

## Apparate.

Fritz Fischer & Röwer, *Flache Meßgeräte*. Die Unsicherheit der Ablesung des Flüssigkeitsmeniskus in Büretten, Pipetten, Butyrometern etc. wird beseitigt, wenn man zu diesen Geräten Glasröhren von flachem, bezw. ovalem statt rundem Querschnitt nimmt, da die sozusagen breitgedrückte Fl. einen sehr scharf begrenzten Meniskus gibt. Solche Geräte sind gesetzlich geschützt und werden von obiger Firma in den Handel gebracht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 45. 15/10. 1905. Stützerbach.) HAHN.

A. Wehnelt, *Ein elektrisches Ventilrohr*. Der App. des Vfs. formt Wechselstrom in pulsierenden Gleichstrom um, ähnlich HEWITTS Quecksilberdampfumformer und GRÄTZ' Aluminiumgleichrichtezellen. An Elektroden, die mit Oxyden von Ba, Sr oder Ca überzogen sind, ist, wenn sie glühen, infolge der sehr starken Aussendung negativer Ionen der Kathodenfall stark herabgesetzt oder ganz aufgehoben. Geht der Strom in der Richtung von der k. Elektrode zur h. Oxydelektrode, so ist das Entladungspotential nur ein sehr geringes. In der umgekehrten Richtung ist es sehr hoch. Das Rohr läßt also von hineingeschickten Schwingungen nur die Phase durch, bei der die glühende Oxydelektrode Kathode ist. Das Rohr ist stark evakuiert; die Anoden, deren jedes Rohr mehrere enthält, bestehen aus Stahl. Die Oxydelektrode muß der starken Erhitzung wegen auf besondere Art durch das Glas geschmolzen werden (s. Original). Vf. schickt bis 20 Ampère durch die Elektrode und erhitzt sie auf ca. 1300°. Die Röhren dürfen keine Spur von KW-stoffen von Fett- oder Siegellackdichtungen enthalten, da die Elektroden sonst Carbide bilden. (Ann. der Physik [4] 19. 138—57. 18/1. 1906. [Nov. 1905.] Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

B. Müller-Uri, *Vakuumröhren*. Vf. führt 2 Gruppen von Vakuumröhren vor, die sich für Demonstrationszwecke eignen. Die erste besteht aus einer Serie von Röhren, welche ein Bild von der fortschreitenden Luftverdünnung und den entsprechenden Lichterscheinungen gibt. Die zweite Gruppe besteht aus Vergrößerungen der Modelle von Hochvakuumröhren, welche auch für ferner sitzende Hörer deutlich sichtbar sind. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 25—28. [Breslau. 20/9. 1904.\*] Braunschweig.) SACKUR.

Neues Vakuumfilter für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip. Die zu filtrierende Fl. befindet sich in A. (Fig. 24.) Durch die Vakuumpumpe P, die an F angeschlossen ist, wird in C Luftleere erzeugt u. hierdurch eine energische Filtration durch den Filterkörper B erzielt. Ist dieser Körper durch Verstopfung unwirksam geworden, so setzt man die Pumpe an E an und erzeugt in A die Luftleere. Die aus C durch B nach A gesaugte Luft öffnet wieder die Poren und reinigt das Filter. Dieses eignet sich

ausgezeichnet zum innigen Mischen von Fl. mit Luft oder Gasen. Ferner gestattet es, die bei der Reinigung eingesaugte Luft vollkommen steril zuzuführen, indem man sie vor dem Eintritt in *C* durch ein hoch erhitztes Rohr oder durch desinfizierende Fl. leitet. Für Reisen in den Tropen oder militärische Expeditionen etc. wird das Filter in Blech ausgeführt und in einem mittels Riemen bequem zu tragenden Korbe untergebracht. Besonders brauchbar ist es für Filtration von Fruchtsäften. (Z. f. angew. Ch. 19. 95—96. 17/1.) Woy.

E. Rupp, Über eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates. Vgl. beschreibt eine Verbindung von BECKMANNSchem u. LANDSBERGERSchem App.; die

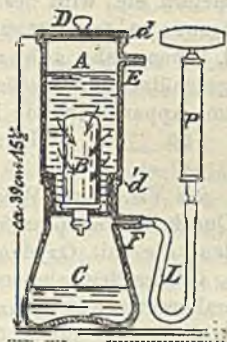


Fig. 24.



Fig. 25.

Lösungsmittelmengewird nicht nur volumetrisch, sondern auch durch Wägung bestimmt (vgl. Fig. 25). Das Siederohr ist daher nicht mehr mit dem Siedemantel verschmolzen, sondern mittels Schliffes in diesen eingesetzt und kommuniziert durch Lochbohrung und Verbindungsrohr mit dem vertikal stehenden Luftkühler; in diesem befindet sich, durch einen Kork verschiebbar festgehalten, der Innenkühler für Wasser. Je nach der Hochstellung dieses Innen-

kühlers kann man sämtliches Kondensat in das Siederohr zurückführen oder in den Siedemantel hinabfließen lassen. Bei geeignetem Lumen des Verbindungsrohres findet dann auch kaum ein Oscillieren des Hg-Fadens statt. Durch die Rille kann bei geeigneter Drehung des Siederohres der Mantel direkt mit dem Kühler verbunden werden, so daß nachsiedende Dämpfe nicht mehr ins Siederohr gelangen.

