in der Ausscheidung von Homogentisinsäure bei der Alkaptonurie*. Beobachtungen an zwei Fällen von Alkaptonurie zeigten in Übereinstimmung mit den in der Literatur niedergelegten Befunden, daß die durchschnittliche Menge der ausgeschiedenen Homogentisinsäure völlig gleichmäßig ist, wenn man die Zus. der Diät, das Alter der Patienten und die Unvollkommenheit der Bestimmungsmethode berücksichtigt. In fünf Fällen, in denen der Quotient Homogentisinsäure:Gesamt-N im Harn bestimmt worden ist, schwankte dessen Wert innerhalb enger Grenzen (40,1—49,6:100), obgleich keine feste Diät eingehalten wurde. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß nur ein Grad der Alkaptonurie existiert, in dem Sinne, daß die ausgeschiedene

Homogentisinsäure das ganze Tyrosin und das Phenylalanin des abgebauten Eiweißkörpers repräsentiert. (Journ. of Physiology 33. 193—205. 19/12. 1905. St. Bartholomew's Hospital. Chem.-path. Lab.)  
RONA.

Archibald E. Garrod und W. H. Hurtle, *Über die Bestimmung der Homogentisinsäure im Harn mittels der Methode von Wolkow und Baumann.* Bei der Best. der Homogentisinsäure nach WOLKOW und BAUMANN ist eine 8<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Ammoniaklg. anzuwenden; bei einer 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. ist die Reduktion in 5 Minuten nicht vollständig. Zusatz eines großen Überschusses von HCl ist sorgfältig zu vermeiden. — Die von C. T. MÖRNER vorgeschlagene Korrektur: Subtraktion von 0,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. für je 10 ccm Harn entspricht so gut, wie eine allgemeine Korrektur für eine so unbestimmte Menge wie die der Harnsäure im Harn entsprechen kann. (Journ. of Physiology 33. 206—10. 19/12. 1905. St. Bartholomew's Hospital. Chem.-path. Lab.)  
RONA.

Utz, *Über den Ersatz der Ehrlichschen Diazoreaktion durch die Methylenblaureaktion.* RUSSO (Rif. med. 1905. Nr. 19) empfiehlt an Stelle der Diazork. die Methylenblaurk. in folgender leichter Ausführung: Man setzt 4 Tropfen einer klaren MERCK'schen Methylenblaulsg. 1:1000 zu 4—5 ccm Harn; bei typhösen Krankheiten, Masern, Pocken, Tuberkulose etc. wandelt sich das Blau sofort in Grün bis Smaragdgrün um; das Ausbleiben dieses Farbumschlages soll sicher die Heilung andeuten. — Der Vf. setzt Zweifel in die leichtere Ausführbarkeit und hauptsächlich in die Brauchbarkeit dieser Rk. Jeder zuckerhaltige Harn gibt die Methylenblaurk., auch normaler, zuckerfreier Harn zeigt oft ein beträchtliches Reduktionsvermögen gegen Methylenblau; zur Vermeidung von Fehlschlüssen ist deshalb vor dieser Rk. zu warnen. (Pharm. Centr.-H. 46. 895. 23/11. 1905. Würzburg.)  
BLOCH.

## Pharmazeutische Chemie.

W. Gössling, *Die Alkaloide der Puringruppe.* Beschreibung der physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften der in den Pflanzen sich findenden Purinalkaloide (*Xanthinbasen*). Schilderung von Kaffein (oder Koffein, Thein, Ersatzmittel Kaffeinatriumbenzoat, resp. -salicylat) und kaffeinsulfosauren Salzen (Symphorolen), Jodokoffein, Koffeinjodol, Chloralkoffein; Theobromin (Ersatzmittel Diuretin, Uropherin und Barutin); Theophyllin (oder Theocin); der nicht medizinisch verwendeten Basen Xanthin, Hypoxanthin, Guanin u. Adenin; der aufklärenden Arbeiten u. Synthesen EMIL FISCHERS u. der Synthesen TRAUBES. (Apoth.-Ztg. 20. 1017—18. 20/12. 1029—31. 23/12. 1905.)  
BLOCH.

Friedrich Eschbaum, *Kritik der amtlichen Prüfungsmethoden der Spirituspräparate.* Vf. zieht es vor, die LÉGALSche Nitroprussidprobe anstatt mit dem Destillat des Spirituspräparates mit diesem direkt anzustellen; vgl. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 14. 133; C. 1904. I. 1286. Bei einigen wenigen, intensiv gefärbten Präparaten, wie Katechu-, Ratanhia- und Aloetinktur, ist es unerlässlich, bei anderen, weniger gefärbten unter Umständen ratsam, dieselben zuvor durch Bleiessig zu entfärben. Man verd. die zu untersuchende Fl. mit 1—2 Teilen W., setzt einen Überschuss von Bleiessig zu, filtriert, gibt zu dem farblosen Filtrat Natronlauge und, unbekümmert um den entstandenen Nd., Nitroprussidnatriumlsg. und darauf Eg. — Von besonderer Bedeutung ist diese Modifikation der Methode für schwefelhaltige Fil., wie *Senf-* und *Löffelkrautspiritus*. Durch den Bleiessig werden die störenden Einflüsse eines alten, ganz dunkelgelb gewordenen und diejenigen eines

künstlichen Senföles (vgl. E. SCHMIDT und GAZE, Arch. der Pharm. 243. 555; C. 1905. II. 1817) völlig beseitigt. Man versetzt den betreffenden Senfspiritus mit einem Überschuss von Natronlauge und Bleiessig, erhitzt zum Sieden, wobei man das Reagensrohr mit dem Daumen verschließt, kühlt, ohne den Daumen zu lüften, durch k. W. wieder ab, filtriert und gibt zum farblosen Filtrat Nitroprussidnatriumlsg. und Eg. — Der Spiritus coeruleus, welchen man durch Bleiessig nicht entfärben kann, läßt sich unter Zuhilfenahme eines Testpräparates ebenfalls direkt prüfen. Bei der Jodtinktur muß das Jod zuvor durch gepulvertes Natriumthiosulfat gebunden werden.

Auch beim *Ameisenspiritus* (vgl. GADAMER, Apoth.-Ztg. 20. 807; C. 1905. II. 1461) gelingt die Probe glatt, wenn man den Zusatz von Nitroprussidnatrium nicht zu knapp bemißt. Überhaupt sollte anstatt der vorgeschriebenen 2,5%ig. Lsg. eine gesättigte Nitroprussidnatriumlsg., von der mehrere Tropfen für die Rk. verwendet werden müssen, genommen werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 353—58. [9/11.\* 1905.] Berlin.)  
DÜSTERBEHN.

Arthur Horowitz, *Arhovin*. In Erwiderung auf die Angabe ANSELMINOS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 202; C. 1905. II. 785), daß das Arhovin lediglich ein Gemisch von Thymol, Benzoesäureäthylester und Diphenylamin sein dürfte, erklärt Vf., daß das Präparat ein Additionsprod. des Diphenylamins und der esterifizierten Thymylbenzoesäure, also eine Verb. im weiteren Sinne sei. Demgegenüber hält O. Anselmino unter Zurückweisung der ihm vom Vf. gemachten Vorwürfe seine eingangs erwähnten Behauptungen aufrecht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 263—65. Berlin, bezw. Greifswald.)  
DÜSTERBEHN.

J. F. Suyver, *Dr. Thijssens Säure- oder Anissirup*, wie er von der Firma Dr. J. P. G. GELAUFF & Co. zu Nieuwer Amstel als Beruhigungsmittel für Kinder in den Handel gebracht wird, ist wegen seines Gehalts an Papaverbestandteilen als gefährliches Gift anzusehen und dementsprechend zu behandeln. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 1040—42. 16/12. [Nov.] 1905. Amsterdam.)  
LEIMBACH.

## Agrikulturchemie.

W. F. Sutherst, *Saurer oder basischer Phosphatdünger*. Man gibt die Phosphorsäure gewöhnlich in der Form des sauren Superphosphats, in welcher sie von organischen SS. und daher auch von den Wurzelfasern gelöst wird. Enthält dagegen der Boden Eisenoxyd, so bildet sich unl. Eisenphosphat, welches von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann. Basisches Phosphat dagegen ist bei einem Überschuss von Kalk zwar in W. unl., dagegen langsam l. in organischen SS. Daher wird auch basisches Calciumphosphat von den Wurzeln zur Ernährung verwandt. Der Zusatz von basischem Phosphatdünger wird sich daher, besonders für kalkarmen Boden, gut eignen. Verss. im Großen zeigten, daß bei Düngung mit basischer Schlacke und mit basischem Superphosphat ein um 25% höherer Ertrag erzielt wurde, als mit dem gewöhnlichen Superphosphat. (Chem. News 92. 274—75. 15/12. 1905. Tamworth. Agricultural College.)  
SACKUR.

F. Barnstein, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels, veranlaßt 1890 auf Grund der Beschlüsse in Bernburg und Bremen durch den Verband landwirtschaftlicher Versuchstationen im Deutschen Reiche. XXXV. Gerste*. Zusammenfassende Darst. über folgende die Gerste betreffende Punkte: 1. Botanisches, Ursprung und Verbreitung. 2. Chemische Zus., Verdaulichkeit. 3. Gerste als Futtermittel.

4. Anatomie des Gerstenkorns. 5. Die Mikroorganismen der Gerstenkörner. 6. Graupenfabrikation. 7. Die Unters. der Gerstenkleie. 8. Zolltechnische Prüfung der Gerstenkleie. 9. Chemische Zus., Verfütterung und Verdaulichkeit der Gerstenkleie; zum Schlufs die Best. des Sandes im Gerstenfutter. (Landw. Vers.-Stat. 63. 275—305. 8/12. 1905. Möckern. Landw. Versuchsstation.)  
RONA.

F. Honcamp, M. Popp und J. Volhard, *Untersuchungen über den Nährwert und die Verdaulichkeit von schalenreichem Baumwollsaatmehl und getrockneten Heferückständen*. Vf. stellten Fütterungsverss. an zwei ausgewachsenen Hammeln 1. mit Baumwollsaatmehl aus ungeschälten Samen, 2. mit getrockneten Heferückständen an, um die Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit dieser Futtermittel zu ermitteln. — Das zu den Verss. verwandte ungeschälte Baumwollsaatmehl, von dem pro Kopf und Tag 250 g verfüttert wurden, enthielt, auf Trockensubstanz berechnet, 94,13 organische Substanz, 29,96 Rohprotein, 33,62 N-freie Extraktivstoffe, 6,58 Rohfett, 23,96 Rohfaser und 5,82 Asche. Nach dem mikroskopischen Befunde waren in der Probe ca. 45% grobe Schalen von mehr als 1,5 mm Durchmesser vorhanden. Die gefundenen Verdauungskoeffizienten waren in Prozenten: Trockensubstanz 54,1, organische Substanz 55,7, Rohprotein 73,2, N-freie Extraktivstoffe 54,6. Fett 100,0, Rohfaser 23,1. Wie die Verss. lehren, kann die Zus. und der Nährwert dieses Futtermittels keineswegs als ungünstig bezeichnet werden, doch liegen die Verdauungskoeffizienten aller Nährstoffgruppen beim ungeschälten Mehle niedriger als bei den aus geschälten Rückständen hergestellten, ersteres ist auch infolge des hohen Gehaltes an fast unverdaulichen Schalen als schwer verdaulich zu bezeichnen. — Zus. der zur Verfütterung verwandten Heferückstände (250 g pro Kopf und Tag) war: 94,05 organische Substanz, 56,09 Rohprotein, 37,32 N-freie Extraktivstoffe, 3,27 Rohfett und 5,95 Asche. Rohfaser war nur in minimaler Menge (0,13) vorhanden; außerdem enthielt das Präparat 3,57% NaCl, alles auf Trockensubstanz berechnet. Die Verdauungskoeffizienten waren in Prozenten: Trockensubstanz 79,0, organische Substanz 81,5, Rohprotein 86,6, N-freie Extraktivstoffe 81,5, Fett 38,2. — Trotz dieser guten Erfahrungen dürfte jedoch die Bedeutung der getrockneten Heferückstände als Kraftfuttermittel nur eine lokale bleiben. (Landw. Vers.-Stat. 63. 263—74. 8/12. 1905. Möckern. Königl. landw. Versuchsstation.)

RONA.

O. Kellner, A. Köhler, W. Zielstorff, F. Barnstein, *Vergleichende Versuche über die Verdauung von Wiesenheu und Haferstroh durch Rind und Schaf*. Die Verss. zeigen, daß von den N-freien Extraktivstoffen und der Rohfaser des Wiesenheues eine geringe, von denselben Stoffen des Haferstrobes eine größere Menge im Verdauungsapparat des Rindes mehr gelöst, bzw. zersetzt wird, als beim Schaf. Im allgemeinen sind Unterschiede im Verdauungsvermögen von Rind u. Schaf nur bei den schwerer verdaulichen Futterstoffen (geringen Heusorten, Stroh- u. Spreuarten, Spelzen), nicht aber bei den leichter verdaulichen Futterstoffen zu erwarten. Die Unterschiede in der „Ausnützung“ des Futters dürften vor allem auf eine stärkere, bzw. länger andauernde Tätigkeit der niederen Organismen in den letzten Darmabschnitten des Rindes zurückzuführen sein. (Landw. Ver.-Stat. 63. 313—19. 8/12. 1905. Möckern. Landw. Versuchsstation.)

RONA.

Klein, *Schweinefütterungsversuche mit Trocken-Zuckerschnitzeln und Trocken-Kartoffelpülpe*. Die Verwendung von Abfällen der landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe zu Fütterungszwecken hat bisher in nennenswertem Umfang nur in der Rindviehhaltung Platz gegriffen. Vfs. Verss. bezwecken den Nachweis, ob sich diese Futterstoffe, insbesondere Trocken-Zuckerschnitzel u. Trocken-Kartoffelpülpe, auch für die Ernährung und Mästung von Schweinen eignen. Das Kontrollpaar

Schweine erhielt nur Gerstenschrot u. Magermilch. Bei den anderen Tieren wurde ein Teil der Gerste durch obige Futterstoffe ersetzt, der grössere Teil der Magermilch durch Walmehl, später durch Fischmehl. Bei der Zus. der Rationen wurde darauf gesehen, daß die einzelnen Paare annähernd gleiche Mengen organischer Substanz erhielten, u. das Nährstoffverhältnis wenigstens nicht zu stark voneinander verschieden war. Die Verss. umfaßten einen Zeitraum von 25 Wochen. Bei der Trocken-Kartoffelpülphe wurden die bezüglichen Rationen fast gleich gut ausgenützt, wie die reine Gerste-Magermilchratio des Kontrollpaares. Die Zuckerschnitzelration ist entschieden bei weitem nicht so gut ausgenützt worden, als die reine Gerstenration. Doch war die Gerste hinsichtlich ihrer Bekömmlichkeit sowohl der Kartoffel-Trockenpülphe, als auch noch mehr den Trocken-Zuckerschnitzeln überlegen, als das Kontrollpaar im Gegensatz zu den übrigen Tieren, welche die ihnen vorgelegten Futtermengen kaum bewältigen konnten, stets die regste Fresflust zeigte u. offenbar befähigt gewesen wäre, eine erheblich stärkere Ration zu vertragen. Die Trocken-Zuckerschnitzelfütterung hat sich auch in pekuniärer Beziehung sehr ungünstig erwiesen, wogegen die Trocken-Kartoffelpülphe in einem vorteilhaften Lichte erscheint. Das erhaltene Fleisch hatte durchweg einen hochfeinen Geschmack und liefs keinen Unterschied zwischen den verschieden gefütterten Tieren erkennen. In den Konstanten des Fettes waren die Unterschiede nur sehr geringfügig. (Milch-wirtschaftliches Centralblatt 1. 529—37. Dez. 1905. Proskau.) Woy.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Fréd. Wallerant, *Über die Beschaffenheit der kristallisierten Körper*. Wenn man daran denkt, daß das Ammoniumnitrat gedehnt werden kann, ohne daß sich die optische Orientierung ändert, oder wenn man die flüssigen Kristalle betrachtet, kommt man zu der Überzeugung, daß die Moleküle bei der Kristallisation teils orientierend, teils aber auch anziehend aufeinander wirken. Sind die anziehenden Partikeln kräftig, so verteilen sich dieselben in einem bestimmten Netz, und der Körper ist fest, sind sie schwach, so ordnen sie sich parallel an, und der Körper ist flüssig. Sind in zwischenliegenden Fällen die Kristallisationsbedingungen günstig, so resultiert ein von ebenen Flächen begrenzter dehnbare Kristall, unter ungünstigen Verhältnissen aber werden, wie gewöhnlich beim Ammoniumnitrat, die Flächen nicht eben. Die flüssigen Kristalle zeigen uns außerdem, daß die Eigenschaften, welche sich in einer fortlaufenden Reihe ändern, wie beispielsweise die optischen, von der Partikel abhängen, und daß nur die eine Diskontinuität, wie die Existenz von ebenen oder von Spaltungsflächen, ermöglichenden Eigenschaften zu dem Kristallnetz in Beziehung stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 768—70. [13/11.\* 1905.]) HAZARD.

Fréd. Wallerant, *Die weichen und die flüssigen Kristalle*. Die Arbeit enthält die kritische Würdigung der einschlägigen Literatur u. die ausführlichen kristallographischen Erwägungen, welche Vf. zu den (s. vorat. Ref.) angeführten Schlüssen gebracht haben. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 260—81. [9/11. 1905.]) HAZARD.

Fréd. Wallerant, *Meriedrie mit beschränkter Symmetrie und oktaedrische Zwillinge*. Sehr wenige Kristalle sind bekannt, deren Netz einen höheren Symmetriegrad aufweist, als er ihrem System zukommt. Vf. beschreibt einen neuen derartigen Fall und erörtert die Symmetrieverhältnisse desselben. Läßt man Ammoniumchlorür und Nickelbromür auskristallisieren, so scheiden sich beim Überschuss des ersten Salzes doppelbrechende Würfel aus, welche aus sechs Pyramiden mit den

Würfelflächen als Basis bestehen, alsdann bildet sich ein mit allen Eigenschaften des Borazits ausgestattetes wasserhaltiges Doppelsalz. Es ist häufig verzwillingt, bildet aber auch trotz seiner rhombischen Symmetrie ganz vollkommene Würfel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 726—27. [6/11.\* 1905.]) HAZARD.

Solly, *Neue Minerale*. Im Dolomit von Lengenbach im Binnental wurden folgende neue Minerale gefunden: 1. *Hutchinsonit*. Kleine, rhombische (0,8175 : 1 : 0,7549), durchsichtige, rote oder grauschwarze Prismen. Härte 1,5—2. Nach PRIOR ein Sulfarsenür von Thallium, Blei, Silber, Kupfer mit fast 20% Thallium. — 2. *Smithit*. Monokline (2,2309 : 1 : 1,9657,  $\beta = 78^\circ 47' 30''$ ), wie eine hexagonale, abgeplattete und abgestützte Pyramide aussehende, hellrote, diamantglänzende, durchsichtige Kristalle. Härte 1,5—2. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Nach PRIOR entspricht die Zus. der Formel  $\text{AgAsS}_2$ . — 3. *Trechmannit* ist den vorigen in der Farbe ähnlich, aber rhomboedrisch (1 : 0,6556). Säulen, zu denen senkrecht vollkommene Spaltbarkeit herrscht. — 4. *Marrit*. Monoklin (0,57634 : 1 : 0,47389,  $\beta = 88^\circ 45'$ ). Flächenreiche, metallglänzende Kristalle, undurchsichtig, ohne Spaltbarkeit, Härte 3. — 5. *Lengenbachit* bildet blattartige, oft sehr dünne, vollkommen spaltbare, sehr stark glänzende Kristalle, die wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Härte 5,80, Farbe stahlgrau. Undurchsichtig. Nach HUTCHINSON ein Sulfarsenür von Blei mit kleinen Mengen von Silber, Kupfer und Antimon. — 6. *Bowmanit*. Rhomboedrisch (1 : 1,1847). Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Gewöhnlich dünne, hexagonale Blättchen zu Rosetten gruppiert, gelegentlich auch oktaederähnliche Gestalten. Durchsichtig, honiggelb, Härte 4,5, D. 3,2. Einachsig, positiv, ziemlich stark doppelbrechend. Nach BOWMAN hauptsächlich ein Calciumaluminiumphosphat mit wenig Eisen und W. (Mineralogical Magazine 14. 72—82; Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 281—84. Ref. GAUBERT.) HAZARD.

G. C. Hoffmann, *Mineralogische Notizen*. 1. *Chrompikotit* aus Gängen in miocänen Ergufsgesteinen zu Scottie Creek bei Mundorff, Lilloet Distrikt, British Columbia. Sammetschwarze, derbe, körnige MM., undurchsichtig bis rot durchscheinend mit halbmattmetallischem Glanz. Strich graulich bis schwärzlichbraun. Analyse 1. von JOHNSTON. — 2. *Faujasit*. Kleine, milchweisse, oktaedrische Kristalle in Quarz und Flussspat mit Dadolith zu Daisy-Glimmergrube, Ottawa Co., Quebec. Analyse 2. von JOHNSTON. — 3. *Gediegen Antimon*. Lamellare MM. in Calcitgängen in derbem Magnetit, sowie Körnchen und Trümer im Magnetit selbst in der Nähe der Gänge von der Dufferin Ironmine, Madoc Township, Hastings Co., Ontario. JOHNSTON fand 99,89% Sb, 0,02% As, Spur Fe. — 4. *Edenit*. Schöne Exemplare dieses Amphibols (bis 8 kg) aus einem Gange in Grenville Township, Argenteuil Co., Quebec, mit graulichweißem, körnigen Pyroxen, Calcit, grau- bis nelkenbraunem Titanit, Skapolith, Granat, Apatit und Graphit. Fein lamellare MM. mit vollkommener, prismatischer Spaltbarkeit oder bräunlichrote, deutlich pleochroitische, mehr oder weniger durchsichtige, glasglänzende Kristalle. Härte 6 bis 6,5. Analyse 4. von JOHNSTON:

	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
1.	0,60	55,90	13,83	—	14,64	—	—	15,01	—
2.	48,7	—	17,0	—	—	—	4,6	—	3,2
4.	46,09	—	12,93	0,79	—	0,36	12,91	20,82	2,36
	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (100%)	H <sub>2</sub> O (über 100%)	F	ab O = F	Summe	D.		
1.	—	—	—	—	—	99,98	4,239		
2.	—	—	26,0	—	—	99,5	2,07		
4.	1,84	0,18	0,48	2,84	1,19	100,41	3,108.		