Man füllt ca. 40 ccm Lösungsmittel in den Siedemantel, setzt das ein für allemal mit dem Thermometer tarierte Siederohr derart in den Mantel, daß Kühler u. Siederohr in Verbindung stehen, erhitzt zur Feststellung des Kp. des Lösungsmittels mit freier Flamme über einer Asbestpappe (mit einer im Centrum durch Drahtnetz belegten Lochung), destilliert (mit Hilfe des Innenkühlers) so viel Fl. in das Siederohr hinein, daß die Hg-Kugel von Fl. bedeckt ist; man entfernt dann die Heizquelle, schneidet den Siedemantel von der Außenatmosphäre ab, drückt so die gesamte Lösungsmittelmenge aus dem Siederohr in den Mantel, führt die Substanz ein u. destilliert Lösungsmittel zur Substanz (zumeist mit Ablauf nach dem Siedemantel). Im Moment des Ablesens faßt man das Siederohr am seitlichen Tubus, dreht es um 45°, damit Siedemantel und Kühler kommunizieren, entfernt die Flamme und stellt zur Ausgleicheung des Druckes den Tubusstöpsel im Siederohr auf den vorhandenen Durchstich. Man kann nun die Lösungsmittelmenge mittels der Teilung des Siederohres oder nach dem Erkalten durch Wägung feststellen. (Anwendung eines BENDER & HOBEINSchen Aluminiumfusses zum Aufstellen.) Bei Serienbest. bringt man unter Zugrundelegung des eben ermittelten Volumens oder Gewichts eine weitere Substanzmenge in das Siederohr und setzt dieses mit gelüftetem Tubusstöpsel so in den Mantel, daß Mantel und Kühler kommunizieren,

heizt an, setzt, wenn die Fl. im Mantel lebhaft siedet, den Stöpsel auf und verbindet Siederohr und Kühler. — Vf. führt Belegbest. an. — Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Z. f. physik. Ch. 53. 693—96. 22/11. 1905. Marburg. Pharmaz.-chem. Inst.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Schreiber, *Kraft, Gewicht, Masse, Stoff, Substanz*. Das von GAUSS eingeführte „absolute“ Maßsystem gründet sich auf die Einheiten des Raumes, der Zeit und der Masse (von 1 ccm W.). Dieses System ist unzweckmäßig, weil der Begriff der M. uns nicht unmittelbar gegeben ist, wie dies beim Kraftbegriff der Fall ist. Es ist daher vernünftiger, mit GALILAEI die Kraft als Fundament zu wählen und als Einheit der Kraft diejenige zu definieren, welche 2 Wasserkugeln von 1 ccm aufeinander ausüben, wenn sie sich gerade berühren. Nach NEWTONS Vornamen soll diese Kraft als *J*s bezeichnet werden, die Einheit der M. ist dann die M. derjenigen Wasserkugel, welche auf eine ihr gleiche Kugel die Einheit der Kraft bei Berührung der Oberflächen ausübt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 52—54. [Breslau. 20/9. 1904.\*] Greifswald.) SACKUR.

Gabriel Bertrand und Jean Lecarme, *Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes*. (Ann. Chim. Phys. [8] 7. 279—88. — C. 1905. II. 666.) MEUSSER.

H. Stadelmann, *Umwandlung amorpher Materie in gestaltete*. Erzeugt man durch Eintauchen eines Kohle- und eines Metallstabes in eine Metallsalzlsg. einen elektrischen Strom, und gibt man zur Lsg. gewisse anorganische Zusätze, wie z. B. *Uranylnitrat*, so entstehen an der Kohle eigenartig geformte Gebilde, welche durchaus die Form organisierter Wesen zu haben scheinen. Obwohl die Lsg. keinen Farbstoff enthält, zeigen ganz frische Präparate ein äußerst prächtiges Farbenspiel; sie sind gelb, rot, blau, violett, orange in allerlei Nuancen. Es tritt ein deutliches Wachstum in Erscheinung, welches mehrere Tage andauert und in 3 verschiedene Stadien zerfällt. Die Versuche wurden mehrere 100mal mit demselben Ergebnis wiederholt. Unter dem Mikroskop sieht man ebenfalls eine scheinbar organisierte Struktur. Die geschilderten Erscheinungen werden demonstriert. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 262—64. [Breslau. 20/9. 1904.\*] Würzburg.) SACKUR.

Fréd. Wallerant, *Über feste Lösungen*. Nach VAN'T HOFF muß man annehmen, daß die isomorphen Mischungen aus der Auflösung des einen Körpers im anderen hervorgehen, daß also die Lösungsgesetze auf diese Mischungen angewendet werden können. Diese Annahme bestätigende Unterss. fehlten, ja BODLÄNDERS Nachweis von aus isomorphen Mischungen bestehenden konzentrischen Zonen in Kristallen eruptiver Gesteine schien gegen jene Annahme zu sprechen, da die Zonen verschwinden mußten, wenn in den Kristallen Diffusion vor sich ginge. Vf. ist nun in der Lage, einen Fall von stattgehabter Diffusion und weiter von Kristallisation in fester M. anzugeben. Mischt man Ammoniumnitrat, und zwar 80—93 von 100 Teilen mit Kaliumnitrat im h. Schmelzfluß, so erhält man bei mehr als 104° ein Konglomerat, bestehend aus dem Kaliumnitrat isomorphen Kristallen mit 80%, Ammoniumnitrat und quadratischen Kristallen mit 93% Ammoniumnitrat. Bei 104° wird die Kristallisation undeutlich, und allmählich bilden sich vollkommen homogene, monokline Partien auf Kosten mehrerer sowohl quadratischer wie rhombischer Kristalle aus. Es findet also Zerstörung zweier Kristallgebäude, Diffusion

und Neubildung eines Kristalls von intermediärer Zus. statt, was man durch alle Übergangsstadien verfolgen kann. Bei der konstatierten Diffusion und Kristallisation ist nicht zu vergessen, daß diese Phänomene sich zeigen, wenn der Kristallbau, also das Unterscheidungsmerkmal von der Lsg. verschwindet. Es erhebt sich also die Frage, ob durch das Experiment die eingangs besprochene Annahme wirklich eine Stütze findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 100—1. [8/1.\*]) HAZARD.

Albert Löb, *Elektrolytische Untersuchungen mit symmetrischem und unsymmetrischem Wechselstrom*. Kupfer wird in KCN-Lsg. anodisch aufgelöst, kathodisch jedoch nicht abgeschieden; durch Wechselstrom wird es daher aufgelöst, wenn die Wechselzahl nicht eine gewisse Grenze überschreitet. Diese Erscheinung war schon von LE BLANC und SCHICK (Z. f. physik. Ch. 46. 223; C. 1904. I. 624) untersucht u. von den genannten Forschern zur Berechnung der Komplexbildungsgeschwindigkeit benutzt worden. Der Vf. fand, daß in 1-n. KCN bei einer Stromdichte von 4,6 Amp./qdm die B. des Komplexes nach  $\frac{1}{40000}$  Min., in 4-n. KCN bei 10 Amp./qdm nach  $\frac{1}{80000}$  Min. noch nicht begonnen hat. Unter Umständen ergaben jedoch die Anoden eine viel geringere Auflösung als gewöhnlich, d. h. das Cu verhielt sich *passiv*. Der Elektrodenverlust ist um so größer, je mehr Kanten und Ecken die Elektrodenoberfläche besitzt, ferner je größer die Stromdichte u. die Konzentration des Elektrolyten, und je geringer die Wechselzahl ist. Ähnlich verhält sich Zn, u. zwar wird von kristallinem Zn am meisten gel., von geschmirgeltem weniger u. von amalgamiertem am wenigsten. Ni und Fe verhalten sich bei hohen Stromdichten in KCN bei Gleichstrom *passiv*, d. h. sie werden nicht entsprechend dem FARADAY'schen Gesetz gel. Wechselstromverss. mit so geringer Stromdichte, die bei Gleichstrom keine Passivität erzeugt, zeigen wiederum um so stärkere Auflösung, je rauer die Oberfläche ist. Die entsprechenden Kurven (Wechselzahl Abszisse, % Auflösung Ordinate) fallen stetig mit steigender Frequenz. Bei höherer Stromdichte wächst jedoch die Auflösung bis zu einem Maximum, um dann stetig abzunehmen. Offenbar wirkt Wechselstrom aktivierend u. begünstigt daher zunächst die Auflösung. Ähnlich wie Ni verhält sich auch Fe.

Pb löst sich in  $H_2SO_4$  durch Wechselstrom unter B. von unl.  $PbSO_4$  auf, und gleichzeitig entwickelt die entgegengesetzte Komponente Wasserstoff. Mit steigender Wechselzahl nimmt sowohl die Auflösung des Pb, wie die Entw. des  $H_2$  ab. Bei sehr langsamem Wechselstrom (< 2000 Wechsel in der Min.) wird die Pb-Auflösung ebenfalls geringer, und die Erscheinungen sind schlecht reproduzierbar. Die Ursache hierfür scheint nicht in einer Passivität des Pb zu bestehen, wie sie RUER (Z. f. physik. Ch. 44. 81; C. 1903. I. 917) angenommen hat, sondern in der reichlichen B. von  $PbSO_4$ , welches an der Elektrode haften bleibt und sie vor weiterem Angriff zum Teil schützt.

Wie schon ausgeführt, verhält sich auch Cu unter Umständen bei der anodischen Auflösung in 1-n. KCN *passiv*; die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht aufgeklärt werden. Eine Oxydschicht scheint nicht vorzuliegen, auch die Auffassung von MUTHMANN und FRAUNBERGER genügt für diesen Fall nicht.