(Annual Report Geol. Survey of Canada 1903. 11; Z. f. Kristall. 41. 406. 8/12. 1905. Ottawa. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

G. T. Prior, *Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und chemischer Zusammensetzung bei einigen kristallographisch ähnlichen Mineralien*. DANA suchte zu zeigen, daß kristallographisch ähnliche Mineralien auch bei chemischer Verschiedenheit einfache Beziehungen ihrer Molekularvolumina (Quotient von Molekulargewicht und D.) aufweisen, daß also in diesen Fällen die Kristallform lediglich in Beziehung zum Molekularvolumen stehe u. sonst nichts mit der chemischen Zus. zu tun habe. Vf. meint, daß bei manchen solchen Mineralien auch chemische Beziehungen zu finden seien, wenn auch nicht so nahe, wie bei den gewöhnlichen isomorphen Gruppen. Die Gruppe Hamlinit-Svanbergit (Z. f. Kristall. 36. 167; C. 1901. II. 225) kann durch Sulfate erweitert werden (das Volumen steht in Klammer hinter der Formel): Hamlinit,  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{SrHPO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6$  (142), Florencit,  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{CePO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6$  (143), Svanbergit,  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{SrSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6$  (140), Beudantit,  $\text{FePO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$  (155), Alunit,  $\text{AlSO}_4 \cdot \text{KSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6$  (150), Jarosit,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{KSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$  (154), Natrojarosit,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NaSO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_6$  (154), Plumbojarosit,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Pb}^{1/2}\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$  (154), Utahit,  $\text{FeOHSO}_4 \cdot \text{FeOHSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . — Bei den folgenden Gruppen treten die Beziehungen schon bei den gewöhnlichen Formeln und den aus diesen berechneten Molekularvolumina hervor. 1. Monoklin: Monazit,  $\text{CePO}_4$  (47), Krokoit,  $\text{PbCrO}_4$  (54). 2. Monoklin: Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (74), Brushit,  $\text{HCaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (78). 3. Tetragonal-pyramidal-hemiëdrisch: Fergusonit,  $\text{YNbO}_4$  (47), Scheelit,  $\text{CaWO}_4$  (48). 4. Rhombisch: Chrysoberyll,  $\text{BeAlAlO}_4$  (36), Olivin,  $\text{MgMgSiO}_4$  (44). 5. Rhombisch: Andalusit,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (51), Olivenit,  $\text{Ca}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ . 6. Monoklin: Diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (66), Spodumen,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (60). 7. Regulär: Perowskit,  $\text{CaTiO}_3$  (34), Bixbyit,  $\text{FeMnO}_3$  (32). 8. Rhomboëdrisch: Geikielith,  $\text{MgTiO}_3$  (30), Ilmenit,  $\text{FeTiO}_3$  (32), Hämatit,  $\text{FeFeO}_3$  (30).

Andererseits können die Molekularvolumina kristallographisch ähnlicher Substanzen auf die Statuierung der chemischen Formel hinweisen. Das Molekularvolumen des Zirkons,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $V = 182 : 4,7 = 39$ , wird nahezu gleich dem des Rutil ( $\text{TiO}_2$ )  $V = 80 : 4,2 = 19$ , wenn letzteres verdoppelt wird, entsprechend der Formel  $\text{TiTiO}_4$ . Solche Beziehungen treten in folgenden Gruppen hervor: 1. Tetragonal:  $\text{ZrSiO}_4$  (39), Rutil,  $\text{TiTiO}_4$  (38), Sellait,  $\text{MgMgF}_4$  (41), Xenotim,  $\text{YPO}_4$  (41). — 2. Rhombisch: Brookit,  $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{O}_{12}$  (118), Tantalit,  $\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (125) und der monokline Hübnerit,  $\text{Mn}_2\text{MnW}_2\text{O}_{12}$  (126). — 3. Rhombisch: Cölestin,  $\text{SrSO}_4$  (47), Markasit,  $\text{FeFeS}_4$  (50). — 4. Tetragonal: Kupferkies,  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$  (88), Stannin,  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_4$  (95). — 5. Rhomboëdrisch: Kalkspat,  $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_3$  (74), Nordenskiöldin,  $\text{CaSnB}_2\text{O}_6$  (65). — 6. Tetragonal: Calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (72), Matlockit,  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{O}$  (70), Anatas,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (80).

Dagegen haben z. B. die homöomorphen Zinkit ( $\text{ZnO}$ ), Greenockit ( $\text{CdS}$ ), Jodyrit ( $\text{AgJ}$ ) trotz der gleichen Atomanzahl im Molekül u. der engsten kristallographischen Beziehungen die ungleichen Molekularvolumina 15, 30 und 40, auf deren nahezu 1 : 2 : 3 entsprechendes Verhältnis Vf. jedoch hinweist. Auch finden sich Beispiele annähernd gleicher Molekularvolumina bei ähnlichen chemischen Formeln ohne jede kristallographische Ähnlichkeit, wie Skorodit,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (72), und Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (74), Pucherit,  $\text{BiVO}_4$  (53), und Cölestin,  $\text{SrSO}_4$  (47). — Wie bei den im gewöhnlichen Sinne isomorphen Gruppen einzelne Elemente als kristallographisch äquivalent erscheinen, so Gruppen von Elementen bei den vorgenannten Beispielen. Derartige Atomgruppen sind:  $\text{CaC—NaN}$ ,  $\text{NaSi—CaAl}$ ,  $\text{CeP—PbCr}$ ,  $\text{YNb—CaW}$ ,  $\text{Al}_2\text{Si—Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{BeAl}_2—\text{SiMg}$ . In manchen Fällen, besonders bei sehr komplizierten chemischen Molekülen, mag die Äquivalenz gewisser Atomgruppen nur eine annähernde sein und ihre gegenseitige Vertretbarkeit in solchen Mineralien ohne merkliche Änderung der Kristallform bis zu einem gewissen Grad vom „Massen-

effekt“ (PENFIELD, Z. f. Kristall. 36. 552) der anderen Konstituenten des Moleküls abhängen. (Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. London 13. 217—23; Z. f. Kristall. 41. 409—11. 8/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Mineralogische Notizen über westaustralische Telluride und die Nichtexistenz von Kalgoorlit und Coolgardit als Mineralspezies*. Die Arbeit ist zum Teil bereits von KRUSCH (Z. f. prakt. Geologie 11. 321—31; C. 1903. II. 1203—5) benutzt worden, hier sei über die Telluride folgendes nachgetragen. *Calaverit* ( $\text{AuTe}_2$ ) ist das häufigste, goldreichste, zuerst entdeckte Erz. Lichtbronzegelb mit lebhaftem Metallglanz, halbmuscheligem Bruch ohne Spaltbarkeit, anfänglich mit Pyrit verwechselt und fortgeworfen. ROGERS fand neben Spuren von Pb, Bi, Zn die Zus. 1. D. 9,311—9,377. — *Sylvanit* ( $\text{AuAgTe}_4$ ). Ziemlich selten, silberweiß mit lebhaftem Metallglanz. Kristallinische MM. mit bis 8 cm langen Spaltungsflächen. HINTZE hatte das Erz zum Krennerit gestellt, die Frage bleibt bis zum Auffinden australischer Kristalle unentschieden. 2. Analyse von CARNOT. — *Petzit*, eisenschwarz, muscheliger Bruch, keine Spaltbarkeit, Metallglanz, äußerlich dem Coloradoit ähnlich. 3. Analyse von WÖBLING. Vielleicht ein Telluraurat ( $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$ ), analog den Sulfantimoniten, weniger wahrscheinlich die Mischung ( $\text{Ag,Au}_2\text{Te}$ ), andere Analysen sind wohl mit Gemengen (Petzit oder Hessit mit Calaverit) durchgeführt worden. — *Coloradoit*. Eisenschwarz mit muscheligem Bruch, ziemlich verbreitet. Leicht vor dem Lötrohr schmelzbar, schmilzt auf Kohle schnell, färbt die Flamme lebhaft bläulichgrün, entwickelt dichte, weiße Dämpfe und verschwindet rasch vollständig. Die Analyse 4. bestätigt die Formel  $\text{HgTe}$ , D. 8,07. Andere Analysen schienen auf  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$  zu deuten. — *Altait*. Vorher nicht bekannt, in geringer Menge in der Great Boulder Propriety-Goldgrube konstatiert. Bleigrau, zuweilen gelblich angelauten. Kubisch vollkommen spaltbar. Äußerlich zwar Bleiglanz ähnlich, doch wurde mit Lötrohr u. auf nassem Wege Blei und Tellur, sowie die Abwesenheit von Schwefel nachgewiesen:

	Te	Au	Ag	Hg	Cu	Ni	Fe	S	Summe
1.	59,69	38,70	1,66	—	0,21	—	0,18	0,09	100,53
2.	60,45	29,85	9,18	—	0,15	0,10	—	—	99,96
3.	32,60	24,33	40,70	—	0,10	—	0,07	—	99,71
4.	39,38	—	—	60,95	—	—	—	—	100,33.

(Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London 13. 268—90; Z. f. Kristall. 41. 413—16. 1/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Kristallformen von Carbiden und Siliciden von Eisen und Mangan (Ferromangan etc.)*. MALLARD, RATHKE u. BRAUNS haben bereits konstatiert, daß das Spiegeleisen kristallinisch-blättrige Struktur und weniger Mn hat, während das Ferromangan mit höherem Mn-Gehalt nadelig bis säulig kristallisiert. Das System war nicht sicher zu bestimmen. Trotz teilweisen Ersatzes von C durch Si hatten die vom Vf. untersuchten Kristalle die Zus. des gewöhnlichen Ferromangans. Es wurden die in der Tabelle angegebenen Zahlen gefunden.

4. (Siliciferromangan) enthielt auch 0,17% P und eine Spur Schwefel, bei 6. wurde etwas Graphit zwischen den Kristallen wahrgenommen. Alle Kristalle waren stahlgrau, oft bronzegelb angelauten, lebhaft metallglänzend, sehr spröde, Härte zwischen 6 und 7, nicht magnetisch. Es konnten scharf zwei Gruppen unterschieden werden: Kristalle mit rhombischer Prismenzone, dabei wurde an 1. durch Endflächen das rhombische System erwiesen (0,65 : 1 : 0,67); ferner Kristalle mit pseudohexagonaler Prismenzone und zwischen 59 und 61° schwankenden Winkeln, an 4. durch Endflächen als triklin bestimmt (0,58 : 1 : 0,66,  $\alpha = 85^\circ 12'$ ,  $\beta = 97^\circ$



43',  $\gamma = 90^\circ 39'$ ). Vf. meint, der Unterschied in der Kristallform sei nicht ab-

	Fe	Mn	C	Si	Prismenwinkel
1.	34,80	56,80	3,90	3,31	66° approx.
2.	{ 59,35 60,00	32,50 33,40	6,08 5,85	0,37 } 0,23 }	67° 32'
3.	48,10	44,05	6,40	1,35	67° 33'
4.	67,40	20,10	1,63	10,50	60°
5.	wenig	—	—	wenig	—
6.	29,80	61,98	6,83	0,26	—
7.	—	80	—	wenig	—

hängig vom Mn-Gehalte, sondern es liege eine isodimorphe Reihe vor. (Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London 13. 296—302; Z. f. Kristall. 41. 417 bis 419. 8/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

**B. Brauns, Über Neubildung von Schwefelkies.** An einem in der Ostsee gefundenen, stark verrosteten Anker haben sich Auswüchse gebildet. Dieselben sind bis 20 cm lang, bis 3,5 cm dick und bestehen aus durch Schwefelkies verkittetem Sand. Der Schwefel stammt von faulenden organischen Substanzen, der Anker lieferte das Eisen. In Mooren findet sich Schwefeleisen namentlich in den tieferen, von der Luft abgeschlossenen Schichten, gelangt es durch Zufall an die Oberfläche, so liefert es durch Oxydation Sulfate und freie Schwefelsäure. H. MINSSEN beschrieb (Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im deutschen Reiche 1904. 1) bis zu 2 cm grofse, wohlausgebildete Durchwachsungskristalle von Gips, die an der Oberfläche eines schlesischen Moors gefunden worden sind. Eine Moorprobe von der Oberfläche des nämlichen Moors enthielt 8,26% Schwefelsäure mit 3,346% freier S., eine solche aus tieferen Schichten 13,757% mit 6,055% freier Schwefelsäure. Dabei ergab die Oberfläche, auf 100 Teile Trockensubstanz berechnet, noch 25,595%, die tieferen Schichten noch 37,154% unzersetztes zweifach Schwefeleisen. Die Gesamtmenge der an Eisenoxydul gebundenen, der freien und der noch als Schwefeleisen vorhandenen Schwefelsäure berechnet MINSSEN pro Hektar an der Oberfläche von 0—20 cm Tiefe zu 203 458 kg, in der Tiefe von 20—60 cm zu 1 084 000 kg. Es leuchtet ein, welche Bedeutung der Nachweis der B. so bedeutender Eisenkiesmengen in geologisch kurzer Zeit bei der Diskussion über die B. von Kieslagerstätten haben kann. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 714—16. [1/12.\* 1905.] Kiel.) HAZARD.

**R. H. Solly, Bleisulfarsenite aus dem Binnental. Teil IV. Seligmannit; mit einer ergänzenden Notiz über Baumhauerit.** Am Seligmannit wurde Härte 3 und 0,9233 : 1 : 0,8734 konstatiert, im übrigen siehe Z. f. Kristall. 37. 321; C. 1903 I. 1369. (Min. Magaz. London 13. 336—41; Z. f. Kristall. 41. 421—23. 8/12. 1905. Cambridge. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

**W. B. Giles, Bakerit (ein neues Calciumborosilikat) und Howlit aus Californien.** Bakerit,  $8\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet grofse Adern und Knoten in den Minen der Borax Consolidated Company in der Mohavewüste im Bezirk San Bernardino. Er ist amorph, porzellanartig, weifs oder blaufgrün, Härte 4,5, D. 2,73. Analyse 1a. weifs, 1b. blaufgrün. — Howlit, bisher nur aus Neuschottland bekannt, ist in den genannten Minen reichlich vorhanden, zum Teil in grofsen, zerreiblichen MM kleiner, weicher, schuppiger Kristalle, zum Teil in harten, felsähnlichen, amorphen MM. und dient zur Borsäuregewinnung. Begleiter sind Natroborocalcit und Colemanit. 2a. weisse, schuppige Kristalle, 2b. amorphe, weisse MM.

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + MgO
1 a.	27,74	34,88	28,45	8,30	0,63	—
1 b.	26,85	35,22	28,05	8,66	1,22	—
2 a.	44,38	28,45	15,50	11,58	—	0,09
2 b.	43,78	28,44	15,33	11,39	—	1,06.

(Min. Magaz. London 13. 353—55; Z. f. Kristall. 41. 424—25. 8/12. 1905. Leyton. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

A. Bygdén, *Analysen einiger Mineralien von Gellivare Malmberg*. In einer der Gellivare-Gruben, Selet, ist das Eisenerz von einer eigentümlichen Breccie begleitet, die mit den mittelschwedischen Skarnbildungen verglichen worden ist. In derselben finden sich auf Hohlräumen *Desmin* (Analyse 1, danach die Formel 2RO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 13SiO<sub>2</sub> + 14H<sub>2</sub>O) und *Chabasit* (Analyse 2, danach RO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O, u. 3. mit D. 2,09, wonach die Formel 2RO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 9SiO<sub>2</sub> + 13H<sub>2</sub>O lautet).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SrO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	58,22	14,68	0,22	0,11	7,66	—	0,51	0,44	18,22	100,06
2.	47,39	18,66	0,20	0,29	8,34	0,96	0,44	2,17	21,85	100,30
3.	49,87	17,21	0,49	0,46	7,74	0,61	0,30	2,27	21,15	100,10.

(Bulletin Geol. Inst. Univ. Upsala 6. 92; Z. f. Kristall. 41. 429—30. 8/12. 1905. Upsala. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

H. A. Miers, *Experimentelle Geologie*. Vf. bespricht in dem vor der British Association for the Advancement of Science in Südafrika 1905 gehaltenen Vortrage die wichtigsten neueren experimentell geologischen Arbeiten, und zwar in erster Linie die von VAN'T HOFF, DOELTER u. VOGT. Er kommt zu dem Schluss, „dafs die meisten, wenn nicht alle Züge in der Gesteinsentwicklung den gewöhnlichen Vorgängen der Kristallisation gleichlaufend sind, dafs aber Bewegung, Übersättigung u. Unterkühlung die wichtigsten Faktoren sind.“ (Naturw. Rundsch. 20. 621—24. [7/12.\*] 637—41. [4/12.\*] 1905.) ETZOLD.

L. Collot, *Diffusion von Barium und Strontium in sedimentären Gesteinen; Entstehung von Pseudomorphosen und Pseudoorganismen*. Vf. berichtet über Beobachtungen an Fossilien, welche zeigen, dafs Ba und Sr in die verschiedensten geologischen Sedimente gelangen, hier mancherlei Umwandlungen erleiden u. Gestalten annehmen können, die sehr an Organismen erinnern. So sind die *Astraea confluens MICHELINS* und die *Stellispongia fasciculata D'ORBIGNYS* nichts anderes als zum Teil in Calcit übergegangene kugelige Konkretionen von Baryt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 832—34. [20/11.\* 1905].) HAZARD.

J. Park, *Notizen über das Vorkommen von gediegen Blei zu Parapara, Collingwood*. Kleine unregelmäßige Kügelchen (1—4 mm) und dicke Platten (von 2,5 bis 10 mm Länge) von weichem gediegen Blei kommen in beträchtlicher Menge (etwa 11 kg auf 3 kg Gold) in Goldseifen zu Parapara, Collingwood Co., Neu-Seeland, vor. Das Blei ist geschmeidig und enthält Spuren von Au und Ag. Es ist sonst vollkommen rein, namentlich frei von Arsen und Antimon. Der Ursprung ist nicht festgestellt, in der Nähe stehen Kalk, Quarzit, Glimmer und Talkschiefer, sowie Gabbro an. (Trans. New-Zealand Inst. 35. 403—4; Z. f. Kristall. 41. 407—8. 8/12. 1905. Otago. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. C. Jenkins, *Über ein interessantes Vorkommen von Gold in Victoria*. Gold kommt zu Clombinane bei Wandong an der Melbourne-Sydney-Eisenbahn vor, mit

Quarz, Limonit, Antimonit und sekundärem Antimonoxyd in kleinen vertikalen Trümmern, die einen 15—60 m mächtigen Gang eines „intermediären“ Eruptivgesteins durchqueren. Die Trümer verschwinden etwa 30 cm von den Ganggrenzen, als ob sie Kontraktionsspalten erfüllten. Das Gold liegt hauptsächlich auf dem Antimonit sowie auf und in Quarzkristallen, ist also die jüngste B. und wurde auf früher gebildetem Antimonit, wahrscheinlich auch mittels desselben präzipitiert. (Rep. Australasian Assoc. for Advancement of Science 9. 308; Z. f. Kristall. 41. 407. 8/12. 1905. Melbourne. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Richard Pilz, *Die Bleiglanzlagerstätten von Mazarrón in Spanien*. Eine Eruptivmasse, die sich zu Andesit u. Dazit differenziert erweist, setzt in aus Kalkstein, Dolomit und Schiefer bestehendem Urgebirge auf, trägt noch Schollen von solchem und wird von in ungestörter Lagerung befindlichen, tertiären Kalksteinen, Mergeln und Konglomeraten überlagert. Durch Kontraktion des erstarrenden Magmas und durch postvulkanische Prozesse sind Spalten entstanden, die namentlich den Dazit, aber auch eingeschlossene Schollen von Glimmerschiefer, Amphibolit, Dolomit und Quarzit durchsetzen oder im Kontakt zwischen Dazit und solchen Schollen auftreten. Hauptsächlich sind auf den Gängen Eisen-, Perl-, Braunspar zum Absatz gelangt, aufser diesen finden sich noch Schwerspat, Quarz und Gips. Das hauptsächlichste Erz ist Bleiglanz mit einem Maximalgehalt von 81% Blei u. 2—3 Unzen Silber pro Zentner Blei. Weitere Erze sind Zinkblende mit wenig Silber (in einem Falle 30 g pro Tonne), Pyrit, Markasit (mit einmal 120 g Silber pro Tonne), Kupferkies, Magneteisenerz, Eisenglanz, Quecksilber(?) etc. Die paragenetischen Verhältnisse sind nicht konstant, sicher ist nur, das die Zinkblende älter ist als der Bleiglanz. Erstere findet sich nur auf den Gängen mit Eisen- u. Schwerspat als Hauptgangarten, nicht auf denen mit Perlspar. Magnetit ist stets mit Zinkblende vergesellschaftet, Quarz mit Eisen- und Schwerspat. Am reichsten sind gewöhnlich die Stellen, wo sich mehrere Gänge zusammenscharen, ferner die, wo die Gänge von Urgebirgsschollen abgeschnitten werden, schliesslich solche, wo die Gänge dem Kontakt zwischen dem Dazit und den Schollen folgen. Als Regel für die Erzführung hat sich bei den in den Eruptivmassen aufsetzenden Gängen ergeben, das diese Erzführung an den quarzführenden glimmerarmen Andesit gebunden ist. Je quarzärmer und glimmerreicher der Andesit ist, desto geringer ist die Hoffnung auf Erzreichtum der Gänge. Zu erwähnen ist noch, das die Gesteine durch Thermalwässer vielerorts gebleicht u. kaolinisiert worden sind, das schwefelsäurehaltige Wässer Alaunsteinbildungen verursacht haben, und das schliesslich Kohlensäureexhalationen dem Bergbau lästig, ja gefährlich werden. Der Bergbau von Mazarrón ist sehr alt, vielleicht haben ihn schon die Phönizier aufgenommen; unter der römischen Herrschaft erreichte er eine hohe Blüte, ruhte dann lange Zeit, wurde aber Ende des vorigen Jahrhunderts wieder so ergiebig, das die Grube Triunfo von 1888—1904 rund 155 000 t 60% ig. Bleiglanz brachte. Jetzt scheint die Höhe überschritten zu sein; ob die in jüngster Zeit im Coto Fortuna begonnene bergbauliche Tätigkeit eine neue Blüte bringen wird, kann erst die Zukunft lehren. (Z. f. prakt. Geologie 13. 385—409. [5/11.\* 1905]) ETZOLD.