Die Hauptergebnisse der Verss. mit unsymmetrischem Wechselstrom sind bereits früher mitgeteilt worden (Z. f. Elektroch. 11. 705; C. 1905. II. 1619). Die Theorie verlangt, daß die Gewichtszunahme der einen Elektrode der Gewichtsabnahme der anderen entspricht. In genügend konz.  $CuSO_4$ -Lsg. ist dies auch der Fall, in nur 1-n. Lsg. scheinen sich jedoch die  $H^+$ -Ionen infolge Verarmung der Elektrodenlsg. an  $Cu^{++}$ -Ionen an der Elektrolyse zu beteiligen. In 4-n. KCN-Lsg. unterscheiden sich die Gewichtsänderungen der beiden Cu-Elektroden um etwa 50%, und die Summe des Gewichtsverlustes ist etwa gleich dem Betrage der Auflösung, die durch symmetrischen Wechselstrom in KCN erzielt wird. Bei Verwendung von passivem Cu

besitzt auffallenderweise die Elektrode, welche vorzugsweise Kathode ist, einen höheren Grad von Passivität als die Anode, obwohl an ihr lebhaft  $H_2$  entwickelt wird. Kathodische Behandlung aktiviert also nicht immer, wie früher angenommen wurde. Die Auflösung von Pb zu  $PbSO_4$  steht mit der oben entwickelten Theorie im Einklang, während am Fe der Anodenverlust geringer ist als der Kathodenverlust. Diese Tatsache deutet auf wirkliche Passivität des Fe hin. *Kadmiumsulfid* kann man durch unsymmetrischen Wechselstrom selbst bei 20000 Wechseln pro Min. noch mit einer Ausbeute von 48,8% darstellen.

Diejenigen Metalle, welche aus ihrer cyankalischen Lsg. durch Gleichstrom abgetrennt werden, werden auch durch  $H_2S$  gefällt, nämlich Ag, Cd, Hg; dagegen werden Zn, Cu, Ni, Fe, Co nicht gefällt. Die Atomgewichte der letzteren Gruppe liegen sämtlich unter 105; Pd mit dem Atomgewicht 106 wird erst nach einigen Stunden gefällt, es steht also offenbar in der Mitte zwischen beiden Gruppen. (Z. f. Elektroch. 12. 79—90. 2/2. Karlsruhe. Inst. f. physik. und Elektrochem., Techn. Hochschule.) SACKUR.

**F. Haber und L. Bruner, Nachtrag zu der Arbeit: Das Kohlenelement, eine Knallgaskette.** (Z. f. Elektroch. 10. 697; C. 1904. II. 1091.) Die Vff. hatten gezeigt, daß das Kohlenelement  $Fe-NaOH-C$  eine Knallgaskette ist. Sie hatten die EMK. dieser Kette zwischen 312 und 532° bestimmt und die gefundenen Werte mit denen verglichen, die man mit der Gleichung:  $A = Q + T \cdot \frac{dA}{dT}$  berechnen kann. Der Berechnung wurde der BOSESche Wert für die Knallgaskette bei 25° und die spezifischen Wärmen nach LE CHATELIER u. MALLARD zugrunde gelegt. Der Vergleich ergab keine Übereinstimmung, daher hatten die Vff. den BOSESchen Wert angezweifelt. Inzwischen ist derselbe auch von NERNST und v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 35; C. 1905. II. 290) durch einen höheren ersetzt worden. Benutzt man den von diesen Forschern angegebenen und die von HOLBORN und AUSTIN u. LANGER bestimmten Werte für die spezifischen Wärmen von  $H_2$  und  $O_2$ , so erhält man eine andere Gleichung für die Reaktionsenergie der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung. Ferner kann man eine solche berechnen aus der bekannten Reaktionsenergie der Wassergasreaktion u. den Werten für die  $CO_2$ -Dissociation, die übereinstimmend von NERNST und v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 64; C. 1905. II. 314) und HABER u. MOSER (Z. f. Elektroch. 11. 593; C. 1905. II. 1003) erhalten wurden. Vergleicht man die hieraus berechneten mit den seinerzeit von den Vff. gefundenen Werten, so erhält man folgende Tabelle:

	Volt gefunden	Volt berechnet	Differenz
312°	1,24	1,17	+ 0,07
360°	1,20	1,16	+ 0,07
412°	1,15	1,15	± 0,00
472°	1,07	1,14	- 0,07
532°	1,03	1,13	- 0,10

Zur Berechnung des Wasserdampfdruckes war angenommen worden, daß der Wasserdampfdruck über der Schmelze mit dem Partialdruck von bei 25° dampfgesättigter Luft zusammenfällt. Die Differenzen zeigen, daß wir bei der Temperatur unter 400° der Schmelze den Charakter eines Trockenmittels beilegen müssen. Es ist möglich, daß die Differenzen oberhalb 400° auf die Schwierigkeit der experimentellen Best. der EMK. zurückzuführen sind. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange. (Z. f. Elektroch. 12. 78—79. 2/2. [8/1.\*] Karlsruhe und Krakau.)

SACKUR.

**P. Walden, Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und Ionengeschwindigkeit**

*keit, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit.* Wie Vf. gezeigt hat, wandern die Ionen  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{J}'$  nicht nur in W., sondern auch in nichtwss. Lsgg. gleich rasch. Der absolute Wert der Wanderungsgeschwindigkeit variiert bei den einzelnen Lösungsmitteln sehr stark. Zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung besteht die Beziehung  $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{konst.}$ ; das Prod. dieser Grenzwerte ist eine von Temperatur u. Lösungsmittel unabhängige, für jedes Salz spezifische Konstante. Hieraus kann gefolgert werden, daß ganz allgemein die Ionen mit den Ionisierungsmitteln assoziiert sind (S. 536). Nach EULER ist der Diffusionskoeffizient eines Stoffes in jedem Lösungsmittel umgekehrt proportional der Wurzel aus seinem Mol.-Gew. (Z. f. physik. Ch. 25. 536; C. 98. I. 176). Multipliziert man den Proportionalitätsfaktor mit der inneren Reibung des Salzes in dem betreffenden Lösungsmittel, so erhält man wiederum eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante, also  $D \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$  Für die 3 Halogene ist diese Konstante = 0,146, obwohl  $D \cdot \sqrt{M}$  zwischen 10,1 und 40,8 schwankt. (Z. f. Elektrochem. 12. 77—78. 2/2. [6/1.] Riga. Polytechnikum.) SACKUR.

**N. Lemcke, Elektrisches Leitvermögen und innere Reibung.** Vf. hatte mit L. PISSARSHEWSKI (Z. f. physik. Ch. 52. 479; C. 1905. II. 592) beobachtet, daß beim Verdünnen der Lsgg. des  $\text{NaCl}$  in 10%igem Glycerin von  $v = 16$  bis auf  $v = 1024$  die innere Reibung ( $\eta$ ) derselben steigt und fällt abwechselnd. Dieselben Erscheinungen wiederholten sich ebenfalls beim Verdünnen der Lsgg. des  $\text{KCl}$  in 9,87%igem Glycerin. Außerdem findet Vf., daß das Prod. der maximalen Leitfähigkeit ( $\mu_{\infty}$ ) mit der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels ( $\mu_{\infty}$ ) für wss. und 9,87%ige Glycerinlsgg. des  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$  eine konstante, von der Natur des Lösungsmittels unabhängige, GröÙe darstellt, nämlich:  $k = \mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = 151$  ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1134—38. 29/1. Dorpat. Chem. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

**A. Schmidt, Das leichteste Gas.** Das Prinzip der Energiekonservierung durch die Gravitation führt auf das Postulat eines Weltraumgases von ganz kleinem Mol.-Gew. und enormer Wärmeleitfähigkeit; Vf. nimmt es als einatomig an. Das Mol.-Gew. berechnet Vf. auf Grund von gaskinetischen Formeln auf ca. 0,0004 bis 0,0005. Die Werte stimmen etwa mit den von WIECHERT für das Mol.-Gew. der Elektronen angegebenen Zahlen. (Physikalische Ztschr. 7. 97—98. 1/2. 1906. [21/12. 1905.]) W. A. ROTH-Berlin.

**A. Köhler, Mikroskopische Einrichtung für ultraviolettes Licht ( $\lambda = 275 \mu\mu$ ) und damit angestellte Untersuchungen organischer Gewebe.** Die einfache Theorie der mikroskopischen Abbildung nach den Gesetzen der geometrischen Optik ist nicht richtig, sobald es sich um die Sichtbarmachung von Teilchen handelt, deren Abmessungen nicht groß gegen die Wellenlänge des Lichtes sind. Dann muß die Abbildung als eine Beugungserscheinung betrachtet werden. Wie HELMHOLTZ u. ABBE gezeigt haben, findet eine objektähnliche Abbildung eine untere Grenze, wenn die ObjektgröÙe ein Bruchteil der Wellenlänge beträgt. Das Gebiet der objektähnlichen Wiedergabe kann daher erweitert werden, wenn man kurze Wellenlängen benutzt. Da die Wellenlänge der Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional ist, benutzt man zweckmäÙig Medien, in denen die Lichtgeschwindigkeit klein ist, d. h. solche, die einen hohen Brechungsindex besitzen. Diesen Zweck erfüllen die sogenannten Immersionsobjektive. Dasselbe Ziel erreicht man durch Verwendung violetter oder besser ultravioletten Lichtes. Da dieses dem Auge nicht mehr sichtbar ist, so muß das Mikroskop mit einer mikrophotographischen Kamera ausgerüstet sein. Als Lichtquelle dient ein zwischen  $\text{Cd}$  oder  $\text{Mg}$  überspringender Funken; die

Strahlen werden durch ein System von Linsen und Prismen aus Bergkristall zerlegt und die Wellenlänge  $275\mu\mu$  durch eine Irisblende abgesondert. Zum Beobachten u. Einstellen hat Vf. einen „Sucher“ konstruiert, nämlich einen Schirm aus fluoreszierendem Glase. Das auf ihm entworfen Bild wird von dem Beobachter mit einer starken Linse betrachtet. Die Verwendung des ultravioletten Lichtes zur Mikroskopie gewährt noch einen zweiten Vorteil. Zahlreiche Stoffe, wie z. B. die Zellen der Epidermis, erweisen sich als fast undurchlässig, so daß ohne weiteres in den Präparaten Differenzierungen sichtbar werden; die man sonst nur durch künstliche Färbung hervorrufen kann. Viele Gewebe senden auch bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein intensives Fluoreszenzlicht aus, das unter Umständen zu ihrer Charakterisierung dienen kann. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 29—33. [20/9.\* 1904]. Vortr. 76. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Breslau. Jena.) SACKUR.