J. B. Scrivenor, *1. Anatas in der Trias von Mittelengland. 2. Ein besonderes Vorkommen von Magnetit im Oberen Buntsandstein*. Im Keupersandstein und Buntsandstein grosser Strecken von Mittelengland finden sich zahlreiche Anatastskristalle von 0,025—0,17 mm Durchmesser, die meist farblos sind. Während die begleitenden Zirkone, Rutile, Turmaline, Staurolithe zumeist deutlich gerundet sind, besitzen die Anatase scharfe Ausbildung und sind wohl sekundär aus Ilmenit und Sphen entstanden mit Leukoxen als Zwischenprod. — Sehr kleine, wohlausgebildete Oktaeder

und Würfel im Oberen Buntsandstein bei Hinksford sind vermutlich entweder aus Siderit, dem ursprünglichen Zement des Sandsteins, durch Oxydation entstanden, oder es sind wahrscheinlicher Pseudomorphosen nach Pyrit. (Min. Magazine. London 13. 348—52; Z. f. Kristall. 41. 424. 8/12. 1905. London. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

**T. H. Holland**, *Die Glimmervorkommen in Indien*. Eine eingehende Beschreibung der mineralogischen und chemischen Beschaffenheit, des geologischen Vorkommens, der geographischen Verbreitung und technischen Anwendung des Glimmers in Indien. Hervorgehoben sei folgendes: Die großen „Bücher“ von Glimmer (bis 3 m Durchmesser) kommen in Pegmatitgängen vor, die meist in Glimmerschiefer, Quarzit etc. der oberen archaischen Formation liegen. Vf. neigt zu der Meinung, daß die Pegmatite in Form eines wss.-feurigen Schmelzflusses als wasserreiche Reste eines granitischen Magmas in die Schiefer eingedrungen sind und durch Absorption der sie umgebenden Gesteine modifiziert sein können. Er nimmt an, daß der Glimmer möglicherweise durch die Wrkg. fluorhaltiger Dämpfe auf Andalusit und ähnliche Mineralien der Schiefer entstanden sein kann, wie bei der DÖLTERSchen Synthese von Glimmer aus Andalusit und fluorkieselsaurem Kalium- und Aluminiumfluorid. (Memoirs Geol. Survey of India 34. 11—121; Z. f. Kristall. 41. 405—6. 8/12. 1905. Calcutta. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**J. J. H. Teall**, *Über Entdolomitisierung*. In der Nähe des plutonischen Komplexes von Cnoc-na-Sroine ist der Durnessdolomit in einen Marmor mit Forsterit, Tremolit, Diopsid und Brucit umgewandelt. Der Marmor besteht hauptsächlich aus Kalkspat mit etwas Dolomit, dessen Menge in umgekehrtem Verhältnis mit der der Magnesiasilikate und des Brucits steht. Forsterit, Serpentin und Tremolit sind stets in Gesellschaft mit Kalkspat, während der Diopsid zuweilen mit Dolomit vorkommt. Die im Dolomit als Feuerstein vorhandene  $\text{SiO}_2$  hat sich mit den Basen (besonders  $\text{MgO}$ ) unter  $\text{CO}_2$ -Verlust verbunden, wobei Kalkspat ausgeschieden wurde. Im Diopsid ist das Verhältnis  $\text{Ca}:\text{Mg}$  gleich dem bei Dolomit, daher hat bei der Umwandlung in Diopsid keine Kalkspatausscheidung stattgefunden. Das Verhältnis der Basen ist bei der Entdolomitisierung unverändert geblieben, nur  $\text{CO}_2$  ist ausgetrieben worden. Es findet auch ohne Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  eine Entdolomitierung statt unter Entweichung von  $\text{CO}_2$  (namentlich aus  $\text{MgCO}_3$ ), wodurch ein Gemisch von Kalkspat und Periklas entsteht. Aus dem letzteren wird sodann der Brucit unter Wasseraufnahme gebildet. Der Predazzit von Tirol ist von gleicher Beschaffenheit und wahrscheinlich auch von gleichem Ursprunge. (Brit. Assoc. Rep. 1903. 660—61; Geol. Mag. [4] 10. 513—14; Z. f. Kristall. 41. 400. 8/12. 1905. London. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**E. Haase**, *Kann der Porphyry von Schwertz als die Urform der Hallischen Porphyre betrachtet werden?* Vf. weist die von LASPEYRES aufgestellte Hypothese zurück, daß die Hallischen Porphyre ursprünglich schwarze Grundmasse und statt der rötlichen Orthoklase glashelle Sanidine besessen hätten. Die schwarze Farbe des Porphyrs von Schwertz rührt von Magnetit, nicht von Eisenoxydulsilikaten her. Aus der Verwitterung von letzteren kann also auch das rote Eisenoxyd der roten Porphyre nicht stammen, ebensowenig aber ist dasselbe vom Magnetit herzuleiten, da sich in diesem Falle etwas von der stattgehabten Zers. und Fortführung nachweisen lassen müßte. Ein vorgeschrittener Zersetzungsprozess ist am roten Porphyry nicht nachweisbar, wohl aber weisen von Klüften aus die schwarzen wie die roten Porphyre die nämlichen Verwitterungserscheinungen auf. Was schliesslich die Trübung der Orthoklase anlangt, so ist dieselbe nicht auf verwitterte Partien beschränkt und rührt von Poren her, nicht von der beginnenden Verwitterung.

Am wahrscheinlichsten darf man nach alledem den schwarzen Porphyr als Schlierenbildung im roten auffassen. (Z. f. Naturw. 77. 345—58. [5/9.\* 1905.]) ETZOLD.

Albert Michel-Lévy, *Petrographische Untersuchung einiger vulkanischer Gesteine des Tuamotou-Archipels und der Insel Pitcairn*. Es liegen zwei Reihen von Basaltgesteinen vor: 1. mehr saure Andesitbasalte mit Übergängen zu olivinführenden Andesiten und Tachylyten; 2. mehr basische Labradorbasalte, bald sehr augitreich, bald reich an Olivinen der ersten Generation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 895—97. [22/11.\* 1905.]) HAZARD.

T. H. Holland, *Über die Konstitution, Entstehung und Entwässerung des Laterits*. Die BAUERSchen Resultate über die Lateritenstehung auf den Seychellen (N. Jahrb. f. Mineral. 1898. II. 163; C. 1899. I. 144) gelten auch für den indischen Hochlaterit, d. h. den daselbst nicht durch W. separierten. Der Hochlaterit, sowie das aus Laterit mit viel  $\text{CaCO}_3$  bestehende Material auf der Ostseite der Western Ghâts in Malabar, das *Kunkar* genannt wird, entsteht durch Umwandlung eines Eruptivgesteins von der Oberfläche her. Beide sind für warmes, feuchtes Klima charakteristisch und werden nur da gefunden, wo die Wintertemperatur nicht unter einen gewissen Punkt sinkt. Auch die Zus. (Aluminiumhydroxyd) weist auf eine von der des  $\text{SiO}_2$  enthaltenden, durch Dämpfe oder Fl. bei höherer Temperatur gebildeten Kaolins verschiedene Art der Entstehung hin. Vf. vermutet, daß ein nur in bestimmter Wärme gedeihendes Bakterium die Gesteinsumwandlung bewirken könnte, wodurch sich das V. von Laterit in beträchtlicher Höhe in Indien erklären würde, weicht doch in den Nilgiri- und Palnibergen die Temperatur während des ganzen Jahres nur wenig von  $15,5^\circ$  ab. Laterit und Kunkar entstehen auf gleiche Weise, aus letzterem wird nur durch übermäßigen Regen das  $\text{CaCO}_3$  entfernt. Der Laterit und der ganz ähnliche Bauxit ist ein Gemisch von wasserhaltigem Aluminiumoxyd mit schwankender Zus. zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Gibbsit) und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Diaspor) und verschiedenen Eisenhydroxyden. Beim Aufbewahren entfernt sich allmählich das W., und die Farbe wird dunkler. Auch haben die Laterite tieferen Niveaus, welche aus den Hochlateriten durch Separation in W. entstehen, einen niedrigeren Wassergehalt wie diese. Nach Vfs. Meinung liegt hierbei eine gewisse Neigung zur B. von niedrigeren kristallinen Hydraten (Goethit, Diaspor) vor, während die höheren Hydrate (Gibbsit, Limonit etc.) wenig oder kaum kristallinisch sind. Die zur Entwässerung des Gibbsits, resp. Limonits nötige Energie soll durch die Kristallisation des daraus entstehenden Diaspors etc. geliefert werden. (Geological Magazine 10. 59—69; Z. f. Kristall. 41. 397—98. 8/12. 1905. Calcutta. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. F. Collins, *Das Wollastonitgestein der Santa Fé-Mine im Staate Chiapas (Mexiko) und seine Begleitminerale*. Fast reiner, weißer, durchsichtiger Wollastonit (D. 2,88) bildet eine mächtige kuppenartige Gesteinsmasse von 400 Yards Durchmesser. Dieselbe wird nach dem Rand zu mehr körnig, es tritt Granat auf, und schließlic geht das Gestein in die abbauwürdigen Erzlager über, bestehend aus Bornit und Chalkopyrit mit etwas Bleiglanz, Pyrit, Enargit. Vf. hält den Wollastonit für eruptiv, die Erzlager für magmatische Spaltungsprodd. Wollastonitkristalle von Fußlänge finden sich in Hohlräumen aufgewachsen. Goldhaltiger *Linnait*, immer mit dem Ag- und Au-haltigen Bornit vergesellschaftet, gab 44,31 S, 29,64 Co, 17,15 Ni, 3,32 Fe, 5,32 Cu, 0,53 Au, 0,13 Ag, 0,43 Gangart, entsprechend der Formel  $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co})\text{S} \cdot \text{CoS}_2$ . (Min. Magaz. 13. 356—62; Z. f. Kristall. 41. 425—26. 8/12. 1905. London. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

A. C. Cumming, *Coorongit, ein südaustralischer Elaterit*. Der Coorongit bildet

weiche, elastische, bis 1 cm dicke Blätter auf dem Boden im Cooronggebiete, Südaustralien. Er ist schwarz, mit grauer Oberfläche, kautschukähnlich. Durch Extraktion mit  $CS_2$  gibt er erstens einen klaren, gelben, wachsigem Körper, der bei  $35^\circ$  weich, bei  $42^\circ$  fl. wird. L. in Bzl., Ä., Chlf.,  $CS_2$ , unl. in W. und A. Nicht verseifbar. Analyse: 77,91 C, 11,92 H, 10,17 O (Diff.), ungefähr  $C_{10}H_{15}O$  entsprechend. Zweitens einen unl. Rückstand wie Korkfeilspäne mit Sand. Analyse (nach Abzug von 30—40% Asche): 64,22 C, 10,52 H, 25,26 O (Diff.), entsprechend ungefähr  $C_{10}H_{20}O_3$ . Mit Kalilauge verseifbar. Wahrscheinlich durch Oxydation aus dem l. Körper entstanden. Da Phosphorsäure fehlt, ist der Coorongit wahrscheinlich nicht tierischen Ursprungs, vielleicht dem Kautschuk verwandt. (Proc. Roy. Soc. Victoria 15. 134—40; Z. f. Kristall. 41. 407. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

N. H. J. Miller, *Der Gehalt des Regenwassers von Rothamstead an Ammoniak- und Nitratsstickstoff und Chlor*. Vf. berichtet über die Unters. der Regenwässer von Rothamsted aus den Jahren 1888—1901. Der durchschnittliche Gehalt an N in Form von Ammoniak und Salpeter- (bezw. salpetrige) Säure betrug 3,84 Pfd. per Morgen u. Jahr, der relative Gehalt an  $NH_3$  und Nitratsstickstoff 70 und 30% der totalen Menge. Der grösste Gehalt an N in Form von  $NH_3$  u.  $HNO_3$  während der genannten Periode betrug 4,43 Pfd. (1899—1900), der niedrigste 3,31 Pfd. Die jährlichen Schwankungen, ebenso die Unterschiede in dem Gehalt der Sommer- und Winterniederschläge sind in Tabellen niedergelegt. Ebenso sind Vergleiche mit Regenwasserunterss., die an anderen Orten im Laufe der letzten 40 Jahre ausgeführt worden sind, angestellt. Die Best. des in Form von Nitriten vorhandenen N ist nicht besonders ausgeführt worden; aus solchen an anderer Stelle ausgeführten Best. geht jedoch hervor, dass der Gehalt an N in dieser Form gewöhnlich unbedeutend ist. Unter Berücksichtigung des Gehaltes an organ. N, über dessen Best. im Regenw. nützliche Analysen von FRANKLAND vorliegen, beträgt übrigens der Gehalt an Totalstickstoff 3,84 (vgl. oben) u. 1,35 Pfd. oder ca. 5,2 Pfd. per Morgen u. Jahr. — In gleicher Weise wie über den N-Gehalt sind die Best. über Chlor- und Schwefelsäuregehalt des Regenwassers in Tabellenform wiedergegeben. An die Abhandlung schließt sich noch eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über Regenwasserunterss. an. (Journal of Agric. science 1. 280—303. 1905. Sep. v. Vf.)

HÖNIGSBERGER.

## Analytische Chemie.

Anton Pauly, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten*. Der geometrische Ort aller Brechungsindizes bei einem optisch einachsigen Mineral ist ein Rotationsellipsoid, durch den jeder Mittelpunktsschnitt eine Ellipse bildet. Sind die zwei Achsen der Ellipse gegeben, so lässt sich jeder Radiusvektor aus dem Winkel, den er mit den Achsen einschließt, berechnen:

$$p_1 = \frac{a \cdot b}{\sqrt{b^2 \cdot \sin^2(a p) + a^2 \cdot \cos^2(a p)}}$$

Da die Achsen der Ellipse gleich den Hauptbrechungsexponenten des einachsigen Minerals gemacht werden,  $a = w$ ,  $b = \xi$ , so sind die Radiusvektoren  $p = n$  gleich den zwischen  $a = w$  und  $b = \xi$  liegenden Brechungsexponenten. Auf dieser Überlegung beruht eine vom Vf. benutzte Modifikation der AMBRONN'schen Methode zur Best. des Brechungsexponenten (Kgl. sächsische Gesellsch. der Wissenschaften 1893. 3).

Man gibt von der zu untersuchenden Fl. ein Tröpfchen auf eine parallel zur

Hauptachse geschnittene Platte aus Doppelspat, dessen Hauptbrechungsexponenten für Na-Licht  $w_{Na} = 1,6585$ ,  $\xi_{Na} = 1,4864$  sind, während alle anderen Indizes, also auch der mit dem Index der Fl. übereinstimmende, auf der Ellipse liegen, bringt ein Deckglas darüber, schaltet den Polarisator ein, dreht den Objektisch mit dem Präparat so lange, bis die Unebenheiten der Oberfläche desselben oder die Grenzen des Randes verschwinden (SCHRÖDER von DER KOLK, Kurze Anleitung zur mikroskop. Kristallbest., Wiesbaden 1898; AMBRONN, Kgl. sächsische Gesellsch. d. Wissenschaften, Leipzig 1896), liest den Winkel  $A$  ab, dreht weiter, bis die Grenzen wieder verschwinden, und liest den Winkel  $B$  ab.  $\frac{1}{2}(A-B) = V$  ist dann der Winkel, um den man den Doppelspat drehen müßte, den der zu suchende Brechungsexponent mit dem Hauptbrechungsexponent einschließt.  $n$  kann man nun nach der oben angegebenen Formel berechnen oder graphisch bestimmen, wenn man sich ein Schema anlegt, auf dessen horizontaler Koordinate man in Intervallen von 0,01 zu 0,01 die Brechungsexponenten, auf dessen vertikaler Koordinate man die Winkel  $V$  abträgt. Durch Anwendung der Immersionsmethoden und nachheriger Best. des Brechungsexponenten des Flüssigkeitsgemisches kann man auch die Indizes fester Körper, besonders von Mineralien, bestimmen.

Vf. hat nach seiner Methode die Brechungsexponenten einiger Fl. für Na-Licht bei  $15^\circ$  bestimmt: Benzol 1,50095, Nitrobenzol 1,55325, Cedernöl 1,51525, Methyljodid 1,7425. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 344—48. 14/12. [29/9.] 1905. Wien.)

LEIMBACH.

F. Henz, *Bestimmung der Säure in Abgasen*. Als Absorptionsgefäß wird ein pfeifenähnliches Glasgefäß vorgeschlagen, etwa von der Form der alten GAY-LUSSACSchen (Schwanenhals-)Bürette. Man beschickt mit 25 ccm n. NaOH, saugt ein gemessenes Gasvolumen (durch Auslaufen von W. aus einem großen Steintopf bestimmt) hindurch, gießt ohne Auswaschen in ein Becherglas aus, titriert mit  $\frac{1}{2}$ -n. S. bis zum Umschlag, gießt in das Absorptionsgefäß zurück, bläst in das Becherglas aus und titriert zu Ende. (Z. f. angew. Ch. 18. 2002. 22/12. [27/11.] 1905.)

W. A. ROTH-Berlin.

August Hesse, *Untersuchung von Wässern, die für Molkereizwecke bestimmt sind*. Für den Molkereibetrieb ist die Güte des im Betriebe verwendeten W. von ganz besonderer Bedeutung, da das W. mit an und für sich leicht verderblichen Prodd., wie Butter, Rahm, in Berührung kommt, die leicht Geschmacks- und Geruchsstoffe annehmen und geeignet sind, die Übertragung von Krankheitskeimen zu bewirken. Vf. teilt 85 Wasseranalysen mit, ohne jedoch spezielle Gesichtspunkte für Beurteilung eines W. für Molkereizwecke zu geben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 552—61. Dez. 1905. Güstrow.)

WOY.

W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, *Die Bestimmung des in Seewasser aufgelösten Sauerstoffs*. Vf. besprechen die bei der Best. des im W., in erster Linie Seew., aufgelösten Sauerstoffs im Gebrauch befindlichen Methoden und vergleichen insbesondere die Methode ROMIJNS (Chemisch Weekblad 1. 767—769) mit der Methode, die BJERRUM benutzt hat (Meddelsler fra Kommissionen for Havundersøgelser, serie Hydrografi, Bind 1. No. 5. Über die Best. von Seewasser, Kopenhagen 1904). Die letztere ist eigentlich die WINKLERSche Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2843; C. 88. 1590) und bedient sich zum Nachweis des Sauerstoffs der Rk. desselben mit  $MnCl_2$  (auf 150 ccm Seewasser  $\frac{1}{2}$  ccm einer Lsg. von 40 g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  in 100 ccm W.) bei Ggw. von NaOH u. KJ (1 ccm einer Lsg. von 36 g NaOH und 10 g KJ in 100 ccm W.). Das Reaktionsgemisch muß man sofort nach Entnahme des Seew. ansetzen und gut verschlossen aufbewahren, die Ausführung der Jodbest. aber, vor der man noch 2 ccm 30%ige HCl zugibt, kann man auch am Ende der Reise nach langer Zeit vornehmen. ROMIJN wendet im

wesentlichen dieselbe Methode an, setzt aber zur Auflösung des bei der Rk. gebildeten Nd. Seignettesalzlsg. hinzu.

Vf. haben nun gefunden, daß die beiden Methoden für destilliertes u. Dünenwasser nahezu dieselben Werte liefern. Bei destilliertem W. schaden 3 ccm der Seignettesalzlsg. nichts, bei Dünenwasser haben sie einen geringen Einfluss. Bei Brakwasser aber u. Seew., wo der Zusatz von 3 ccm Seignettesalzlsg. zum Klären der Fl. nötig ist, scheint die Methode von ROMIJN zu niedrige Werte zu geben. Zusatz von mehr Mangansalz ändert daran nichts. Verss. mit künstl. Lsg. von NaCl, MgCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> lehrten, daß die Methode von ROMIJN bei Ggw. v. 1,32‰ Mg um 88% zu niedrige Werte für den Sauerstoffgehalt des W. gab gegenüber der Methode von BJERRUM u. bei Ggw. von 0,43‰ Ca 10–13% zu niedrige Werte, während die Ggw. von Na keinen Einfluss hatte. Ca scheint die Wrkg. des Mg zu vermindern. (Chemisch Weekblad 2. 781–791. 9/12. [November] 1905. Helder, Rijks-Inst. voor het Onderzoek der Zee.) LETMBACH.

**J. Petrow**, *Über den neuen Indikator aus Rotkohl (Blaukraut) für die Alkalimetrie.* (Vgl. FULD, Münch. med. Wehschr. 52. 1197; C. 1905. II. 1192; KREBITZ, Seifensiederzeitung 32. 588; C. 1905. II. 1192.) Vf. bestätigt die Angaben über Brauchbarkeit dieses Indikators und empfiehlt zu seiner Darst. folgende Methoden: 1. Man kocht 500 g zerkleinerten Rotkohl 1 Stunde mit 1 l W., so daß 750 ccm Auszug erhalten werden, und fügt 250 ccm 95%ig. A. zu, wodurch die Lsg. das Verhältnis 1 : 2 hat und monatelang unverändert haltbar ist. — 2. Man erschöpft 500 g im Perkolator mit 1 l ca. 70%ig. A. und erhält ebenfalls einen Auszug 1 : 2; beide Auszüge sind blauviolett, verbrauchen noch Alkali, man setzt deshalb zur Neutralität noch so viel Alkali zu, daß 50 ccm durch einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali grün werden. Diese Lsg. ist bläulich, bei starker Verdünnung kaum wahrnehmbar gefärbt. — Zur Darst. von Reagenspapier dampft man den wss. Auszug auf ca.  $\frac{1}{8}$  der Menge des angewendeten Rotkohls ein, filtriert und trinkt damit Filtrierpapier. — Mineralsäuren und fixe Alkalien geben deutlicheren Umschlag (erstere nach Rot, letztere nach Grün) als Essigsäure und die Carbonate. Überschüssige H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bewirkt Rotfärbung, die grüne Färbung tritt rascher ein als die rote.