O. Lummer u. E. Pringsheim, *Über das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes*. Kritik der Veröffentlichungen von RUBENS (S. 6 und 309.) Den dort angegebenen Werten des Emissionsvermögens kommt keine reale Bedeutung zu, da RUBENS einen circulus vitiosus beschreibt. Die Temperaturbest. setzt die Kenntnis des Emissionsvermögens voraus. Die Vff. setzen die strahlungstheoretischen Grundlagen der optischen Temperaturmessung auseinander. Das optische Pyrometer gibt nicht die wahre Temperatur des strahlenden Körpers an, sondern die Temperatur eines „schwarzen“ Körpers, dessen Helligkeit an der betreffenden Stelle im Spektrum die gleiche ist wie die der untersuchten Strahlung. Gleichsetzung der „schwarzen“ und der wahren Temperatur involviert also die Annahme, daß der untersuchte Körper das Emissionsvermögen Eins hat. Im sichtbaren Gebiet ist diese Voraussetzung meist nahezu erfüllt. Die wahre und die „schwarze“ Temperatur des Pt differieren bei  $1100^\circ$  absol. nur um  $45^\circ$ , bei  $1850^\circ$  absol. nur um  $100^\circ$ . Kennt man das Emissionsvermögen des Körpers nicht, wie beim Auerstrumpf, so kann man nicht wissen, um wie viel die wahre Temperatur höher liegt als die „schwarze“.

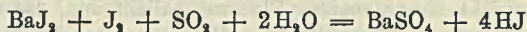
Es bleibt bestehen, daß die Strahlung des Auerstrumpfes sehr selektiv und besonders im äußersten Ultrarot sehr groß ist. (Physikalische Ztschr. 7. 89—92. 1/2. 1906. [Dez. 1905.] Breslau. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

N. Hesehus, *Über die Lichtempfindlichkeit des Selens. Fünfte Mitteilung*. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35. phys. Teil; C. 1904. I. 631.) In den früheren Mitteilungen hatte Vf. die zuerst von W. SIEMENS aufgestellte Hypothese der allotropischen Dissociation des Selens weiter entwickelt und auch experimentell geprüft. Nach derselben soll unter dem Einflusse des Lichts und der Wärme das schlechtleitende, kristallinische Selen in gut leitendes, metallisches verwandelt werden. Die elektrische Leitfähigkeit dieses letzteren wird der Anwesenheit freier Ionen zugeschrieben, deren Zahl unter dem Einflusse des Lichts schnell zunimmt. Auf Grund dieser Hypothese entwickelte Vf. folgende analytische Beziehung:  $i = a(b^m - 1)$  zwischen der Intensität des Lichts ( $i$ ) und der relativen Änderung  $\left(m = \frac{C - C_0}{C}\right)$  der elektrischen Leitfähigkeit ( $C$ ) des Selens, deren Richtigkeit er vom neuen an den Experimentaldaten von E. RUMER (Physikalische Ztschr. 3. 468), A. PFUND (Philos. Mag. [6] 7. 26; C. 1904. I. 338) und G. BERDT (Physikalische Ztschr. 5. 121; C. 1904. I. 915) prüft. Sowohl obige Beziehung, wie auch andere theoretische Konsequenzen der Hypothese der allotropischen Dissoziation

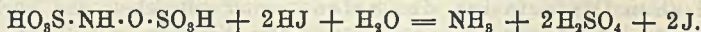
des Selen werden durch die Ergebnisse der genannten Unterss. bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. Phys. Teil. 221—32. 29/1. Petersburg. Technolog. Inst.)  
V. ZAWIDZKI.

F. Bodroux, *Rasche Darstellung von Jodwasserstofflösungen*. In eine Suspension von 60 g BaO<sub>2</sub> in 100 g w. W. trägt man in Portionen von 4—5 g 50 g Jod ein, filtriert nach eingetretener Entfärbung und wäscht den Kolben und BaO<sub>2</sub>-Überschufs mit etwas W., im ganzen etwa 80 g, nach. In dieser nach der Gleichung: BaO<sub>2</sub> + J<sub>2</sub> = BaJ<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> erhaltenen BaJ<sub>2</sub>-Lsg. löst man weitere 50 g Jod, entfärbt die Lsg. durch Einleiten von SO<sub>2</sub>, filtriert und konz. die nach der Gleichung:



erhaltene HJ-Lsg. durch Dest. Unter den oben angeführten Versuchsbedingungen erhält man innerhalb 3 Stunden 140 g wss. HJ vom Kp. 127°, D. 1,67. Ohne Dest. läßt sich eine solche Konzentration nicht erreichen, da konzentriertere Jodjodbariumlsgg. nicht n. reagieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 279—80. [29/1.\*])  
DÜSTERBEHN.