Im allgemeinen ist dieser Indikator wohl verwendbar, hat aber vor den meist gebrauchten Phenolphthaleïn und Methylorange kaum einen Vorzug. Auch zur Best. der freien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der schwefelsauren Tonerde und in Alaunlsg. gibt die übliche Campecheholzabkochung die gleichen Resultate. Essigsäure Tonerde reagiert gegen Lakmus sauer, gegen Rotkohlindikator violett, grössere Mengen freier Essigsäure haben kaum Einfluss auf die Färbung. (Pharm. Zeitung 50. 990. 25/11. 1905.)

BLOCH.

**Martin Heidenhain**, *Die Trichloressigsäure als Fixierungsmittel.* Vf. benutzt als ein stark u. sicher eiweißfällendes Reagens zu Fixierungszwecken bei mikroskopischen Präparaten Trichloressigsäure in meist 5%iger, seltener bis zu 10%iger Lsg. Die Eigentümlichkeiten u. Vorzüge des Mittels sind die folgenden: 1. Es fällt alle Eiweiße, auch die Mucine. Es konserviert aber die serösen Drüsengranula nur längs der Oberfläche der Stücke. 2. Das Reagens dringt sehr rasch ein u. fixiert auch große Stücke binnen kurzem vollständig durch. 3. Die Stücke gewinnen eine gleichmäßige Konsistenz u. betten sich leicht ein. Die Durchdringung mit Paraffin wird besonders nach CS<sub>2</sub>-Durchtränkung selbst für Objekte wie Speicheldrüsen, Pankreas, Muskulatur u. Haut vollkommen. 4. Schrumpfungen finden überhaupt nicht, eher geringe Quellungen statt. 5. Es hinterbleibt eine ausgezeichnete u. nicht modifizierte Färbbarkeit für Karmin, Eisenhämatoxylin u. Anilinfarben. 6. Die feinsten Einzelheiten im Keim u. Plasma bleiben nicht erhalten, Granula aber, Centrialkörper, Spindeln, Chromosomen, Schlufsleisten, Sekretkapillaren, die Muskel-



struktur etc. werden genügend konserviert. Zur Überwindung der Neigung des Bindegewebes, nach der Trichloressigsäurefixierung in W. u. wss. Lsgg. zu quellen, ist es dringend nötig, die Stücke aus der S. sofort in absol. A. zu übertragen, letzteren oft zu wechseln u. diese Behandlung einige Zeit fortzusetzen.

Vor allem wendet Vf. die Trichloressigsäure auch an Stelle der MÜLLERSchen Fl. an, deren Benutzung nur beim Centralnervensystem geboten erscheint, sonst aber zu wenig haltbaren Präparaten führt. (Z. f. wiss. Mikroskop. 22. 321—24. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.) LEIMBACH.

Martin Heidenhain, *Über die Färbung von Knochenknorpel zu Kurszwecken.* Zur Benutzung in mikroskopischen Kursen färbt Vf. 20 bis 25  $\mu$  dicke Schnitte des mit Trichloressigsäure u. absol. A. behandelten u. in Zelloidin eingebetteten Mittelstücks eines kleineren Röhrenknochens mit sehr verd. DELAFIELDSchen Hämatoxylin, das die „Grenzscheiden“ der Knochenkanälchen sehr schön entwickelt, die Grundlamellen dunkler, die HAVERSISchen Lamellen heller färbt. Beim Einlegen in Boraxkarmin extrahiert sich das Hämatoxylin leichter aus den HAVERSISchen, schwerer aus den Grundlamellen, in denen es sich infolge des Alkalischwerdens der Schnitte blaufärbt u. gut konserviert, das Karmin aber färbt die HAVERSISchen Lamellen dunkler, die Grundlamellen heller, wodurch eine schöne Kontrastfärbung zustande kommt. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, daß die im Verhältnis älteren Lamellen mehr Hämatoxylin als Karmin, die jüngeren mehr Karmin als Hämatoxylin aufnehmen. Nach dem Einlegen in Glycerinleim, den sich Vf. herstellt, indem er zu einer w. Lsg. von 45 Tln. Gelatine in 210 Tln. W. 35 Tle. Glycerin gibt, bei 56° filtriert u. tropfenweise 70 Tle. A. hineinrührt, findet im Laufe von Wochen, Monaten, Jahren eine Umfärbung der Präparate statt, weil das Karmin darin l. ist, während das Hämatoxylin konstant bleibt. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 325—30. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.) LEIMBACH.

Martin Heidenhain, *Über die Anwendung des Azokarmins und der Chromotrope.* Vf. hat früher zur Nachfarbe nach Hämatoxylin als Ersatz für die Eosine die Kongofarbstoffe u. Benzopurpurine empfohlen, die mit großem Vorteil aus konz. rein alkoh. Lsg. auf den Schnitt aufgefärbt werden können. Diese vermeiden zwar den Fehler der Eosine, die nur schwierig auf den alk. Schnitt ziehen und stark „schmierig“, sind aber in ihren alkoh. Lsgg. wenig konstant u. leicht unecht und werden außerdem durch Jod, das in den Sublimatpräparaten nach dem Jodieren leicht zurückbleibt, aus wss. Lsg. in schwärzlichen Massen ausgefällt. Sehr schöne Färberesultate hat nun Vf. mit dem Azokarmin B (Bad. Anilin- u. Sodafabr. Ludwigshafen), dem *phenylrosindulintrisulfosauren Na*, erhalten, das sich auch durch besondere Echtheit auszeichnet, ist aber trotzdem zu der Ansicht gekommen, daß sich der Körper für den allgemeinen Gebrauch nicht eignet, weil er sich hin und wieder auf der Oberfläche der Schnitte in kleinen Kristallen absondert.

Bei weitem angenehmer gestalten sich alle Verhältnisse bei Verwendung der *Chromotropen* (Höchster Farbwerk), Azoverbb. der Chromotropsäure, deren beide Sulfogruppen auch nach Absättigen mit Na den Körpern einen schwach sauren Charakter verleihen. Mit ihnen kann man färben 1. aus wss. Lsg. a) auf eine Metallbeize, wobei die Hydroxyle ins Spiel kommen, b) ohne Beize unter Zusatz freier S., wobei die Sulfonsäuregruppen aktiv werden u. die Verankerung der Farbe am Schnitt bewirken. 2. aus alkoh. Lsg., wobei der Chemismus weniger wirksam wird, u. die physikalischen Faktoren des Färbungsprozesses in den Vordergrund treten. Von den vom Vf. untersuchten Chromotropen eignet sich 2B, relativ wenig l. in absol. A., am wenigsten zu Färbezwecken, feinere Strukturteile bleiben hell, 2R stärker l., liefert ein sehr schönes kräftiges Kirschrot, 6B u. 7B sind viel dunkler

u. liefern an den Schnitten ein sehr schönes kräftiges Rubinrot. Das Sediment, das sich auf den Präparaten absetzt, weil beim Filtrieren der alkoh. Farblsg. ein Teil des aufgeschlammten Farbkörpers durch das Filter geht, löst sich leicht beim Auswaschen des gefärbten Präparats in reinem A.

Der gesamte denkbar einfache Färbungsvorgang verläuft mit folgenden Stationen:  
 1. Kernfärbung in DELAFIELDSchen Hämatoxylin, event. Differenzierung desselben, Abwaschen in W., Einlegen in 96%ig. A. 2. Alkaleszieren der Schnitte mit ammoniakalischem A. (1 l absol. A. 1 ccm Salmiakgeist), Nachwaschen mit reinem A. 3. Färbung mittels einer konz. oder verd. alkoh. Chromatropflsg. 4. Auswaschen in reinem absol. A., Xylol, Balsam. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 337—43. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.)  
 LEIMBACH.

Hermann Lienau, *Feuchtigkeit und Konstitutionswasser im Bauxit*. Man begegnet vielfach der Ansicht, daß die anhaftende Feuchtigkeit des Bauxits durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden müsse und nicht im Trockenschrank, da selbst eine Temperatur von nur 100° schon teilweises Entweichen von Hydratw. zur Folge habe. Vf. hat diese Frage experimentell zu lösen gesucht. Wie er schon (Chem.-Ztg. 27. 422; C. 1903. I. 1369) ausführte, lassen sich unter den französischen Bauxiten zwei große Klassen unterscheiden. Die erste gehört der Diasporgruppe an und ist ein Tonerdemonohydrat, während die zweite eigentliche Bauxitgruppe ein Dihydrat ist. Beide unterscheiden sich in der Art der Wasserabgabe sehr merklich. Die erste Gruppe erleidet von 100—200° eine nur ganz geringfügige Erhöhung des Wasserverlustes, 0,09%, so daß anzunehmen ist, daß nach 110° keine Feuchtigkeit mehr vorhanden ist. Bei der zweiten Gruppe betrug der Unterschied im Wasserverlust zwischen 100 u. 200°, 0,45%, ist also nicht mehr zu vernachlässigen. Zwischen 100—110° verläuft die Trocknung analog der ersten Reihe mit einem Verlust von 0,03% im Durchschnitt. Nach 110° wächst der Verlust verschieden rasch, und zwar scheint er im umgekehrten Verhältnis zu der vorhandenen Kieselsäure zu stehen. Über 150° verlieren alle Sorten in beschleunigter Weise W. Das Hydratw. verflüchtigt sich offenbar nicht gleichzeitig, sondern erst nach der Feuchtigkeit. Der gesamte Gewichtsverlust bis 110° ist als Feuchtigkeit anzusprechen. (Chem.-Ztg. 29. 1280—81. 13/12. 1905.)  
 Woy.

Phil. Reimen, *Beitrag zur Analyse von Eisenerz. Bestimmung von Kieselsäure, Baryt, Strontian, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Tonerde, Kobalt und Nickel, Kalk, Chrom, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure*. 10 g des feingepulverten Erzes werden mit der 5-fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat geschm. (bei Ggw. von viel Schwefelmetallen löst man in Königsw.), mit verd. HCl gel., auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit HCl aufgenommen und filtriert. Nach dem Auswaschen mit h. W. bringt man den unl. Rückstand in einen gewogenen Platintiegel, glüht, wägt, versetzt mit Flußsäure, verdampft, glüht und wägt wieder. Die Differenz der Wägungen ergibt den Kieselsäuregehalt. Einen etwaigen Rückstand, bestehend aus SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, sowie Spuren von Fe und Mn, schmilzt man mit Natrium-Kaliumcarbonat, löst in verd. HCl, bringt die Lsg. und einen etwaigen Nd. in ein Becherglas, kocht einige Zeit, filtriert, glüht, wägt den Nd. (BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>), behandelt ihn während 12 Stunden unter häufigem Umrühren mit einer nicht zu verd. Lsg. von Ammoniumcarbonat, giefst ab, behandelt den Rückstand noch mehrmals mit Ammoniumcarbonat, wäscht mit W. aus und trennt in dem noch feuchten Nd. das unzers. gebliebene BaSO<sub>4</sub> durch k. verd. HCl von dem entstandenen SrCO<sub>3</sub>. Im Filter bleibt alles BaSO<sub>4</sub>, welches man glüht und wägt. Die salzsaure Lsg. des SrCO<sub>3</sub> wird zur Verjagung der HCl verdampft, in W. gel., gleiche Teile A. u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) zugefügt u. gekocht. Nach 12-stdg.

Absetzen wird der Nd. von  $\text{SrSO}_4$  filtriert, geglüht und gewogen. Die von  $\text{SiO}_2$  abfiltrierte Fl. füllt man in einen Literkolben bis zur Marke, mischt, versetzt 500 ccm dieser Lsg. sd. mit Ammoniumbisulfit, bis alles  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  reduziert ist, fällt  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  und  $\text{As}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , filtriert, trocknet im Luftbade und schmilzt die Schwefüre in einem Porzellantiegel mit der 4—5-fachen Menge Schwefelleber während 15—20 Minuten auf einer kleinen Gasflamme. Durch Behandlung mit w. W. werden  $\text{Sb}$  und  $\text{As}$  gel., vom  $\text{SbS}$  und  $\text{CuS}$  abfiltriert, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt, aufgeköcht, filtriert, mit h. W. ausgewaschen, getrocknet, mit konz.  $\text{HNO}_3$  oxydiert und wenn sie rein weiß sind, in einer Silberschale mit reinem  $\text{NaOH}$  20—25 Min. geschm. Die erkaltete M. übergießt man mit h. W., rührt beständig um, fügt nach dem Erkalten etwa 75 ccm A., D. 0,83, hinzu, filtriert, wäscht wiederholt mit W. + A., säuert das Filtrat mit  $\text{HCl}$  an, dampft die von A. befreite Lsg. auf etwa 50 ccm ein, neutralisiert mit  $\text{NH}_3$  u. fällt mit Magnesiummischung.  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 \times 48,4 = \% \text{As}$ .

Zur Best. von  $\text{Sb}$  wird das antimonsaure Natrium auf dem Filter mit einer Lsg. gleicher Teile  $\text{HCl}$  u. Weinsäure gel., mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt u. der abfiltrierte, getrocknete Nd. im Verbrennungsschiffchen in einem trocknen  $\text{CO}_2$ -Strom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 71,43 = \% \text{Sb}$ . — Die abfiltrierten, getrockneten Schwefelmetalle von  $\text{Pb}$  und  $\text{Cu}$  werden samt der Filterasche in konz.  $\text{HNO}_3$  gel., nach Zusatz einiger ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Vertreibung der  $\text{HNO}_3$  eingedampft, nach dem Erkalten mit W. verd. und das abfiltrierte, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W. und dann mit A. 3-mal gewaschene  $\text{PbSO}_4$  getrocknet u. gewogen.  $\text{PbSO}_4 \times 68,32 = \% \text{Pb}$ . — Im Filtrat wird  $\text{Cu}$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, nach einer Stunde abfiltriert, mit  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{S}$  gewaschen, getrocknet, vorsichtig geglüht und gewogen.  $\text{CuO} \times 79,85 = \% \text{Cu}$ .

Das Filtrat vom ersten  $\text{H}_2\text{S}$ -Nd. wird mit konz.  $\text{HNO}_3$  gekocht und bei Ggw. von  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Co}$  die abgekühlte Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon werden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit Ammoniumacetat  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  und  $\text{P}$  ausgefällt, gekocht und filtriert (Nd. A.). Im Filtrat fällt man  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Co}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Nd. B.). Das Filtrat hiervon wird längere Zeit mit  $\text{HCl}$  gekocht und das zur Trockne eingedampfte Filtrat mit reinem A. u. dann vorsichtig mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. Zurück bleiben  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$ , die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. etwas  $\text{NH}_3$  6 Stunden stehen gelassen und dann filtriert werden. Auf dem Filter bleiben  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{SrCO}_3$ , welch letztere mit verd.  $\text{HNO}_3$  gel., zur Trockne verdampft und mit einer Mischung von gleichen Teilen absol. A. und Ä. behandelt werden. Das zurückbleibende  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  wird durch Abdampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{SrSO}_4$  gefällt, geglüht und gewogen.  $\text{SrSO}_4 \times 56,36 = \% \text{SrO}$ . Im Filtrat fällt man nach Verjagen des A. den Kalk mit Ammoniumoxalat. — Der Nd. A. wird getrocknet, geglüht u. gewogen, der mit der 8—10-fachen Menge wasserfreien Natrium-Kaliumcarbonats gemischte Rückstand im Muffelofen 1—2 Stunden erhitzt, die erkaltete M. mit sd. W. behandelt, h. abfiltriert und mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft, mit W. versetzt u. von der ungel.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abfiltriert. Das Filtrat erhitzt man mit überschüssiger schwefeliger S. vorsichtig zum Kochen, fährt darin nach Zusatz von etwas  $\text{NH}_3$  in geringem Überschuss fort, filtriert, trocknet, glüht und wägt das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die ungel. Rückstände werden in  $\text{HCl}$  gel., mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{KClO}_3$  oxydiert und mit  $\text{NH}_3$  gefällt. Event. wird der Nd. wieder mit  $\text{HCl}$  gel., mit W. auf 200 ccm verd. und in 100 ccm dieser Lsg. der  $\text{Fe}$ -Gehalt durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt. Dieser, mit 10,7 multipliziert, ergibt das Gewicht an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . In den anderen 100 ccm bestimmt man nach Zusatz von  $\text{HNO}_3$ , wie üblich, die Phosphorsäure. Aus der Differenz des Gewichts von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vom Gesamtgewicht des Nd. berechnet man den Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Nd. B. wird mit

k. verd. HCl (1:6) und H<sub>2</sub>S behandelt, das zurückbleibende Ni und Co geglüht u. gewogen. Glührückstand  $\times 78,6 = \text{Ni} + \text{Co}$ . Die salzsaure Lsg. wird mit NH<sub>3</sub> neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, gekocht, Zn mit H<sub>2</sub>S gefällt und der abfiltrierte getrocknete Nd. geglüht. Rückstand  $\times 80,25 = \%$  Zn. Im Filtrat wird Mn mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S sd. gefällt und der nach 12 Stunden abfiltrierte, getrocknete und geglühte Nd. als Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gewogen. — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird in 100 ccn der Hauptlag. bestimmt und der an Sr und Ba als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebundene S zugerechnet. Ebenso wird der bei dem SiO<sub>2</sub>-Rückstand bestimmte Sr- und Ba-Gehalt zu dem bei der Trennung von Mg, Ca, Ba und Sr gefundenen addiert. (Stahl u. Eisen 25. 1359—61. 1/12. 1905. Algringen i. Lothr.)  
ROTH-Breslau.

R., *Beitrag zur Analyse von Eisenerz. Bestimmung von Kieselsäure, Baryt, Strontian, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Tonerde, Kobalt und Nickel, Kalk, Chrom, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Statt, wie im vorsteh. Ref. angegeben, das Erz mit Kalium-Natriumcarbonat zu schm., würde es sich nach Vf. wohl empfehlen, das Material erst in S. zu lösen und den unl. Rückstand aufzuschließen. Vf. vermifst ferner die Best. von TiO<sub>2</sub>, in dem beschriebenen Verf. Auch zur Best. und Trennung des Cu und Pb von Sb und As ist wohl der nasse Weg vorzuziehen. Eine Schmelze der Sulfüre mit Schwefelleber ist wegen der unvermeidlichen Verluste an As kaum anzuraten. Da ferner beim Kochen der salzsauren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. mit Ammoniumsulfid sich Ammoniumsulfat bildet, und die salzsaure Lsg. l. BaO enthalten kann, so wird sich BaSO<sub>4</sub> ausscheiden u. dem späteren Nachweise entgegen können. Schliesslich würde man wohl auch CaO, BaO, SbO und MgO, statt im Filtrat der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Fällung, im Filtrat der Acetatfällung, und Mn, Zn, Co und Ni in einer besonderen Einwage bestimmen. Das im vorsteh. Ref. beschriebene Verf. ist nach Vf. wohl speziell für *Minetteerze* ausgearbeitet. (Stahl u. Eisen 25. 1361. 1/12. 1905.)  
ROTH-Breslau.

P. Carles, *Die schweflige Säure im Wein.* Vf. spricht sich als Berichterstatter einer zum Studium der schwefligen S. für das Weinfach eingesetzten Kommission dahin aus, dafs für konsumfertige französische Weine eine Höchstgrenze von 400 mg Gesamt-SO<sub>2</sub> im Liter Wein, nach HAAS bestimmt, festgelegt werden solle. (Rev. intern. falsific. 18. 150—53. Sept.-Okt. 1905.)  
WOY.

H. Cormimbœuf, *Bestimmung des Jods in Jodthymol.* Jodierte Thymole (Aristole) enthalten je nach der Art der Darst. 15—45% Jod. Meist sind die Handelspräparate mehr Chlorjodprodd. als Dijodide, aus welchem Grunde eine Best. des Jodgehaltes zur Beurteilung angezeigt ist, die sich auf folgende Weise leicht ausführen läfst. Man erhitzt ein Gemisch von 0,5 g Substanz mit 3 g calcinierter Soda im Nickel- oder Platintiegel allmählich bis zum Schmelzen, löst in h. W., filtriert, versetzt das Filtrat mit dem halben Vol. NH<sub>3</sub>, füllt durch AgNO<sub>3</sub> und filtriert das AgJ ab. Vorhandenes Chlor kann man im Filtrat des AgJ-Nd. direkt nach Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> als AgCl erhalten. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 453—54. 15/12. 1905.)  
WOY.

Th. Schumacher und E. Feder, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln, sowie des Schwefels im Leuchtgas.* Die Methode von HAAS ist zwar unstreitig sehr genau, jedoch zeitraubend. Vff. haben sich deshalb bemüht, eine schnellere, aber gleichfalls genaue Methode der Best. von SO<sub>2</sub> ausfindig zu machen. Es eignet sich hierzu die Rk. der SO<sub>2</sub> mit Kaliumjodat (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 415; C. 1905. II. 1382). Wie Verss. zeigten, wird bei Ggw. eines genügenden Überschusses KJO<sub>3</sub> die SO<sub>2</sub> nur durch das KJO<sub>3</sub> oxydiert, nicht gleichzeitig

durch das ausgeschiedene Jod. Ein besonderer Vers. zeigte ferner, daß  $\text{SO}_2$ , wenn man es selbst durch einen stark mit Joddämpfen erfüllten Kolben leitet, durch diese nur ganz geringfügig oxydiert wird, so daß von geringen Mengen Joddampf eine Einw. überhaupt nicht zu erwarten sein wird. Es ist dieses für den Fall von Wichtigkeit, daß in Ggw. größerer Mengen  $\text{SO}_2$  dieses Gas unzersetzt die erste Vorlage durchstreichen würde, da sich geringe Mengen Joddampf in der Vorlage zeigen werden.