F. Raschig, *Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins*. (Vorläufige Mitteilung). Von Hydroxylamin sind bis jetzt die Mono-, Di- und Trisulfosäure, sämtlich in Form ihrer K-Salze bekannt (FREMY, LIEBIGS Ann. 56. 315; RASCHIG, LIEBIGS Ann. 241. 181; C. 87. 1367; HAGA, J. Chem. Soc. London 85. 78; C. 1904. I. 708). Entgegen der früheren Annahme des Vf. zeigte sich jetzt, daß gerade die am O gebundene Sulfogruppe dem Einfluß des W. und der S. am längsten widersteht, so daß zuerst die beiden am N gebundenen Sulfogruppen sich nacheinander abtrennen. Es scheidet sich daher *hydroxylaminisodisulfosaures Kalium*, KO·O<sub>2</sub>S·OH·O·SO<sub>2</sub>·OK, ab, wenn man trisulfosaures Salz im doppelten Gewicht h. W. löst, einige Tropfen HCl hinzugibt und langsam erkalten läßt; harte, in k. W. zwl. Kristalle, wird in lauwarmer, wss. Lsg. durch PbO<sub>2</sub> nicht gefärbt; unterscheidet sich vom trisulfosauren Salz außer durch den N-Gehalt darin, daß es bei 100° beständig ist. — Durch konz. KOH wird der Imidwasserstoff durch K ersetzt unter B. des basischen Salzes  $\text{KO}\cdot\text{O}_2\text{S}\text{K} > \text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Das isodisulfosaure Salz ist in sd. W., selbst bei Zugabe von wenig HCl, zl. und fast unverändert l., bei größeren Säuremengen tritt aber Hydrolyse ein, es spaltet sich zunächst die am N gebundene Sulfogruppe ab, und es entsteht *Hydroxylaminisomonosulfosäure* (identisch mit dem *Amid der Caroschen Säure*, isomer zur FREMY'schen Monosulfosäure), HO·SO<sub>2</sub>·O·NH<sub>2</sub>. Dieses Amid spaltet sich unter dem Einfluß von starker HCl weiter in NH<sub>2</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ist aber KJ anwesend, so spaltet es sich in NH<sub>3</sub> und CARO'sche S., welche sich mit dem HJ in J u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umsetzt. Die gleichen Endprodd. erhält man auch direkt bei Hydrolyse des hydroxylaminisodisulfosauren Kaliums bei Ggw. von KJ.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 245—48. 27/1. [2/1.] Ludwigshafen.)

BLOCH.

Fréd. Wallerant, *Über die Mischkristalle von Alkalinitraten*. Die Nitrate von Ammonium und Rubidium kristallisieren in allen Mischungsverhältnissen, bilden aber dabei physikalisch drei scharf gesonderte Gruppen: 1. solche, die mit dem reinen Rubidiumnitrat, 2. solche, die mit dem Ammoniumnitrat isomorph sind, 3. solche, die völligen Isomorphismus mit dem Thalliumnitrat aufweisen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1045—46 u. 1268—70; C. 1905. I. 1610 u. II. 71). — Bei gewöhnlicher Temperatur bilden die Nitrate von Kalium und Ammonium gleichfalls drei Arten von Mischkristallen: 1. isomorphe mit KNO<sub>3</sub>, 2. monokline, 3. isomorphe mit (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>. Durch wachsenden KNO<sub>3</sub>-Zusatz werden die erst



positiven Kristalle von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  allmählich negativ. Gleiches gilt für die rhomboidrischen  $\text{KNO}_3$ -Kristalle, wenn der Zusatz von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  wächst. — Bei gewöhnlicher Temperatur sind nur die Nitrate von Rb und Cs isomorph, alle anderen sind es nur bei höheren Temperaturen, und zwar im allgemeinen nur innerhalb bestimmter Intervalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 168—69. [15/1.\*]) HAZARD.

L. Doermer, *Über einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. erhielt, als er auf elektrolytisches Calcium von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld mit dem Hammer schlug, ziemlich kräftige Explosionen unter lebhaftem Aufleuchten u. Umherfliegen verbrennender Calciumkugeln. Die Explosionen, die bei der technischen Verwendung des Ca vielleicht Gefahren bedingen könnten, traten sowohl bei stangenförmigem Metall als auch beim Calciumgries auf, scheinen aber sehr viel weniger lebhaft zu sein, wenn man von Rost und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  möglichst freie Werkzeuge benutzt. Ursache der Explosivität ist vielleicht auch der Gehalt des Grieses an Fe (vgl. GOODWIN, Proceed. Americ. Philos. Soc. 43. 381; C. 1905. II. 1154. 1776) oder an H. Letzterer wird unterhalb Rotglut frei, wird jedoch beim weiteren Erhitzen bis zur schwachen Rotglut schnell wieder aufgenommen.

Entzündet man ein Häufchen des Grieses an einer Stelle, so verbrennt er entweder unter lebhafter Weißglut und B. von gebranntem Kalk, oder die ganze M. verglimmt unter B. von metallischem Ca und flüchtigen Ca-Verbb. Nimmt man die Entzündung in einem Tiegel vor, so erhält man einen Calciumregulus, der nach der Abkühlung gegen feuchte Luft u. W. viel widerstandsfähiger ist, als das gewöhnliche, stangenförmige Ca. Während letzteres hackigen Bruch u. einige Zähigkeit besitzt, zeigt das umgeschmolzene Ca größere Härte, feinkörnig-kristallinischen Bruch und größere Sprödigkeit, sowie eine mehr gelbliche Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 211—14. 27/1. [15/1.\*] Hamburg. Oberrealschule v. d. Holstentore.)

HAHN.