Bei der Best. von  $\text{SO}_2$  in Dörrobst beschickt man den Destillationskolben von etwa 400 ccm Größe mit 100—150 ccm W., kocht dieses aus, füllt den Kolben mit  $\text{CO}_2$ , gibt 25 g Dörrobst hinein, säuert durch den im Stopfen steckenden Scheidetrichter mit 10 ccm Phosphorsäure an und destilliert unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . In die Vorlage gibt man eine gemessene Menge  $\text{KJO}_3$ -Lsg., deren Thiosulfatwert einer  $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. entspricht, die also  $\frac{1}{12}$  des Mol.-Gew.  $\text{KJO}_3$  im Liter enthält. Nach vollendeter Dest. wird dann das ausgeschiedene Jod durch Kochen auf dem Drahtnetz vertrieben, noch etwa 5—10 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten der Überschuss an Jodat nach Zusatz von Schwefelsäure mit Thiosulfat bestimmt. Von Hackfleisch nimmt man 25—50 g. Von der Anzahl der ccm reduzierter Jodatlg. muß man  $\frac{1}{8}$  subtrahieren und die erhaltene Zahl bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. mit 3,2 multiplizieren, um die Menge des vorhandenen  $\text{SO}_2$  in mg zu erhalten.

Bei der Anwendung des Verf. zur Best. des Gesamtschwefels im Leuchtgas lag zuerst das Bedenken vor, ob bei der Verbrennung des Gases nach DREHSCHMIDT nicht ein Teil der gebildeten  $\text{SO}_2$  unterwegs durch mitgesaugte überschüssige Luft zu  $\text{SO}_3$  oxydiert wurde. Doch zeigten diesbezügliche Verss., daß eine Oxydation des durch Verbrennung entstandenen  $\text{SO}_2$  bis zu dem Augenblicke, in welchem es in die Oxydationsfl. gelangt, nicht erfolgt. Man saugt die Verbrennungsgase einer mit der Gasuhr gemessenen Leuchtgasmenge durch die mit titrierter  $\text{KJO}_3$ -Lsg. beschickten Vorlagen u. titriert in obiger Weise die nicht zers.  $\text{KJO}_3$ -Menge nach Vertreibung des freigewordenen Jods mit Thiosulfat zurück. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit dem gewichtsanalytisch erhaltenen S-Gehalte sehr gut überein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 649—59. 1/12. 1905. Aachen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)  
Woy.

F. Raschig, *Bestimmung der salpetrigen Säure*. Zu dem neuen Verf. von MEISENHEIMER und HEIM (S. 84), nach welchem man salpetrige S. bei Ggw. von  $\text{CO}_2$  mit HJ in wss. Lsg. zu Jod und Stickstoffoxyd reduziert und letzteres dann volumetrisch bestimmt, bemerkt Vf., daß ein Bedürfnis nach neuen Methoden dieser Art kaum vorliegt, da in den Farbenfabriken das Sulfanilsäure-, sonst aber das LUNGESCHE  $\text{KMnO}_4$ -Verf. gebräuchlich ist, das in der unten gegebenen Modifikation sehr rasch und sicher arbeitet. — Will man aber die salpetrige S. mit HJ reduzieren, wie dies z. B. bei Ggw. von Hydroxylamin erforderlich werden kann, so kommt man viel schneller (in 5—10 Min.) zum Ziel, wenn man, statt das  $\text{NO}$  zu messen, das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert: Etwa 100 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht, das schon unter der Thiosulfatbürette steht; dann gibt man 5—10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzu und leitet durch ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Rohr  $\text{CO}_2$  ein. Nach 2 bis 3 Min. läßt man an diesem Rohr ca. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  herablaufen und nach weiteren 2 Min. — ohne zu schütteln! — auf gleichem Wege die erforderliche Menge Thiosulfatlg., wobei man, sobald die Jodfärbung fast ganz verschwunden ist, etwas Stärkelsg. hinzuzufügen hat. — Führt man die Rk. in dieser Weise aus, so lassen sich die Fehler, welche durch das Eindringen von Luft in die  $\text{NO}$ -haltige Atmosphäre des Kölbchens, ferner durch die primäre B. von *Nitrosyljodid*,  $\text{NOJ}$

(vgl. Vf., Z. f. angew. Ch. 17. 1416; C. 1904. II. 1482), entstehen könnten, leicht vermeiden.

Das LUNGEsche Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1073) zur *Bestimmung der salpetrigen Säure mit Permanganat* (Eintropfen der Nitritlsg., bezw. der nitrosen  $H_2SO_4$  in  $40^\circ$  w. saure  $\frac{1}{2}$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg. bis zur Entfärbung) zeigt folgende Mängel: 1. Die Fehler der Best. werden um so gröfser, je stärker das zu prüfende Nitrit ist; 2. die Entfärbung des  $KMnO_4$  vollzieht sich zuletzt so langsam, dafs man leicht zu viel Nitrit zusetzt, ohne den Fehler durch Rücktitration wieder gut machen zu können; 3. das nicht selten ausfallende Manganhyperoxyd geht nicht immer auf erneuten Nitrosezusatz in Lsg. — Alle diese Übelstände werden beseitigt, wenn man von vornherein einen etwa 20%igen  $KMnO_4$ -Überschufs hinzufügt, wenn nötig ansäuert, nach 2 Min. den Rest des  $KMnO_4$  nach VOLHARD (LIEBIGS Ann. 198. 333) mit KJ zerstört und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. — Ein Fehler, der durch zu frühes Zugeben des KJ entstehen könnte (noch nicht zu  $HNO_3$  oxydierte  $HNO_2$  setzt natürlich ebenfalls Jod in Freiheit!) verrät sich dadurch, dafs die mit Thiosulfat entfärbten Lsgg. schon nach kurzer Zeit sich wieder bläuen, da das in solchen Fällen gebildete NO sich zu  $N_2O_3$  oxydiert, welches von neuem Jod freimacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3911—14. 9/12. [27/11.] 1905. Ludwigshafen.) STELZNER.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehl, Knochenmehl usw.* Entgegen den Forderungen, man solle bei der Unters. von Thomasmehlen zuvor  $SiO_2$  durch Abdampfen mit HCl abscheiden, betont Vf., dafs er bei allen n. Thomasmehlen, die mit 2%ig. Citronensäurelsg. hellgrüne Lsgg. geben, selbst wenn durch die Vorprüfung ein hoher Gehalt an  $SiO_2$  angezeigt wird, nach der direkten Fällung mit Citratlsg. u. Magnesiamixtur oder fertig gemischter, citrat-haltiger Magnesiamixtur noch vollkommen richtige Zahlen erhalten hat, wenn alle Manipulationen ohne Verzug hintereinander zur Ausführung gelangen, welche Bedingung sich leicht einhalten läfst. Wenn eine Lsg. schlecht filtriert, so ist dies ein Beweis dafür, dafs aus irgend einem Grunde bereits  $SiO_2$  ausgefallen ist, und in solchem Falle mufs diese selbstverständlich durch Eindampfen mit HCl abgeschieden werden, um richtige Resultate zu erhalten. Jedenfalls bietet die leicht auszuführende Vorprüfung auf  $SiO_2$  ein sicheres Mittel, um diejenigen Thomasmehle mit Leichtigkeit herauszufinden, bei denen Vorsicht geboten ist.

Vf. hält die Ansicht von SCHENKE (Landw. Ver.-Stat. 62. 3; C. 1905. II. 74), dafs bei der Best. der Gesamt- $P_2O_5$  im Knochenmehl und Thomasmehl nach der Verbandsmethode (direkte Fällung mit Magnesiamixtur) um 0,3—0,4% weniger  $P_2O_5$  gefunden wird, als nach der Molybdänmethode, durch frühere Angaben von MAERCKER und HALENKE und durch die Unterss. von MACH (Landw. Ver.-Stat. 63. 81) für widerlegt. Auch einige eigene Bestst. lassen einen Unterschied der Ergebnisse der Verbandsmethode und der Arbeit nach SCHENKE nicht erkennen. Nach einigen Autoren sollen nach Aufschliessen mit Königswasser bei der Citratmethode unrichtige, weil höhere Ergebnisse erhalten werden. Vf. hat bisher bei richtigem Arbeiten zwischen dem Aufschlufs durch Königswasser und durch  $H_2SO_4$  Unterschiede nicht gefunden. Wenn nach dem Schwefelsäureverf. zuweilen niedrigere Resultate gefunden werden, so liegt dies vielleicht daran, dafs nach dem Versetzen der stark schwefelsauren Phosphatlsg. mit ammoniakalischer Citratlsg. eine starke Erwärmung eintritt u. die Mischung dann nicht genügend abgekühlt wird, ehe der Zusatz von Magnesiamixtur erfolgt. Dies ist jedoch unbedingt notwendig, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. (Chem.-Ztg. 29. 1293—94. 16/12. 1905. Möckern.) Woy.

M. Philips, *Über die Bestimmung von Silicium neben Kieselsäure.* Die übliche

Bestimmungsmethode hat den Nachteil, daß sich etwas Si beim Glühen oxydiert und beim Behandeln mit HF-Lsg. entweicht; das von anderen vorgeschlagene Trocknen bei 80° vor und nach dem Behandeln mit kalter HF-Lsg. führt ebenfalls nicht zum Ziel. Ferner wird reines Si durch HF angegriffen. Vf. schlägt vor, das fein zerriebene Gemisch von Si u. SiO<sub>2</sub> in heißer KOH zu lösen, wobei pro Atom Si 2 Mol. Wasserstoff frei werden, die leicht auf Si umzurechnen sind. Die Summe von Si + SiO<sub>2</sub> erhält man am besten in einer zweiten Probe durch Aufschließen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-Best. nach der üblichen Methode. Vf. gibt einen dem Azotometer ähnlichen App. an. Bei Beleganalysen ist die durchschnittliche Abweichung von Mittel noch nicht 0,1% vom Wert; die nach der Methode des Vfs. erhaltenen Zahlen für den Si-Gehalt sind kleiner als die durch Gewichtsanalyse gefundenen, weil beim Lösen in KOH und Wägen des SiO<sub>2</sub> das jedem Si-Präparat beigemengte SiO<sub>2</sub> fälschlich als Si in Rechnung gesetzt wird. (Z. f. angew. Ch. 18. 1969—72. 15/12. [1/11.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

Eugenio Pinerna Alvarez, *Über ein neues Reagens auf Kalium*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 463—65. — C. 1905. I. 1337.) ROTH-Breslau.

R. Bensemann, *Analyse des Natronsalpeters*. Vf. beschreibt seine Methode (Z. f. angew. Ch. 18. 166. 939 u. 1225; C. 1905. II. 166. 272 u. 1050) nochmals in ausführlicher Form. (Z. f. angew. Ch. 18. 1972—74. 15/12. [10/10.] 1905. Berlin.) Wox.

W. Heike, *Über Vanadinbestimmungen*. Zur Best. von Vd in Erzen, Schlacken und Eisen ist bei Ggw. unerheblicher Mengen von Cr das Verf. von CAMPAGNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3164; C. 1903. II. 1088) als kurz und genau zu empfehlen. Die Differenzen nach diesem Verf. stiegen, entgegen den Angaben anderer Forscher, nicht über 0,1%. Der Vorschlag von CAMPAGNE, bei Ggw. von Cr k. zu titrieren, ist unannehmbar, da die Rk. unter diesen Umständen zu langsam verläuft. Ist ein größerer Gehalt an Cr in der betreffenden Probe vorhanden, so ist das in LEDEBURS Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 6. Aufl., S. 113, angegebene Verf. anzuwenden. Dagegen sind die anderen noch üblichen Methoden: a) Reduktion des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vergl. LEDEBURS Leitfaden usw., 6. Aufl., S. 45), u. b) ein kolorimetrisches Verf. — die durch Schütteln mit Ä. vom Fe befreite, schwefelsaure, Vd-haltige Lsg. wird mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt (rötlichgelbe bis blutrote Färbung) — weit weniger verlässlich. (Stahl u. Eisen 25. 1357—59. 1/12. 1905. Freiberg i/S. Eisenhüttenlab. K. Bergakademie.) ROTH-Breslau.

Ferd. M. Meyer, *Nochmals „Portlandzement“*. Vf. stellt mehrere Punkte der Entgegnung von SCHREIBER (Z. f. angew. Ch. 18. 1629; C. 1905. II. 1466) richtig, insbesondere die Beurteilung von Treibrissen und die Behandlung der Frage, ob der Nachweis von CO<sub>2</sub> im abgedundenen Zement einen Rückschluss auf eine schlechte Beschaffenheit des verwendeten Zements gestattet. Die letzte Frage ist unbedingt zu verneinen. Zemente sind erst dann als Treiber zu betrachten, wenn sie Verkrümmungen und radial verlaufende, nach dem Rande sich verbreiternde Risse zeigen, womit nicht Schwindrisse zu verwechseln sind. (Z. f. angew. Ch. 18. 1975—76. 15/12. [3/11.] 1905. Malstatt-Burbach.) Wox.

Vallety, *Schnellbestimmung der Schmelzbarkeit von Schlacken*. Vf. bestimmt in 2 g nach Schmelzen mit 8 g Na-K-Carbonat und Abrauchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, teilt das Filtrat und bestimmt in einem Teile Eisen, im zweiten Fe + Al nach Beseitigung der durch H<sub>2</sub>S fällbaren Metalle. Die Formel  $\frac{1}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$  gibt ein

gutes Maß für die Schmelzbarkeit der Schlacke. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 456 bis 457. 15/12. 1905.) Wox.

**Richard Meyer und Ernst Hartmann**, *Zur direkten Bestimmung von Acetyl- und Benzoylgruppen*. Das von LEWKOWITSCH (J. Soc. Chem. Ind. 9. 982) in die techn. Analyse eingeführte Verf. zur Best. der Acetylzahl kann auch in der von R. u. H. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2965) ausgearbeiteten, ebensogut für Benzoylbest. brauchbaren Form zu hohe Werte liefern, weil bei längerem Erhitzen von alkoh. KOH am Rückflußkühler der Luftsauerstoff einen Teil des A. zu Essigsäure oxydiert. So fanden Vff. bei einem blinden Vers., bei welchem 5 g Ätznatron mit 150 ccm Äthylalkohol 4 Stdn. gekocht wurden, 0,0129 g Essigsäure. Dieser Fehler wird auf die Hälfte reduziert, wenn man den A. durch Methylalkohol ersetzt. — Eine zweite Fehlerquelle ist die Kohlensäure, die aus der Luft aufgenommen werden oder aus dem zur Dampfdest. benutzten W. stammen kann. — Am besten arbeitet man wie folgt: 0,5–0,7 g Substanz werden mit 5 g NaOH und 50 ccm über Pottasche fraktioniertem Methylalkohol gekocht (bei Acetaten genügt meist 1 Stde.); dann wird die abgekühlte Fl. mit 50 ccm Phosphorsäure (D. 1,104) vermischt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei bedient man sich eines geeigneten Tropfenfängers u. bringt in den Dampfentwickler etwas Kalk. Die Dest. ist als beendet anzusehen, sobald 150 ccm Destillat nur noch 1–2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Barytlg. (Indikator: Phenolphthalein) verbrauchen. — Die Benzoesäure kann mit hinreichender Genauigkeit in gleicher Weise titriert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3956 bis 3958. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) STELZNER.

**Alexandre Leys**, *Einwirkung der Aldehyde auf Merkurioxyd in alkalischer Lösung. Unterscheidung von Formaldehyd und Acetaldehyd*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1316–20. 20/12. 1905. — C. 1905. II. 855.) BLOCH.

**H. Henkel u. W. A. Roth**, *Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter, rein wässriger Glycerinlösungen*. Die Vff. behandeln nur reine Wasser-Glyceringemische, für welche bislang nicht genügend genaue Analysenmethoden vorliegen. Die bisher angegebenen Methoden werden kritisch durchgegangen. Es empfiehlt sich, die Oxydation mit Lsgg. von  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  statt  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vorzunehmen, wodurch man Zeit und Flüssigkeitsmenge spart, und die entstehende Kohlensäure in einem wägbaren, kleinen Natronkalkturm mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr zu wägen. Die Oxydation geht in einem weithalsigen 100 ccm-Rundkolben auf dem Wasserbad in etwa 3% Glycerin enthaltender Lsg. vor sich. Vor und nach der Oxydation wird  $\text{CO}_2$ -freie Luft durchgeblasen. Zwischen Kolben und Turm liegt ein mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CrO}_3$  und ein mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschicktes Waschfläschen. Der mittlere Fehler beträgt 0,2%, die Versuchsdauer bei ca. 0,6 g Glycerin 1–1½ Stdn. Mit festem  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  als Oxydationsmittel und Erhitzung bis fast zum Kp. beträgt der mittlere Fehler bei kürzerer Versuchsdauer nur 0,09%. In beiden Fällen scheint die Oxydation zu  $\text{CO}_2$  stufenweise vor sich zu gehen.

Die Vff. bestimmen die D.D. von verschieden konz. (bis 20% ig.) Glycerinlsgg. mittels eines ca. 18 g fassenden Pyknometers bei 15, 20 und 25° auf wenige Einheiten der fünften Dezimale. Die Lsgg. werden durch sorgfältiges Einwägen von 94,42% igem Glycerin (aus drei genauen Verbrennungen abgeleitet) hergestellt. Es ergeben sich die Interpolationsformeln für  $D^{15}$ .  $d_{\text{Lsg.}} = d_{\text{w.}} + 0,002\,3879\,p + 0,000\,004\,302\,p^2$ , bzw.  $p = (d_{\text{Lsg.}} - d_{\text{w.}}) 418,436 - (d_{\text{Lsg.}} - d_{\text{w.}})^2 289,311$ , für  $D^{20}$ .  $d_{\text{Lsg.}} = d_{\text{w.}} + 0,002\,3695\,p + 0,000\,004\,6658\,p^2$ , bzw.  $p = (d_{\text{Lsg.}} - d_{\text{w.}}) 425,537 - d_{\text{Lsg.}} - d_{\text{w.}})^2 325,072$ , für  $D^{25}$ .  $d_{\text{Lsg.}} = d_{\text{w.}} + 0,002\,315\,97\,p + 0,000\,004\,9718\,p^2$ ,



bezw.  $p = (d_{Lsg.} - d_w) 431,2S_1 - (d_{Lsg.} - d_w)^2 361,875$  ( $p =$  Prozentgehalt). Ebenso genau, aber weit schneller als das Pyknometer arbeitet das *Zeiss'sche Eintauchrefraktometer*, das nicht direkt Brechungsexponenten angibt, sondern in willkürlichen Skalenteilen die Verschiedenheit des Brechungsexponenten der Lsg. gegen W. (Versuchstemperatur 17,5°; Beleuchtung beliebiges, weißes Licht). Ist N die auf weniger als 0,1 bestimmbare Verschiebung der Grenzlinie zwischen Hell u. Dunkel auf der Skala gegen die mit W. gefundene Einstellung, so gilt die Formel  $N = 3,057 p + 0,0117 p^2$ . Eine Kontrolle zeigt, daß die  $KMnO_4$ -Methode, die D. u. das Refraktometer gut übereinstimmende Zahlen liefert (z. B. 8,178%, 8,181%, 8,192%). Das angewandte Glycerin besaß einen Aschengehalt von ca. 0,002% (wohl NaCl); Bestimmungen des Leitvermögens von Glycerinlsgg. führten auf denselben Salzgehalt. Das 94%ig. Glycerin leitet absolut nicht. (Z. f. angew. Ch. 18. 1936—41. 8/12. [25/10.] 1905.)  
W. A. ROHR-Berlin.

Otto Rosenheim, *Neue Proben auf Cholin in physiologischen Flüssigkeiten.*

1. *Perjodidprobe.* Es ist am vorteilhaftesten, zunächst die Platinchloridverb. des Cholins nach dem Verf. von HALIBURTON u. MOTT (Phil. Trans. Roy. Soc. 191. 1899 u. 194. 1901) darzustellen. Der Nd. nach Zusatz von Platinchlorid wird in einigen cem 15%ig. A. gel., filtriert und bei 40° auf Glasplatten verdunstet. Bei Zusatz der Jodlsg. (2 g J u. 6 g KJ gel. in 100 cem W.) bleiben die Kalium- und Ammoniumplatinchloridkristalle unverändert, während die gelben oktaedrischen oder prismatischen Cholinplatinchloridkristalle verschwinden u. an ihrer Stelle die dunkelbraunen, bis 0,8 mm langen platten- oder prismenförmigen Kristalle, die dichroitisch und doppelbrechend sind, auftreten. — Ihre B. und ihre Unbeständigkeit spricht dafür, daß hier das Cholinperjodid vorliegt. Mit dieser Methode konnte das Cholin in 20 cem Blut nachgewiesen werden, wenn es im Verhältnis von 1:20000 zugesetzt wurde. — 2. *Alloxanprobe.* Ein Tropfen einer 1%ig. Lsg. von Cholin HCl gibt mit einer gesättigten Lsg. von Alloxan beim Verdampfen auf dem Wasserbade schöne rotviolette Farbe, die nach Zusatz von KOH oder NaOH tief blauviolett wird. Bei Nachweis in Cerebrospinalflüssigkeit oder in Blut, müssen die Fll. zuerst enteiweißt werden, da Eiweiß, ebenso wie Ammoniumsalze die Rk. ebenfalls geben. Auch an der Cholinplatinchloridverb. kann die Rk. angestellt werden (cf. Original). — 3. *Wismutprobe.* (DRAGENDORFF 1866.) Die Empfindlichkeit der Probe ist bedeutend vermehrt, wenn zur Lsg. des Kaliumwismutjodids nur die nötige Menge KJ verwendet wird. Vf. benutzt zur Bereitung des Reagens die Vorschrift von KRAUT (LIEBIGS Ann. 210. 310). Ein Tropfen dieser Lsg. zu 1—2 cem einer sehr verd. Cholinlsg. gibt sofort einen charakteristischen, ziegelroten, amorphen Nd. Eiweißkörper sind vorher zu entfernen. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. ist noch nicht festgestellt, aber eine starke Rk. wurde noch erhalten mit dem Extrakt von 20 cem Blut, das Cholin im Verhältnis von 20000:1 enthielt. (Journ. of Physiology 33. 220—24. 19/12. 1905. London. Kings College. Phys. Lab.) RONA.

Julius Donath, *Nachweis von Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit mittels des Polarisationsmikroskopes.* In geringen Mengen von Cerebrospinalflüssigkeit oder von Blut ist die eventuelle Anwesenheit von Cholin infolge der Doppelbrechung der Cholinplatinchloridkristalle (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 526; 42. 563; C. 1903. II. 1254; 1904. II. 1478) unter dem Polarisationsmikroskop nachweisbar. (Journ. of Physiology 33. 211—19. 19/12. 1905. Budapest.) RONA.

H. Lührig, *Über Fehlerquellen bei Verwendung von Tierkohle beim Nachweis von Stärkesirup nach der steueramtlichen Vorschrift.* Vf. hat bei der Polarisation eines Fruchtsaftes die Beobachtung gemacht, daß bei Anwendung von Bleiessig

als Klärmittel eine Rechtsdrehung zu beobachten war, die sich bei Anwendung von Tierkohle nicht zeigte. Nachprüfungen haben ergeben, daß Tierkohle ein sehr erhebliches u. dazu für verschiedene Sorten stark wechselndes Absorptionsvermögen für Glucose und die unter dem Sammelnamen Dextrin zusammengefaßten Körper des Stärkesirups hat. Aus diesem Grunde bedingt die vorgeschriebene Anwendung von Tierkohle bei der steueramtlichen Vorschrift für Unters. stärkezuckerhaltiger Abläufe eine sehr erhebliche und unübersehbare Fehlerquelle, die zu einem Übersehen von mehr als 10% Stärkezucker führen kann. Aus gleichen Gründen muß die Methode von JUCKENACK (Z. f. Unters. Nabr.-Genufsm. 8. 18; C. 1904. II. 734) für Unters. von Fruchtsäften, bei der allgemein die Anwendung von Tierkohle empfohlen wird, unberechenbare Fehlerquellen in sich bergen. (Pharm. Centr.-H. 46. 951—57. 21/12. [28/11.] 1905. Chemnitz. Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) Woy.

C. Beger, *Die Sinacidbutyrometrie in ihrer Anwendung auf Schaf-, Ziegen- und Kuhmilch*. Das Verf. ist auch bei Schaf- und Ziegenmilch anwendbar. Vf. ist auf Grund seiner Verss. zu der Überzeugung gekommen, daß die Methode einen Weg bedeutet, der, weiter verfolgt, zum Ziele führen kann. Dafs sie aber je die GERBERsche Best. erreichen oder gar verdrängen könnte, scheint ihm ausgeschlossen. Für den Berufschemiker liegt kein Grund vor, die GERBERsche Methode wegen der ätzenden Reagenzien aufzugeben, und für den Laien ist die Sinacidbutyrometrie noch nicht ausgebildet genug, um absolut sichere Resultate zu liefern. (Milchwirtschaft Centralblatt 1. 547—51. Dez. 1905. Güstrow.) Woy.

R. Steinegger, *Die „Aldehydzahl“ der Milch*. Durch Zusatz von Formaldehyd werden bekanntlich einige Eigenschaften der Milch verändert. So fand LÖWENSTEIN (Z. f. Hyg. 48. 238; C. 1905. I. 893), daß die Gerinnbarkeit der Milch durch Lab durch einen Formalinzusatz abgeschwächt, bis aufgehoben werden kann, und daß hierbei der Grad der Veränderung in erster Linie von der Dauer der gegenseitigen Einw. und erst in zweiter Linie von der Formalinmenge abhängt. Vf. bestätigt diese Beobachtung. Bei längerer Einw. des Formalins nimmt die Labfähigkeit nur bei größeren Formalinzusätzen ab, bei kleineren nimmt sie zu infolge Erhöhung der s. Rk. Die Zunahme des Aciditätsgrades der Milch, die schon von HANNE (Milch-Ztg. 33. 42) und HESSE (Molkereizeitung 1904) bemerkt worden ist, hat man vielfach einer Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure durch ein oxydierendes, Aldehydase genanntes Medium zugeschrieben, wogegen RAUDNITZ bei direkt darauf gerichteter Prüfung Ameisensäure nicht nachweisen konnte.

Vf. hat sich die Aufklärung der Säurezunahme der Milch nach Formaldehydzusatz zur Aufgabe gestellt. Er fand, daß der Säuregrad der Milch mit steigendem Formaldehydzusatz zunimmt, bis schliesslich bei 1,2—1,8% Formaldehyd eine Sättigung eintritt. Ein weiterer Zusatz hat auf den Säuregrad keine Einw. mehr. Mit der Sättigung durch Formalin verliert die Milch ihre Labfähigkeit. Die Säurezunahme ist ein quantitativ verlaufender Prozeß rein chemischer Natur. Vf. versteht unter der „Aldehydzahl“ die durch Formaldehyd erreichbare höchste Zunahme des nach dem Verf. von SOXHLET-HENKEL bestimmten Säuregrades Milch. Für normale Milchproben schwankt die Aldehydzahl von 5,8—8,5°. Die Schwankungen der Aldehydzahl sind für die Milch verschiedener Kühe recht erhebliche. Bei den einzelnen Kühen repräsentiert die Aldehydzahl dagegen einen ziemlich konstanten Wert. Kolostrummilch besitzt eine hohe Aldehydzahl, etwa 17.

Die Aldehydzahl steht mit den Eiweißkörpern der Milch in engster Beziehung, sie wird sowohl vom Parakaseln, als auch von den in den Molken l. Eiweißkörpern zustande gebracht. Die Säurezunahme wird dadurch bewirkt, daß beim Behandeln von Milch mit Formalin bei den Eiweißstoffen die vorhandenen Aminogruppen

durch die Einw. des Aldehyds abgestumpft werden, u. dementsprechend der Säurecharakter dieser Eiweißkörper zunimmt. Das Gleiche bewirkt ein Zusatz von Acetaldehyd oder Benzaldehyd, wie andererseits Leucin und Tyrosin auf Aldehydzusatz ihren Säurecharakter verstärken. Da die Aldehydzahl entsprechend dem Gehalt der Milch an Eiweißstoffen einen konstanten Wert hat, so ist sie geeignet, bei der Prüfung einer Milch auf Wässerung gute Dienste zu leisten, erhält ihren vollen Wert allerdings erst dann, wenn die verfälschte Milchprobe mit der Stallprobe verglichen werden kann. Diese wird weder durch Entrahmung oder Aufrahmung verändert, noch ist sie davon abhängig, ob die ersten Melkanteile oder späteren Teile untersucht werden. Ebenso ist sie von dem sonstigen Säurezustand der Milch unabhängig. Da die Best. der Aldehydzahl schnell ausführbar ist, kann sie als ein Ersatz der N-Best. der Milch dienen. 1° Aldehydzahl = 0,0758 g N. Die Best. der Aldehydzahl geschieht auf folgende Weise: Man misst von einer Milch in 2 Bechergläser je 100 ccm ab und bestimmt in der einen Probe den Säuregrad. Die andere Probe versetzt man mit wenigstens 5% Formalin (1,8% reinen Aldehyd enthaltend) und ermittelt ebenfalls den Säuregrad. Die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen ist die Aldehydzahl. Man kann die Best. in der gleichen Probe auch so ausführen, daß man zunächst den Säuregrad bestimmt, dann Formalin zusetzt und mit der Titration fortfährt. Der Säuregrad des verwendeten Formalins ist in Abzug zu bringen. (Z. f. Untere. Nahr.-Genußm. 10. 659—71. 1/12. 1905. Liebefeld bei Bern. Schweiz. Milchwirtschaftl. Versuchstation.) Woy.

**J. Dekker, Fettbestimmung in Milch.** Von dem Gedanken ausgehend, daß eine Fettbest. der Milch nicht nur genaue Resultate liefern, sondern auch leicht u. rasch zu bewerkstelligen sein muß, hat Vf. folgende Methode ausgearbeitet: 10 ccm Milch werden in einem Kolben mit 10 ccm starker HCl gekocht, bis der Kaseiniederschlag wieder einigermaßen verschwunden ist. Nach der Abkühlung schüttelt man die dunkelbraun gewordene Fl. mit 50 ccm Chlf. aus, fügt nach ca. 5 Min. 3 g Tragacanth hinzu und schüttelt wieder. Von dem Schleim kann man leicht 40 ccm Chlf. abgießen, in denen das Fett von 8 ccm Milch enthalten ist und nach Abdestillieren des Chlfs. und einstündigem Trocknen bei 100° gewogen wird.

Was sonst an Methoden der Fettbest. in der Litteratur vorhanden ist, hat Vf. ausführlich zusammengestellt, zum Teil auch selbst geprüft und gefunden, daß die Methode BONNEMAS höhere Werte liefert als die gewichtsanalyt. Best., die LIEBREICHSsche Methode viel zu niedrige. Die Methode LECOMTE (Journal de Chimie Physique [6] 13. 58; C. 1901. I. 424) verlangt mehr als  $3 \times 24$  Stdn., um das Fett aus der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Milchmasse herauszuziehen. Zweckmäßig ist die Methode GUILLOTS überall da, wo es sich darum handelt, Trockenrückstand, Fett und Milchzucker in derselben Menge Milch zu bestimmen. Gute Resultate gab auch die Methode GERBERS. Dem Mittelwert aus den Bestst. nach all' diesen Methoden am nächsten aber kam die Methode des Vfs. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 977—86. 2/12; 1002—12. 9/12. [Okt.] 1905. Haarlem. Lab. van ter Kolonial Museum.) LEIMBACH.

**August Schroeder, Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischen Fette und Öle.** Untersucht wurden das Fett aus den Samen von *Lepidadenia Wightiana* Nees (I.), *Strychnos nux vomica* (II.), *Hevea brasiliensis* Müller (III.) und das Öl aus der Wurzel von *Polygala Senega* L. (IV.). — Allgemeiner Teil: Die Best. der VZ. geschah in der von BENEDICT-ULZER angegebenen Weise; bei II. und IV. wurde Alkaliblauf 6 B als Indikator verwendet. Die Jodzahlen bestimmte Vf. nach dem Verf. von A. PANCHAUD (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 17. 113), den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von REICHERT-WOLLNY (The Analyst 1900. 309), denjenigen an wasserunl. Fettsäuren und unverseifbaren Bestandteilen

nach dem alten HEHNERschen Verf. Bei der Best. der SZ. wurde als Lösungsmittel ein Gemisch von 1 Teil absol. A. und 2 Teilen Amylalkohol verwendet. Die Best. der Glycerinausbeute erfolgte nach den Angaben von SHUKOW und SCHESTAKOW (Z. f. angew. Ch. 1905. 294; C. 1905. I. 1051), diejenige der unverseifbaren Substanzen nach der Methode von BÖMER. Bei der Ermittlung der hydroxylierten Fettsäuren wurde nach dem Vorschlag von BENEDICT-ULZER, bezw. LEWKOWITSCH verfahren. Die Zerlegung der Fette und Öle in Fettsäuren und Glycerin wurde nach den Angaben von ISSEL DE SCHEPPER und GEITEL ausgeführt. Zur Trennung der gesättigten und ungesättigten und zur weiteren Trennung der gesättigten Fettsäuren benutzte Vf. die Verf. von FARNSTEINER und HEINTZ.

Spezieller Teil: Die Best. der verschiedenen Konstanten und Variablen ergab folgende Mittelwerte:

	VZ.	Jodzahl	REICHERT-MEISSLSche Zahl	HEHNERsche Zahl	SZ. I.	SZ. II.	Acetylzahl	Glycerin %	Unverseifbares %
I.	268,2	2,277	1,47	76,05	3,35	8,815	—	13,03	1,44
II.	159,65	64,2	1,71	94,86	27,4	69,2	42,23	8,67	16,93
III.	198,15	127,75	—	95,06	57,4	—	27,9	9,49	0,705
IV.	193,83	81,85	6,43	85,8	37,9	—	44,46	8,3	12,78

Die SZ. II. zeigt den Fortschritt der Hydrolyse des Fettes im Laufe der Zeit an. Die Jodzahl bei III. bezieht sich auf das mit PAe. extrahierte Öl, bei IV. auf das Öl + Unverseifbarem; für das mit Ä. extrahierte, bezw. für das Öl ohne Unverseifbares wurde die Jodzahl 117,63, bezw. 78,37 ermittelt. — I. Fett aus den Samen von *Lepidadenia Wightiana* Nees: Das durch Extraktion der Samen mittels PAe. in einer Ausbeute von 51% gewonnene Fett bildete eine nahezu weisse, spröde M. ohne charakteristischen Geruch und Geschmack, E. 27°, F. 46,2°, D<sup>41</sup>. 0,8734, l. bei 20° in der gleichen Menge Chlf., CS<sub>2</sub>, Xylol und Ä., in der 1,5fachen Menge Bzl., in der 10fachen Menge Aceton, in der 15fachen Menge absol. A., bei 4° in dem Fünffachen der angeführten Lösungsmittelmengen. Die weitere Unters. ergab folgende Zus. des Fettes: 1,67% freie Fettsäuren, berechnet als Ölsäure, 1,44% Unverseifbares, 2,6% Olein und 95,96% Laurin. — II. Öl aus den Samen von *Strychnos nux vomica*: Die Extraktion der Samen mit Ä. lieferte 4,2% eines tiefgrünen, stark fluoreszierenden, intensiv bitter schmeckenden Öles, welches bei gewöhnlicher Temperatur feste Glyceride ausschied und erst bei 28° völlig geschmolzen war; D<sup>20</sup>. 0,8826. Das Öl enthielt 3,18% Strychnin + Brucin. Nach Entfernung der Alkaloide betrug die VZ. 166,2, die Jodzahl 69,4. Die Verseifung ergab die Ggw. einer geringen Menge flüchtiger SS., unter ihnen Buttersäure und wahrscheinlich Caprinsäure, ferner von Arachinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Aus den gewonnenen Resultaten berechnet sich die Zus. des Strychnosöles wie folgt: 16,93% Unverseifbares, 8,6% feste Glyceride, 74,47% Olein, einschließlich der flüchtigen und 13,79% freier Fettsäuren, berechnet als Ölsäure.

III. Öl aus den Samen von *Hevea brasiliensis* Müller: Durch Extraktion der Samen mit PAe. wurden 27,5% eines klaren, hellgelben, durch Extraktion mit Ä. 24,32% eines tiefgrünen, dickfl. Öles erhalten. Letzteres Öl wurde bei 26° fl., schied aber bei 21° bereits feste Glyceride ab; D<sup>20</sup>. 0,9293, all. in Chlf., Ä., Bzl., PAe. und CS<sub>2</sub>, schwerer in Aceton und A. Flüchtige SS. fehlten, ebenso Ölsäure. Die Verseifung ergab die Ggw. von Palmitinsäure, Stearinsäure und höher ungesättigten Säuren als Ölsäure. — IV. Öl aus der Wurzel von *Polygala Senega* L.: Die Wurzel lieferte 4,55% eines tief dunkelbraunen, dickfl., aber nicht erstarrenden Öles von mildem Geschmack und schwach ranzigem Geruch,

ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton und  $CS_2$ , schwerer in A. und Xylol, nur teilweise l. in PAe., D<sup>18</sup>. 0,9616. Beim Auflösen des Öles in PAe. blieben 12,5% eines schwarzen, glänzenden Harzes zurück. Die Verseifung des so gereinigten, klaren, gelbbraunen Öles ergab die Ggw. von Salicylsäure, Valeriansäure, Essigsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Die Zus. des Öles liefs sich hieraus wie folgt berechnen: 12,78% Unverseifbares, 7,93% Palmitin und 79,29% Olein, einschliesslich der flüchtigen und 19,75% freier Fettsäuren, berechnet als Ölsäure. (Arch. der Pharm. 243. 628—40. 28/11. 1905. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Marcusson, *Die Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen, Fetten, Seifen, Harzen usw.* Die vom Vf. früher (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Grofs-Lichterfelde West 22. 48; C. 1904. II. 962) angegebene Methode hat sich besonders dann bewährt, wenn in einer Probe neben W. sonstige flüchtige oder veränderliche Stoffe zugegen sind, ferner bei Gemischen von Ölen mit Seifen, sowie schliesslich bei Ggw. gröfserer Mengen W. Statt Toluol verwendet Vf. jetzt Xylol, das das W. auch aus schwer zu entwässernden, z. B. seifenhaltigen Proben glatt übertreibt. Die Menge der betreffenden Substanz soll möglichst nicht unter 20 g betragen, die Menge des übergelassenen W. nicht mehr als 5—10 ccm; der Auffangcylinder befindet sich zweckmäfsig in einem Blechgestell. Auch ist der Zusatz von Bimsstein vor der Dest. durchaus erforderlich. Nach beendeter Dest. wird der Cylinder in w. W. gestellt, an den Wandungen haftende Wasserbläschen werden mit einem Glasstabe nach unten gestofsen und sodann nach Einstellen in W. von 15° abgelesen. Um auch die geringen Mengen W., die sich im Xylol lösen, zu berücksichtigen, verwendet man ein mit W. destilliertes und nach erfolgter Klärung vom W. getrenntes Xylol. Das Xylolverf. ist nach Vf. für die Wasserbest. in *Maschinenschmierfetten (konsistenten Maschinenfetten), Wagenfetten, Roherdölen, Mineralschmierölen, Ölkuchen, wasserlöslichen Mineral- und Teerölen, wie Lysol, Kreolin usw., Türkischrotölen, Emulsionswollölen, Dégras und Seifen* zu empfehlen und anderen angegebenen Methoden vorzuziehen. Geringe  $NH_3$ -Mengen beeinflussen kaum das Ergebnis der Wasserbest., gröfsere Mengen sind in einem Teil der wss. Schicht mit HCl zu titrieren und in Rechnung zu ziehen. *Alkohol* geht zum grofsen Teil bei der Dest. mit in die wss. Schicht über; in diesem Fall ergibt sich der Wassergehalt durch Best. der D. der Wasserschicht. Bei der Seifenunters. nach der Xylolmethode hat man noch den Vorteil, im Destillationsrückstand Carbonat neben freiem Alkali durch Behandeln mit neutralisiertem A., Filtrieren, Titrieren des Filtrats, Wägen des Rückstandes usw. bestimmen zu können. Auch für *Harze und Balsame* ist die Wasserbest., z. B. für die Bewertung von *Styrax*, von Wichtigkeit. In einer gebräuchlichen Handelsmarke wurden durch Xyloldest. z. B. 23,2% W. gefunden. Schliesslich ist auch für *imprägnierte Hanfseile*, in denen manchmal sich die Imprägnierungsmasse nicht direkt ermitteln lässt, die Wasserbest. mit Xylol zur indirekten Best. verwendbar, indem man aus der Wassermenge und der Menge des mit Bzl. erschöpfend ausgezogenen und bei 105° getrockneten Hanfseils den Teergehalt berechnet. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde West 23. 58 bis 63. 1905.) ROTH-Breslau.

O. Vogt, *Über Farbenreaktionen zur qualitativen Prüfung der Leberöle.* Die in das Schweizer, wie Deutsche Arzneibuch zur Prüfung von Lebertran aufgenommene HAGER-SALKOWSKISCHE Lipochromrk. ( $H_2SO_4$ -Rk.) kann nach Vfs. Ansicht zu schweren Irrtümern Veranlassung geben. Bei der KREMELSCHEM Rk. (3 Tropfen rauch.  $HNO_3$  zu 15 Tropfen Lebertran) wird meist angegeben, dafs sie mit reinen Dorschleberölen beim Einlaufen der S. keine blauen, bezw. blauvioletten Streifen zeigen, sondern von Anfang an die feurige Rosafärbung gebe. Vf. hat mehrfach

beobachtet, daß diese blavioletten Streifen auch bei reinen Dorschleberölen auftreten, daß aber das feurige Rosa, das beim Mischen kurze Zeit klar auftritt, eine bei unverfälschtem Dorschleberöl nie fehlende typische Rk. bedeutet. Robbenspecktrane geben höchstens blaß-gelblichbraune Färbungen, Schellfischlebertran eine schmutzig-bräunliche Färbung, nachdem beim Einlaufen der S. einige blaue Streifen vorübergehend sichtbar waren. Vf. hat die LIEBERMANNSCHE Cholestolreaktion für Lebertran wie folgt benutzt u. nennt sie „LIEBERMANN-VOGTSCHE REAKTION.“ Man schüttelt die gekühlte Mischung von 20 Tropfen Chlf., 40 Tropfen Essäureanhydrid und 3 Tropfen  $H_2SO_4$  mit 3 Tropfen Dorschlebertran. Es zeigt sich eine intensive blaue Färbung, welche rasch verschwindet und, ohne ganz zu verblassen, innerhalb 20—40 Sek. in bleibendes Olivengrün übergeht. Specktrane geben rotbraune, nach einiger Zeit in blaß-gelbbraun bis gelbgrünlich übergehende Färbungen. Mischungen von Dorschleberöl mit Specktran können noch Blau andeuten (bis auf ca. 50% herunter), verbllassen aber dann rasch in Farblos bis Grau u. gehen nach einiger Zeit erst in gelbliches Grün, schliesslich in Gelb-Olivengrün über, das Schellfisch- und andere Leberöle geben vorerst schmutzig-rotviolette bis bräunliche Färbungen, welche nach einiger Zeit in bräunliches Grün übergehen. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 43. 674—75. 9/12. [3/12.] 1905. St. Gallen.)

Woy.

**A. Jonscher, Zur Beurteilung von Safran.** Vf. hat 9 Muster spanischer und französischer Safrane untersucht. Sie zeigten 11,1—26,7% Griffel. Nur eine Probe mit 4% Griffeln hätte somit der von der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker aufgestellten Forderung entsprochen, daß Naturellsafran nicht mehr als 10% Griffel enthalten dürfe. Vf. fand im Durchschnitt bei den Narben 9,5% W., 4,60% Asche, 6,83% in Ä. l. Fett, 0,34% äth. Öle, bei den Griffeln 13,6% W., 6,20% Asche, 4,90% Fett, 0,23% äth. Öl. Zwischen französischen und spanischen Handelsmarken besteht ein grundlegender Unterschied nicht. Durch die Vermehrung der Griffel wird Würze und Farbkraft des Safrans erniedrigt. Als bestes Mittel, um die Güte eines gemahlten Safrans zu beurteilen, schlägt Vf. vor, die Farbkraft kolorimetrisch mit derjenigen eines nur aus Narben bestehenden Normalmusters zu vergleichen, diese = 100 gesetzt. Fällt hierbei die Farbkraft unter 70, so sei eine Spitzenzumahlung anzunehmen. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 444—50. 15/12. [26/9.\*] 1905. Zittau. Vortrag auf d. 10. Hauptvers. d. Verb. selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands zu Magdeburg.)

Woy.

**Felix v. Oefele, Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an phosphorhaltigen Substanzen.** (Vgl. Pharm. Centr.-H. 46. 863; C. 1905. II. 1835.) Vf. erörtert eingehend die Phosphorbest. im menschlichen Kot unter Anführung zahlreicher Analysenresultate, die zum Teil von ihm selbst erhalten worden sind, zum Teil aus der Literatur stammen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 244—62. [4/10. 1905.] Bad Neuenahr.)

DÜSTERBEHN.

**G. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Piperin.** Ein Gemisch von fein pulverisiertem Kupfersulfat und Piperin färbt sich auf Zusatz von HCl erst hellgrün, dann dunkelgrün. Ein solches von Piperin u. Kupferoxychlorid wird durch  $NH_3$  mit intensiv blauer, allmählich verblassender Farbe gel.; der Trockenrückstand der Lsg. wird durch HCl urangrün gefärbt. — Salzsäure und Schwefelsäure erzeugen mit Piperin eine charakteristische gelbe Färbung. — Bringt man zu einem klaren, möglichst durchsichtigen Kriställchen von  $Hg_2(NO_3)_2$  einen solchen von Piperin und gibt etwas W. hinzu, so färbt sich der Piperinkristall allmählich gelb, während das Hg-Salz farblos bleibt; auf Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  geht diese gelbe Färbung in Rot über. Ein Gemisch von Piperin und  $HgCl_2$  wird

durch W. schwefelgelb gefärbt. — Eine konz.  $\text{SbCl}_3$ -Lsg. gibt mit Piperin eine schwefelgelbe Färbung. Das Gleiche tritt zunächst auch bei einer konz.  $\text{BiCl}_3$ -Lsg. ein; später bilden sich in der letzteren Fl. braunrote Ausscheidungen. — Die Rkk. mit  $\text{FeCl}_3$ , Kobaltnitrat,  $\text{NaJO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Ammoniumheptamolybdat, Wolframsäure, Kaliumferrocyanid und Ammoniumpersulfat bieten wenig Charakteristisches. — Formaldehyd reagiert nicht. — Konz. KCNS-Lsg. erzeugt mit dem Piperin nach Zusatz von HCl eine gelbe Lsg., die nach kurzer Zeit farblos wird, während die Piperinkristalle ihre gelbe Färbung behalten. Ein Gemisch von Piperin mit Natriummetavanadat wird durch Wasser gelb gefärbt. Auf Zusatz von HCl geht die gelbe Färbung des Trockenrückstandes in Rotbraun über. — Ein Gemisch von Titansäure mit dem Alkaloid nimmt auf Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereits in der Kälte eine bräunliche, bezw. schwärzliche und dunkelgrüne Färbung an. — Ein Gemisch von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol und Piperin wird durch HCl mit gelbgrüner Farbe gel.; beim Eintrocknen hinterlässt die Lsg. einen bräunlichen Rückstand. —  $\alpha$ -Naphthol und  $\alpha$ -Naphthylaminsulfat färben sich in Ggw. von Piperin u. HCl gelbgrün. (Pharm. Centr.-H. 46. 935—41. 14/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Zur Gerbstoffforschung*. I. Mitteilung. Nach einer ausführlichen, geschichtlichen Übersicht über das gesamte Gebiet der Gerbstoffe bestätigt Vf. zunächst seine früheren Beobachtungen über die Fällbarkeit der *Gerbstoffe des Belladonnaextraktes* durch Ammoniumsulfat, wobei er hervorhebt, dass letzteres kein sog. Gruppenreagens sei, da Tannin durch Ammoniumsulfat nicht gefällt wird, während SCHIFFSCHE Digalussäure auch in Ggw. von größeren Tanninmengen mit dem genannten Ammoniumsalz einen Nd. gibt. Sodann hat Vf. eine größere Anzahl von *Tanninen* des Handels hinsichtlich ihres Wassergehaltes, ihres Aschengehaltes und ihrer Löslichkeit in W. und Essigester untersucht. Es ergab sich, dass von den untersuchten 40 Proben keine einzige völlig aschefrei war, dass ferner der Wassergehalt außerordentlich schwankte (zwischen 4,38 und 12,91 %), und dass auch in W. völlig klar l. Pharmakopöetannine große Verschiedenheiten in ihrer Löslichkeit in Essigester zeigten. Die Best. des Wassergehaltes wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1 g Tannin auf 101° bewirkt. Bei lange andauerndem Erhitzen auf 101° scheint die Löslichkeit des Tannins in Essigester abzunehmen. Ein in W. u. Essigester klar l. Tannin von 0,0805 % Aschen- und 12,24 % Wassergehalt lieferte bei der Elementaranalyse auch nach der Behandlung mit Ä., bezw. nach der Fällung mit NaCl oder Bleiacetat mit den STRECKERSCHEN Werten gut übereinstimmende C- und H-Zahlen, nämlich im Mittel 52,06 % C und 3,57 % H. Dieses sog. reine Tannin war aber kein einheitlicher Körper, denn er liess sich nach WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3167; C. 99. I. 426) durch Fällen der amyalkoh.-äth. Lsg. mit PAe. in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zerlegen. Ein nach einem zweiten WALDENSCHEM Verf. — Ausschütteln der 25 % ig. wss. Lsg. mit Ä. und Eindunsten der untersten der 3 Schichten im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — gereinigtes Tannin zeigte bei gleichem  $[\alpha]_D$  von ca. +75° (in wss. Lsg.) denselben C- u. H-Gehalt (51,96 % C, 3,57 % H), wie die erste der PAe.-Fraktionen. Man wird ein solches Tannin zweckmässig als Ausgangsmaterial für weitere Unterss. wählen.

Weiterhin unterzog Vf. das GLÜCKSMANNSCHE Verf. zur Wertbest. der Tannine mittels Formaldehyd einer eingehenden, kritischen Nachprüfung mit folgendem Ergebnis. Die von GLÜCKSMANN empfohlene Methode liefert bei genauer Einhaltung des Arbeitsganges unter sich leidlich gut übereinstimmende Werte. Die Stärke der HCl und die Zeitdauer der Einw. haben Einfluss auf die Formaldehydzahl. Bleibt der Wassergehalt des Tannins bei der Best. der Formaldehydzahl unberücksichtigt, so kann diese um den sehr erheblichen Wert von 12 zu niedrig gefunden werden.

Ein Gehalt des Tannins an Pyrogallol u. Phloroglucin beeinflusst die Formaldehydzahl sehr erheblich. Die Formaldehydzahl des Pyrogallols ist eine sehr hohe (118,93); ein Pyrogallol enthaltendes Tannin wird daher eine entsprechend hohe Formaldehydzahl geben müssen. Die von GLÜCKSMANN gemachte Beobachtung u. die demgemäß von ihm aufgestellte Behauptung, Gallussäure reagiere nicht mit Formaldehyd, ist falsch. Gallussäure liefert ebenfalls eine hohe Formaldehydzahl (94,76, 96,91). Die von GLÜCKSMANN dem Formaldehydkondensationsprod. des Tannins beigelegte Formel ist falsch. Das Prod. ist kein einheitlicher Körper; der in A. swl., kristallinische Anteil besitzt die Zus.  $C_{18}H_{10}O_6$ . Die von GLÜCKSMANN für analytisch leicht möglich gehaltene Trennung des Tannins von dessen Phenolen, bezw. indifferenten Bestandteilen stößt auf sehr große Schwierigkeiten.

Die Schlussfolgerung des Vf. aus dieser kritischen Nachprüfung lautet wie folgt: Nach allem Vorhergesagten muß die Forderung GLÜCKSMANNs, die Formaldehydzahl 95 für das Tannin als zulässiges Minimum zu formulieren und für die Pharmakopöen in Vorschlag zu bringen, von der exakten Wissenschaft abgelehnt werden, denn Formaldehyd reagiert nicht nur mit dem Tannin unter B. verschiedener Prodd., sondern auch mit seinen Begleitkörpern, wie Pyrogallol und Gallussäure, und liefert deshalb Zahlen, die für die Wertbest. eines Tannins keine Bedeutung besitzen, ja sogar geeignet sind, zu einer günstigen und dabei doch falschen Beurteilung zu führen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 303—47. [9/11.\* 1905.] Steglitz-Berlin.) DÜSTERBEHN.

C. Virchow, *Über die Ausfällbarkeit von Gerbstoffen durch Ammoniumsalze*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß Tannin durch gewisse Reagenzien und bestimmte Temperatureinw. Veränderungen erleidet, wodurch es durch Ammoniumsalze teilweise fällbar wird. So schüttelte Vf. seiner Zeit Tinte mit Essigester aus u. trocknete den nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Gerbstoffrückstand bei  $140^{\circ}$ , um ihn zur Wägung zu bringen. Der Rückstand war auch in w. W. nicht klar l.; dieser modifizierte Teil der Galläpfelgerbsäure liefs sich nun durch  $NH_4Cl$  ausfällen. Wurde die klar filtrierte Lsg. von neuem mit Essigester ausgeschüttelt und der Rückstand der Essigesterlsg. wiederum bei  $140^{\circ}$  getrocknet, so war auch von dieser Gerbstoffmenge ein Teil durch  $NH_4Cl$  fällbar geworden, ein Vorgang, der sich anscheinend unbegrenzt wiederholen liefs. Reines Tannin verhielt sich ebenso, dagegen veränderte sich *Gallussäure* unter den gleichen Bedingungen nicht. Auch Gerbstoffextrakte aus Sumach, Myrobalanen, Knoppfern, Dividivi und Eichenrinde ergaben mit Ammoniumsulfat keine nennenswerten Ndd. Ob der durch Ammoniumsulfat aussalzbare Gerbstoff des Belladonnaextraktes als ein modifizierter Gerbstoff anzusprechen sein wird, müssen weitere Verss. lehren. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 348—52. [8/11. 1905.] Charlottenburg.) DÜSTERB.

Rudolf Vaníček, *Ein Vorschlag zur raschen Gerbstoff- und Aciditätsbestimmung in den Gerbebrühen*. Der ununterbrochene Fabrikbetrieb fordert dringend eine rasche und zuverlässige Gerbstoffbest. Die Brühenmesser geben nur die Gesamtmenge gelöster Substanz. Vf. schlägt folgendes Verf. vor, ohne jedoch irgendwelche Mitteilungen über praktische Erfahrungen zu machen: Nachdem man mit Hilfe eines genauen Aräometers die D. der zu untersuchenden Brühe bestimmt hat, gibt man aus einer graduierten Pipette eine in der Tabelle aufzufindende Menge  $g$  der Gelatinelsg. in eine Stöpselflasche, sowie aus einer 10 ccm-Pipette je 10, ev. 20 bis 50 ccm ( $f_1$  u.  $f_2$ ) der Brühe in die Stöpselflasche u. in eine flache Porzellanschale, worauf man die Fl. ( $g + f_1$ ) gut durchschüttelt. Nun titriert man nach Zusatz von Indikator mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in umgekehrter Reihenfolge:



Fl.  $f_2$  verbraucht a ccm  
 „  $g + f_1$  „ b „ der Lauge.

Die Menge b ccm entspricht der Acidität, die Differenz  $a - b = c$  ccm der Gerbstoffmenge der Brühe. Die eine Tabelle wäre unter der Annahme aufzustellen, daß die ganze l. Substanz Gerbstoff wäre, und würde die maximale ccm - Anzahl der Gelatinslg. angeben, die in die Stöpselflasche zu pipettieren wäre. Man stellt weiter den betreffenden Gerbstoff möglichst rein dar und bestimmt seinen Titer, oder auch man bestimmt die gerbende Substanz in einem Extrakt nach einer der konventionellen Methoden und führt obige zwei Titrations aus. (Chem.-Ztg. 29. 1280. 13/12. 1905.)  
 Woy.

E. Bertè, *Über eine neue indirekte Bestimmungsmethode der Aldehyde im Citronenöl.* (Gaz. chim. ital. 35. II. 437—50. — C. 1905. II. 931.) ROTH-Breslau.

M. Wendriner, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech und ähnlichen Stoffen.* Vf. trägt seiner Arbeit (Z. f. angew. Ch. 18. 622; C. 1905. I. 1614) folgendes nach: Bei dem Einschmelzen der Pechproben behufs Anfertigung der Proberöhrchen tritt mitunter ein mehr oder weniger starkes Schäumen des Pechs ein, welches von einem relativ meist geringen Feuchtigkeitsgehalte herrührt. Zerkleinert man ein solches Pech und trocknet es im Vakuum, bezw. über  $H_2SO_4$ , so bleibt dieses Schäumen vollkommen aus, und sein F. differiert von dem des feuchten Pechs, schon bei sehr geringem Feuchtigkeitsgehalt, um mehrere Grade. Diese Differenzen sind dem Feuchtigkeitsgehalte nicht immer proportional, weil beim Einschmelzen der feuchten Proben die Wasserdämpfe zum Teil entweichen. Solche Peche, welche beim Einschmelzen schäumen oder ein „sandiges“, nicht blankes Aussehen zeigen, muß man vorher sorgfältig trocknen, insbesondere, wenn es sich um äußerste Genauigkeit handelt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1946—47. 8/12. [3/11.] 1905. Zabrze.)  
 Woy.

Rudolf Ditmar, *Einige theoretische Bemerkungen zur Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Reinkautschukgehaltes in Kautschukartikeln nach Joseph Torrey.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß die von TORREY (The India Rubber Journal 30. 417; C. 1905. II. 1612) angegebene Methode zur kolorimetrischen Best. von Kautschuk der wissenschaftlichen Grundlage entbehre. Bei der Einw. von  $HNO_3$  auf Kautschuk findet eine komplizierte Aufspaltung des Kautschukmoleküls statt, bei welcher der eine färbende Körper  $C_{10}H_{13}N_2O_6$  nur den kleineren Teil der entstehenden Substanzen ausmacht, während noch Oxalsäure u. ein 2. färbender Körper entsteht. Die Mengen dieser bei der Zers. sich bildenden Verb. stehen nicht immer im gleichen Zahlenverhältnis zueinander, bald bildet sich mehr Oxalsäure, bald weniger. Die färbenden Körper sind in ihrer quantitativen Ausbeute von den verschiedensten, nicht kontrollierbaren Bedingungen abhängig, unter denen die Rk. verläuft. Die Rk. zwischen  $HNO_3$  und Kautschuk ist viel zu energisch, um für eine Methode zur quantitativen Best. von Kautschuk verwertet werden zu können. Vf., der die TORREYSchen Analysenbelege für einen glücklichen Zufall hält, beabsichtigt, den experimentellen Nachweis für die Unzuverlässigkeit der TORREYSchen Methode zu erbringen. (Gummi-Ztg. Dresden 20. 204. 1/12. 1905.) ALEXANDER.

J. Treumann, *Begutachtung von Leinölfirnis.* Vf. gibt einen allgemeinen Überblick, unter welchen Gesichtspunkten die Beurteilung von Leinölfirnis zu erfolgen habe. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 451—57. 15/12. [26/9.\*] 1905. Hannover. Vortrag auf der 10. Hauptvers. des Verb. selbst. öff. Chemiker Deutschlands zu Magdeburg.)  
 Woy.

## Technische Chemie.

**J. Lewkowitsch**, *Abdampfen im Vakuum von Lösungen, die feste Körper enthalten*. Vf. bespricht eine Anzahl im Gebrauch befindlicher Vakuumapparate und ihre Anwendungen beim Abdampfen der Lsgg. von Aluminiumsulfat, Ammoniumchlorid, Borax, Calciumchlorid, Ferrocyaniden, Lanolin aus dem Waschwasser der Wollreinigung, Mg-Sulfat, K-Chlorat, Na- und K-Bichromat, Na- und K-Cyanid, Salpeter, Na-Silikat, Weinsäure, wobei er zeigt, wie sich die Art des App. zweckmäßig nach der Art der Lsg. richtet, und wie notwendig auch auf diesem Gebiete ein Zusammenarbeiten des Chemikers und des Ingenieurs ist. (*J. Soc. Chem. Ind.* 24. 1149—57. 30/11. [6/11.\*] 1905.)

LEIMBACH.

**H. Burchartz**, *Künstliche Steine anderer Art als Ziegelsteine und Kalksandsteine*. Nach ihrer Verwendung sind die Steine zu unterscheiden in: 1. Steine, die als Ersatz für Ziegel und Kalksandsteine dienen, sogen. Zement-, bezw. Schlackensteine; 2. Steine, die natürliche Bausteine ersetzen sollen, wie Kunstsandstein, Kunstgranit, Kunstmarmor etc., bezw. Hochofenschlacke; 3. Steine für besondere Bauzwecke wie sogen. Schwemmsteine, Gipssteine etc., und 4. sonstige künstliche Steine, die aus Fabrikabfällen, Rückständen der Müllverbrennung und anderen Stoffen besonderer Art bestehen. Vf. berichtet über die Unters. derartiger Kunststeine im Amt während der letzten 10 Jahre. Die Prüfung erstreckte sich, wie bei anderen Baustoffen, im allgemeinen auf: a) Form u. Abmessungen; b) Bruchflächenbeschaffenheit; c) Raumgew., spez. Gew., Dichtigkeits- und Undichtigkeitsgrad; d) Wasseraufnahme, -abgabe und -durchlässigkeit; e) Frost-, Feuer- und Säurebeständigkeit; f) Druckfestigkeit; g) Verhalten gegen die Einw. schwacher SS. u. Laugen; h) Abschleifbarkeit, Verf. BAUSCHINGER, und i) Verhalten über dem Sandstrahlgebläse. Die Prüfung geschah in der früher angegebenen Weise (*Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin* 14. 63; 16. 243; 17. 121; 21. 216), nur bei der Best. der Druckfestigkeit wurden einzelne Abweichungen erforderlich. Die erhaltenen Ergebnisse der untersuchten Steine (191 Proben) sind in Tabellen niedergelegt, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (*Mitt. k. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West* 23. 97—151. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.]

ROTH-Breslau.

**A. Martens**, *Schub- und Scherfestigkeit des Betons*. Veranlaßt durch einen gleichbetitelten Aufsatz von MÖRSCH (*Schweiz. Bauzeitung* 44. Nr. 26 u. 27) betont Vf., daß er eigene Mitteilungen von BAUSCHINGER, die zur wissenschaftlichen Stütze der sogen. BAUSCHINGERSchen Zahlen dienen könnten, nirgends wo in der Literatur habe auffinden können. Die Haftfestigkeit wird nach den bisherigen Unterss. durch die Scherfestigkeit begrenzt. Im übrigen verweist Vf. noch auf Berichte in der *Tonind.-Ztg.* 1905. 833 u. 988 bezüglich der Haftfestigkeit (auch Klemmfestigkeit genannt) des Eisens im Beton. (*Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West* 23. 49—55. 1905.)

ROTH-Breslau.

**M. Gary**, *Veränderungen an Beton im Seewasser*. Bei Verss. auf der Insel Sylt über die Haltbarkeit verschiedener Betonmischungen im Seewasser wurden mehrfach blumenartige Ausblühungen an den Betonkörpern beobachtet, ohne daß bisher die Ursachen für das Auftreten dieser eigentümlichen Formen genügend aufgeklärt werden konnten. Die in ihrer chemischen Zus. verschiedenen Gebilde, von denen Vf. mehrere Photographien gibt, haben alle den hohen %-Gehalt an Magnesia gemeinsam, sind also aus der Umsetzung von  $MgSO_4$  des Meerwassers mit dem Kalk der Betonwürfel zu erklären. Dieser Ersatz des Ca durch Mg findet natür-

lich in verschiedenem Grade statt, wodurch die Unterschiede in der chemischen Zus. der Ausscheidungsprodd. ihre Erklärung finden. Vf. beschreibt noch ähnliche Ausscheidungen und Ausblühungen, wie sie auch an anderen Orten beobachtet worden, und die dadurch bedingten Zerstörungen. Die etwaige Ansiedlung von Seepocken und Miesmuscheln auf den Blöcken begünstigt durchaus nicht den Zerfall derselben; diese Tiergattungen bilden sogar eher einen schützenden als einen schädigenden Überzug. Das Gehäuse von *Seepocken* (*Balanus balanoides*), einem Buhnenkopf in Westerland entnommen, ergab, bei schwacher Rotglut verascht, 5,16 SiO<sub>2</sub> + Unl. (hauptsächlich Sand), 1,09 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 89,57 CaO, 1,18 MgO, 1,6 Alkalien, 1,4 SO<sub>2</sub> und Spuren von Chlor. (Mitt. k. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 23. 66—71. 1905. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.])

ROTH-Breslau.

**Thomas Turner**, *Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schlacken*.

Das Ergebnis der Schlackenuntersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Schlacken heterogene Gemische sind, welche zwar bei hoher Temperatur schm., aber keinen bestimmten F. haben. Sie enthalten gewöhnlich 3 Bestandteile: 1. ein verhältnismäßig träges Lösungsmittel, gebildet aus einem oder mehreren schmelzbaren Silikaten, 2. einen aktiven Körper, der gelöst ist und meist aus einem Metalloxyd oder einer Mischung von Oxyden besteht; 3. das Reaktionsprod. einiger charakteristischer Verunreinigungen, deren Mengenverhältnis im Metall dessen Qualität bestimmt. Bei hohen Temperaturen hat man also ein System von 4 Phasen, auf das trotz großer Schwierigkeiten die Phasenregel Anwendung finden kann. Von den Einzelheiten der Arbeit sei nur die mittlere Zus. der Hochofenschlacken angegeben: 29,81% SiO<sub>2</sub>, 19,94% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40,31% CaO, 2,95% MgO, 6,92% CaS. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 1142—49. 30/11. [26/10.\*] 1905. Birmingham. Univ.)

LEIMBACH.

**Boudouard**, *Untersuchungen über die Schmelzbarkeit von Hochofenschlacken*.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Schlacken ist vom Gesichtspunkte des praktischen Hüttenmannes aus ihre Schmelzbarkeit. Die Schmelztemperatur muß in der Nähe der Schmelztemperatur des zugehörigen Metalls liegen u. wird durch jeden Wechsel in der Zus. beeinflusst. Die Temperatur der B. einer Schlacke liegt höher als ihre Schmelztemperatur. Nach Unterss. des Vf. können die Erweichungstemperaturen von Schlacken praktisch als deren Bildungstemperaturen betrachtet werden. Die etwaigen Differenzen dieser Temperaturen liegen innerhalb der bei diesen hohen Temperaturen möglichen Versuchsfehler. In Hochöfen, in welchen die Schlackenbildner nicht innig gemischt u. in mehr oder weniger großen Stücken angewendet werden, liegt die Schlackenbildungstemperatur dagegen zweifellos höher als die Schmelztemperatur. Für eine gegebene Schlacke kann daher die Schmelztemperatur betrachtet werden als die niedrigste Bildungstemperatur derselben. Aus den Maxima der Schmelzkurven beweist Vf. weiter die Existenz folgender Verbh.: SiO<sub>2</sub>, CaO; SiO<sub>2</sub>, 2 CaO; SiO<sub>2</sub>, 3 CaO; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 CaO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 CaO. Durch Eintragen zahlreicher Kurven in ein Dreiecksdiagramm veranschaulicht Vf. die bisherigen Kenntnisse über die Schmelzbarkeit der Tonerde-Kalk-Silikate. Dasselbe ermöglicht dem Hüttenmann ohne Schwierigkeit, die Schmelztemperatur eines gegebenen Tonerde-Kalk-Silikates zu bestimmen. (Stahl u. Eisen 25. 1351—56. 1/12. 1905.)

ROTH-Breslau.

**C. Henning**, *Die Chemie im Gießereibetriebe*. Vf. hat englische Spezialmarken,

sogen. *Cylinderröhren*, wie sie zur Darst. von Gußeisen mit hoher Zugfestigkeit dienen, näher untersucht u. gefunden, daß dieselben sämtlich trotz ihrer sonstigen Verschiedenheit stets einen ungewöhnlich niedrigen Gesamtkohlenstoffgehalt u. einen relativ hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff aufweisen. Diese Roßeisenmarken werden in England wohl entweder mit kaltem Wind oder aber in Hochöfen von

kleinen Abmessungen mit mäßig erwärmtem Wind u. vielleicht unter Verwendung von Anthrazit erblasen. Durch Zusatz von Stahl zu deutschen Roheisensorten hat Vf. Gufsstücke von hoher Zugfestigkeit u. feinem Korn herstellen können, die bei ziemlich gleichbleibendem Si-Gehalt (1—1,39%) nur 3,25—3,57% Gesamtkohlenstoff enthielten, von denen 22,1—29,1% gebunden waren. Die allerdings vom Vf. nicht bestimmten Biegefestigkeiten dürften nicht sehr hoch ausgefallen sein, da dem der hohe Gehalt an S (0,102—0,165) u. an P (0,71—0,97%) entgegenwirken. Um hohe Zugfestigkeiten bei sehr blanker Oberfläche zu erzielen, ist nach Vf. ein gewisser S-Gehalt bis zu 0,14% sehr günstig. Vf. schließt sich den auch von anderer Seite erhobenen Forderungen an, daß die Hochofenwerke den Gießereien ein Eisen in der von diesen gewünschten Zus. und in genügender Gleichmäßigkeit liefern möchten. (Stahl u. Eisen 25. 1253—58. 1/11. u. 1313—18. 15/11. 1905. Mannheim.)

ROTH-Breslau.

**Hans Mennicke**, *Elektrische Zinn Gewinnung und Zinnraffination mit Fluß- u. Kieselflußsäure*. Vf. hat das von GARDNER erfundene elektrolytische Verf. zur Raffination u. Abscheidung von Blei (vergl. DRP. a. Kl. 40c. B. 31374 und BETTS Amer. Inst. of Mining Eng. 1903) auf Zinn zu übertragen gesucht, dabei aber im allgemeinen keine befriedigenden Resultate erhalten. Nach den Verss. des Vf., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, hat sich in diesem Falle die Darst. des Elektrolyten weit schwieriger gestellt als bei der Raffination von Werkblei. Auch ist die Regeneration u. Aufarbeitung des abgenutzten Elektrolyten weit kostspieliger; ferner ist die Entfernung der Flußsäure durchaus erforderlich. Die Stromausbeute ist weit niedriger als bei dem entsprechenden Bleiverf. Allerdings läßt sich unter gewissen Umständen dichtes, festsitzendes u. glänzendes Raffinadezinn erhalten, doch ist die Raffination von Rohzinn wirtschaftlich nur bei Ggw. geringer Mengen von Blei möglich. Ein bedeutender Vorteil des Verf. wäre, daß mit ihm eine Trennung des Sn von Cu, Bi u. Sb erzielt wird. Aus Zinn-Bleilegierungen können wohl kleinere Mengen derselben, frei von Fremdmetallen, gewonnen werden, aber selbst eine Kombination chemischer-elektrochemischer Prozesse gestattet nicht im Großen eine rentable Gewinnung von Reinzinn aus Zinn-Bleilegierungen. (Elektrochem. Ztschr. 12. 112—14. Sept. 136—40. Okt. 161—64. Nov. u. 180—86. Dez. 1905.)

ROTH-Breslau.

**Holde**, *Über Kompressoröle und Explosionen in Luftkompressorzylindern*. Unter „Kompressorölen“ versteht man in der Technik Schmieröle, mit denen die Cylinder von Gaskompressionsmaschinen, insbesondere von Ammoniak- u. Luftkompressionsmaschinen, geschmiert werden. Vf. schildert die verschiedenen Anforderungen, die an diese Öle je nach den besonderen Zwecken, denen sie dienen sollen, gestellt werden. Neuerdings wird zur Vermeidung von Explosionen (vgl. Vf., Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 22. 174; C. 1905. I. 1283) ein Cylinderöl vom Flammpunkt PENSEY 303° als Kompressoröl benutzt. — Zur Best. von freiem Sauerstoff in Luftkompressorölen, dessen völlige Abwesenheit sogar von einzelnen Bergbehörden zwecks Vermeidung von Explosionen gefordert wird, obgleich diese Bedingung wegen der in den Ölen immer gel. kleinen Luftmengen kaum streng zu erfüllen ist, leitet Vf. über das in einem Kolben befindliche Öl (200—300 g) aus dem KIPPSchen App. so lange CO<sub>2</sub> unter Vorlage eines mit KOH gefüllten SCHIFFSchen Absorptionsgefäßes, bis die CO<sub>2</sub>-Blasen völlig von der Lauge absorbiert werden. Hierauf wird das Einleitungsrohr in das Öl und zwar möglichst tief in den Kolben hineingetaucht und nunmehr so lange unter Erhitzen des Öles bis auf 100—120° weiter CO<sub>2</sub> bei geschlossenem Hahn des SCHIFFSchen Absorptionsrohres durchgeleitet, bis das sich in diesem ansammelnde Luftvolumen sich nicht mehr vermehrt. Die so aufgefangene Luftmenge wird in die HEMPELSche Gasbürette übergesaugt und nach Überführung

in eine mit Pyrogallussäure gefüllte Absorptionspipette der Sauerstoffgehalt in bekannter Weise bestimmt. Die untersuchten Öle (5) enthielten nur geringe Mengen von freiem O (im Mittel 0,74—1,36 cem O bei 0° und 760 mm Druck). Die nicht von Pyrogallussäure absorbierten Gasmengen enthielten meist etwas mehr N als dem Verhältnis 4:1 von N:O in der Luft entspricht. Die Öle haben danach ein größeres Lösungsvermögen für N als für O. (Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West 23. 55—58. Abt. 6. [Ölprüfung].) ROTH-Breslau.

Jenckel, *Über Spinnöl*. Die als *Spinnöl* verwandten Fette sind meist *Baumöl* (Jodzahl 90—95) und *Olein* (*Ölsäure*) (Jodzahl 70—85) der Stearinfabriken. Vf. berichtet über Betriebsschwierigkeiten, die durch Veränderung des Spinnöls im Gewebe „sogen. Verharzung“ hervorgerufen werden können. Als Ersatz des Oleins empfiehlt Vf. die Palmkernölfettsäure wegen ihrer geringen Verharzungsfähigkeit. Auch *Blacköl*, das aus den Abwässern der Walkerei gewonnen wird und sich aus Seifenfett und Spinnöl zusammensetzt, eignet sich für diese Zwecke. Blankes Blacköl hatte die Jodzahl 61—68, in PAe. gel., filtriert und vom PAe. befreit, die Jodzahl 66—73; der Aschengehalt schwankte zwischen 0,15—0,35%, und zwar bestand die Asche hauptsächlich aus Eisenoxyd. Vor allem ist darauf zu achten, daß das neben Blacköl zur Verwendung gebrachte Spinnöl vollständig frei von Unverseifbarem ist oder nur wenige % davon enthält. Bei der Benutzung sogenannter wasserlöslicher Spinnöle traten bei wärmerer Temperatur Schwierigkeiten ein, da der in diesen Ölen enthaltene A. verdampfte, und dadurch die B. haltbarer Emulsionen erschwert wurde. (Färberzeitung 16. 353—55. 1/12. 1905.) ROTH-Breslau.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Veränderlichkeit der Diaminophenolentwickler und ihre Konservierung*. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 3. 371—75. Dezbr. [10/3.] 1905. — C. 1905. II. 86.) BLOCH.

A. Voigt, *Die Stabilität des Zelluloids*. Vf. will die häufigen Brände und Zers. von Zelluloid auf Verwendung nicht genügend entsäuerter Zelluloidkollodiumwolle zurückführen. Die Zelluloidkollodiumwolle muß zum mindesten ebenso intensiv entsäuert und stabilisiert werden wie Schiefsbaumwolle, da sie bei ihrer Weiterverarbeitung viel härtere Prozeduren durchzumachen hat als die letztere. (Z. f. angew. Ch. 18. 1800. 10/11. 1905.) Woy.

K. Voigt, *Die Stabilität des Zelluloids*. Die Ansicht von A. VOIGT (s. vorst. Ref.), die gelegentliche Neigung des Zelluloids zur Entzündung müsse auf mangelhafte Entsäuerung der verwendeten Nitrozellulose zurückgeführt werden, widerspricht dem bereits gesammelten Tatsachenmaterial. Durch Vfs. Verss. (Chem.-Ztg. 29. 188) ist erwiesen, daß mangelhaft entsäuerte Prodd. keine größere Neigung zur Entzündung besitzen. Mehrere Trockenhausbrände dürften durch elektrische Funken verursacht sein, wie es bei den früher so rätselhaften Selbstentzündungen von Bzn. und CS<sub>2</sub> der Fall gewesen ist. Die von A. VOIGT vorgeschlagene ausgiebige sichere Entsäuerung nach der Methode der Schiefswoollfabriken ist bei Zelluloidwaren undurchführbar und überflüssig. (Z. f. angew. Ch. 18. 2002—3. 22/12. [23/11.] 1905.) Woy.

J. Bronn, *Zur Feuergefährlichkeit der Zelluloidwaren (nach Versuchen von Fr. Gervais)*. GERVAIS hat im Laboratorium des Finanzministeriums in St. Petersburg das Verhalten von Zelluloidwaren gegen Wärme sehr eingehend experimentell studiert. Das Verhalten der Zelluloidwaren ist verschieden, je nachdem die Temperatur unter oder über 90° beträgt. Unter 90° weist das Zelluloid keine anderen

wesentlichen chemischen Veränderungen auf, als nur die Entw. von geringen Mengen von Kampferdämpfen; schon bei 65° beginnen Zelloidwaren plastisch zu werden; bei dauernder Einw. einer solchen Wärmequelle erweichen einzelne Stücke, kleben zusammen und verlieren dabei ihre Plastizität. Über 90° (Wasserbad) trat rasch, jedoch durchaus nicht explosionsartig, Selbstersetzung ein, welche von einer Selbserwärmung begleitet wurde. Das Thermometer, welches in der Zelloidm. steckte, stieg allmählich um einige Grade über die Temperatur der Wärmequelle, und es entwichen rotbraune Stickoxyde. Einige Sekunden später fand eine stürmische Entw. eines Gasgemenges aus Kampferdampf u. Stickoxyden statt, das Thermometer stieg auf 170—190°, und es blieb ein koksartiger Rückstand zurück, der die Umrisse der ursprünglichen Gegenstände aufwies. Die Schnelligkeit des Zerfalls ist von der Temperaturhöhe der Wärmequelle abhängig; so fand die erwähnte stürmische Gasentw. erst nach 85—110 Minuten statt, wenn das Zelloid der Temperatur von 90°, und schon nach 25—40 Minuten, wenn es einer Wärmequelle von 100° ausgesetzt wurde. Diese Selbstersetzung ist mit einer starken Wärmeentw. verbunden, ohne daß jedoch eine Selbstentzündung stattfindet. Die Wärmeentw. genügt jedoch, um das Verpackungspapier ins Glimmen zu bringen, und dann kann der geringste Luftzug den Feuerausbruch bewirken. Zelloidwaren entzünden sich nur dann, wenn sie mit anderen brennenden Körpern in Berührung kommen; aber auch in diesem Falle nur dann, wenn der brennende Körper viel Wärme entwickelt. Schwache Wärmequellen, z. B. glimmender Holzspan, rotglühender Metalldraht oder glühend gemachter Glasstab, entzünden Zelloidwaren nicht. (Z. f. angew. Ch. 18. 1976—77. 15/12. [14/11.] 1905.) Woy.

**Ernst Burschell**, *Über Teerverwendung im Strafsenbau und die Dörritsteine*. (Vortrag vor dem Mittelrheinischen Verein von Gas- und Wasserfachmännern zu Mainz.) Die Teerung der Strafsen macht letztere haltbarer, besonders wenn ihr eine Ölung mit dünnfl., leichtem Teeröl vorausgeht. — Teer verbindet sich mit geeignetem Füllmaterial; ein guter *Kunststein* ist z. B. der *Dörrit* (des Dörritwerks Gernersheim i/Pfalz), bestehend aus 83—80% gebrochenem Rheinkies und 17—20% Teer (aus über 160° übergelenden Anteilen), dessen Herst. beschrieben wird. Das Material ist sehr hart, dabei zäh und elastisch, wasserundurchlässig, sehr widerstandsfähig gegen Laugen und SS. und eignet sich infolgedessen u. a. gut zu fugenlosen Belägen in Akkumulatorenräumen. (J. f. Gasbel. 48. 1033—35. 25/11. 1905. Landau i/Pfalz.) BLOCH.

**Richard Nübling**, *Beitrag zur Kenntnis des Nürnberglichtes*. Nürnberglicht ist ein Licht, das von einem Glühkörper ausstrahlt, der in einem Gemisch von Leuchtgas und Sauerstoff nach Patent Nürnberg zum intensiven Leuchten gebracht wird. Nach dem Vf. ist die mit diesem Licht erzielte Kerzenstärke sehr veränderlich, besonders mit dem wechselnden Gas-(Leuchtgas- und Sauerstoff-)druck. Das Mischungsverhältnis von Gas und Sauerstoff ist 1,1:1; die Lampe erfordert weniger an Gemisch, als der Auerbrenner an Leuchtgas verbraucht, arbeitet zurzeit aber noch nicht wirtschaftlich. (J. f. Gasbel. 48. 1017—20. 18/11. [Aug.] 1905. Bielefeld.) BLOCH.

**L. Manstetten**, *Das Abölen des Narbens beim Trocknen von Leder*. In der Praxis pflegt man lohlgare Häute und Felle vor dem Trocknen auf der Narbenseite mit Leinöl oder Helltran leicht abzuölen, wodurch die Narben heller und milder werden. Wenn nämlich die Haut noch sehr mit Fl. gefüllt ist, so rückt bei mit Alaun und Salz gegerbten Ledern die Innenflüssigkeit als solche nach außen und mit ihr die in derselben gel. Stoffe, so daß derartige Leder bei einem zu schnellen Trocknen

auf der glatten Narbenseite Salz- und Alaunablagerungen zeigen. Ähnliche Verhältnisse treten auch beim lohgaren Leder ein, das dadurch milsfarbig und brüchig werden kann. Durch das Abölen auf der Narbenseite vor dem Trocknen wird bewirkt, daß die Trocknung mehr von der Aasseite geschieht, und die Narbe als der empfindlichere und auch wertvollere Teil gegen derartige Gerbstoffsammlungen an der Oberfläche geschützt ist. (Collegium 1905. 389—90. 9/12. 1905. Lehrerberei der deutschen Gerberschule.) ROTH-Breslau.

H. A. Miers, *Über die Verwendung von Glimmer (Fuchsit) in der Ornamentik bei den Alten*. Das nackte rechte Bein einer kleinen römischen Statuette (Sammlung zu Oxford) besteht aus smaragdartig aussehendem Fuchsit, D. 2,84. Vielleicht ist das Material identisch mit einer der 12 von Plinius beschriebenen Smaragdvarietäten. (Min. Magaz. London 13. 322—24; Z. f. Kristall. 41. 419. 8/12. 1905. Oxford. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 165311 vom 20/3. 1904. [16/11. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin*. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von Dialkylmalonylchlorid auf Phenetidin dialkylierte Malonylphenetidine entstehen. Man läßt zu diesem Zweck zu (2 Mol.) p-Phenetidin, welches z. B. in Bzl. gelöst sein kann, unter Kühlung (1 Mol.) Dialkylmalonylchlorid zutropfen. Nach kurzem Erhitzen wird der aus salzsaurem Phenetidin u. Dialkylmalonylphenetidin bestehende Nd. abgesaugt, mit warmem W. unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt und das zurückbleibende Dialkylphenetidin durch Umkristallisieren gereinigt. — *Diäthylmalonylphenetidin*,  $C_2H_5C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5)_2$ , bildet feine weiße Nadeln (aus A.), F. 186°, in h. W. swl., in h. A. und Bzl. ll. — *Dipropylmalonyl-p-phenetidin* kristallisiert in weißen Nadeln, F. 143°, ist in h. W. swl., in h. A. ll. Die Verb. besitzen nicht nur antipyretische, sondern auch schlafmachende Wrkg. und sollen deshalb in der Medizin Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 165726 vom 12/8. 1904. [15/11. 1905].

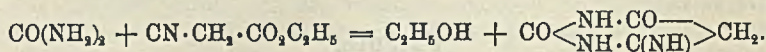
(Zus.-Pat. zu Nr. 164366 vom 19/4. 1904; vergl. C. 1905. II. 1748.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen*. Das Verf. des Hauptpatents ist allgemeinerer Anwendung fähig, denn man kann Hydrate ungesättigter organischer Verb. gewinnen, indem man an Stelle von Pseudojonon und dessen Homologen andere ungesättigte organische Verb. nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverb. in W. nacheinander mit sauren und alkal. Mitteln behandelt. Das Verf. ist anwendbar, wenn die Ausgangsmaterialien mit Hilfe ihrer Schwefligsäureverb. in Ggw. saurer Mittel in W. in Lsg. gehalten werden können u. noch wenigstens eine Kohlenstoffdoppelbindung in den Schwefligsäurederivaten vorhanden bleibt, um das W. anzulagern. Es entstehen dabei zunächst Hydrate der Schwefligsäureverb., die alsdann durch alkal. Mittel in Sulfite und Hydrate ungesättigter Kohlenstoffverb. gespalten werden. Beispielsweise erhält man Citronellidenacetonyhydrat wie folgt: 1 Tl. Citronellidenacetonyhydrat wird mit etwa 2 Tln. Natriumbisulfitleuge unter Zusatz

von 0,5—1 Tl. W. durch Kochen in Lsg. gebracht. Alsdann versetzt man mit 0,5—0,7 Tln. konz. Schwefelsäure (oder der äquivalenten Menge Salzsäure, Kaliumbisulfat, Trichloressigsäure etc.), die man zuvor mit W. verdünnt hat, um ein Erwärmen zu vermeiden, u. läßt mehrere Tage stehen. Die gebildete Schwefligsäureverb. des Citronellidenacetonhydrates wird durch etwa 1 Tl. Natronhydrat (oder der äquivalenten Menge eines anderen Alkalis) zerlegt. Das sich abscheidende Hydrat wird abgehoben u. im Vakuum fraktioniert. Das *Citronellidenacetonhydrat* siedet bei 12 mm, um 175°. — *Carvonhydrat* (aus Carvon) schm. bei 43° und siedet bei 12 mm um 153—154°; sein Semicarbazon schm. bei 177°, sein Oxim bei 113°. — *Citrylidenmalonesterhydrat* (aus Citrylidenmalonester,  $K_{P_{12}}$ . 185—195°,  $D^{20}$ . 0,995) hat den  $K_{P_{12}}$ . 215—225° und  $D^{20}$ . 1,022.

**Kl. 12 p. Nr. 165561** vom 13/11. 1903. [18/11. 1905].

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Das Verf. beruht auf der Kondensation von Harnstoff mit Cyanessigestern mit Hilfe von Alkalamid:



Anstatt Harnstoff kann man auch seine Derivate, die durch Ersatz von Amidwasserstoff durch Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl etc. entstehen, anwenden, soweit sie in jeder Amidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Amino-2,6-dioxy-pyrimidin*, von *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin* u. von *3-Methyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin*.

**Kl. 12 p. Nr. 165562** vom 15/11. 1903. [18/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165561 vom 13/11. 1903; vgl. vorstehend.)

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Zur Kondensation werden an Stelle der gemäß dem Hauptpatent (siehe vorstehend) zu verwendenden Alkalamide nunmehr die freien Alkalimetalle oder deren Alkoholate benutzt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Amino-2,6-dioxy-pyrimidin*, dessen bekannte Methylderivate, sowie für das *Monoäthyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin*, feine Nadelchen (aus h. W.), F. unscharf bei 278—280°.

**Kl. 12 p. Nr. 165649** vom 24/11. 1904. [18/11. 1905].

**Alfred Einhorn**, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß man die Dialkylthiobarbitursäuren, deren Umwandlung in die Dialkylbarbitursäuren durch Oxydationsmittel schon bekannt ist (vgl. amer. Patentschrift 751724) auch durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Dialkylbarbitursäuren überführen kann. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus der *Diäthylthiobarbitursäure* durch Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure oder mit wss. Schwefelsäure. In analoger Weise werden andere Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren gewonnen, und an Stelle der in den Beispielen genannten können andere starke S., wie z. B. Jodwasserstoffsäure, schweflige S., Phosphorsäure, Salzsäure, verwendet werden. Die Umsetzung der Thiobarbitursäuren beim Kochen mit Mineralsäuren wird beschleunigt, wenn man A. zusetzt.