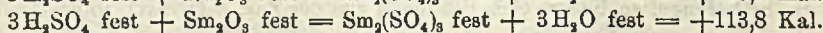
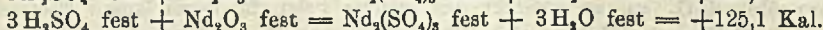
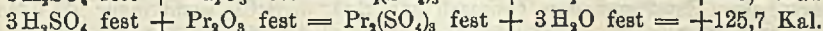
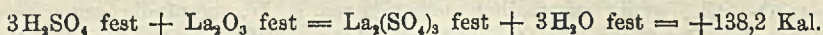
L. Ouvrard, *Untersuchungen über die halogenhaltigen Verbindungen des Barium- und Strontiumborats.* (Vgl. S. 319.) Schmilzt man bei Luftabschluss und unter Ausschluss von Wasserdampf ein Gemisch von Borsäureanhydrid und  $\text{SrCl}_2$  zusammen, so kristallisieren beim Erkalten feine, optisch-aktive Nadeln von der Zus.  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SrO} \cdot \text{SrCl}_2$ , wenig empfindlich selbst gegen h. W., beständig gegen verd. Essigsäure, aus. Setzt man dem Gemisch von  $\text{B}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SrCl}_2$  nicht mehr als 1 Mol. SrO pro Mol.  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu, so entsteht das gleiche Prod. in Form langer Prismen. Steigt die SrO-Menge, so bilden sich Blättchen von der Zus.  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$ , unbeständig gegen W., ll. in verd. Essigsäure, die man nur mit Hilfe eines Kunstgriffes in einigermaßen reiner Form erhalten kann. Dieser Kunstgriff besteht darin, dass man das Reaktionsprod. in einem mit W. völlig gefüllten Gefäß suspendiert, dessen Boden mit einer genügend hohen Schicht von Glycerin bedeckt ist. Die vom  $\text{SrCl}_2$ -Überschuss befreiten Kristalle sinken zu Boden und werden durch das Glycerin vor weiterer Einw. des W. geschützt; man wäscht sie rasch mit k. W. ab und trocknet sie bei Luftabschluss. Bleiben diese Blättchen längere Zeit mit W. in Berührung, so verwandeln sie sich in voluminöse, an der Luft matt werdende Prismen des Hydrats  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Erhöht man die SrO-Menge auf 3 Mol., so kann man mit Hilfe von Glycerin das Salz  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SrO}$ , Prismen, ll. in den SS., isolieren, welches durch W. in das Hydrat  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  verwandelt wird. — Ersetzt man in den obigen Verss. das  $\text{SrCl}_2$  durch  $\text{SrBr}_2$ , so erhält man die analogen Salze  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SrO} \cdot \text{SrBr}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SrO}$  mit den korrespondierenden Hydraten. —  $\text{SrJ}_2$  bildet unter den gleichen Bedingungen kein jodidhaltiges Salz, sondern nur das Mono- und Distrontiumborat.

In analoger Weise entstehen aus  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaJ}_2$  und BaO die Salze

$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2$ ,  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{BaBr}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO}$  mit den Hydraten  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2$  bildet feine Nadeln, ll. in den SS., beständig gegen W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 281—83. [29/1.\*]) DÜSTERBEHN.

**R. Lucas**, *Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Tone*. Wie Vf. früher (Z. f. physik. Ch. 52. 327—42; C. 1905. II. 428) dargetan hat, daß die Feuerschwindung an den amorphen Zustand gebunden ist, so macht er in der vorliegenden Arbeit wahrscheinlich, daß die Plastizität der Tone auf der Ggw. einer quellbaren, also amorphen Substanz beruht, deren Existenz schon von SCHLÖSING nachgewiesen worden ist. Dieser kolloidale Ton erklärt die bei der Entwässerung auftretende Schwindungsgrenze (den Umschlagspunkt der Kolloide), das Festhalten der Form nach stattgefundenener Entwässerung, die nachweisbare Kontraktion bei Wasseraufnahme (Volumen geringer als das ursprüngliche plus dem aufgenommenen W.). Von dieser Auffassung aus, sowie aus dem Prinzip des „beweglichen Gleichgewichts“ ergibt sich, daß mit steigender Temperatur der Quellungsgrad abnehmen muß, und schließlich erklärt sich daraus der Unterschied zwischen fetten und mageren Tonen: erstere sind reich an quellbarer Substanz, letztere an kristallinen Teilen, deren Vorhandensein ja vielerorts nachgewiesen ist. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 33—40. 15/1. Leipzig.) HAZARD.

**Camille Matignon**, *Die Sulfate der seltenen Metalle*. (Vgl. S. 325 und 434.) Um die Eigenschaften der Sulfate der seltenen Metalle mit denjenigen der bekannteren Sulfate vergleichen zu können, bestimmte Vf. die Bildungsweise der ersteren aus S. und Oxyd. Zur Darst. von reinem Lanthan-, Praseodym-, Neodym- und Samariumoxyd ist es nötig, die Oxalate aus einer schwach salpetersauren Nitratlg. abzuscheiden und sie zunächst im H-Strom zu glühen. Die wasserfreien Sulfate erhält man bequem durch allmähliches Erhitzen der Oxyde mit einem geringen Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Dunkelrotglut; diese Sulfate sind zwischen 400 und 800° völlig beständig. — Aus der Lösungswärme der wasserfreien Sulfate in W. und derjenigen der Oxyde in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergeben sich folgende Bildungswärmen:



Der basische Charakter der Oxyde nimmt vom La zum Sm ab; er wird geringer mit zunehmendem At.-Gew. des Metalls. In Bezug auf ihren basischen Charakter reihen sich die 4 Oxyde zwischen den Erdalkalioxyden und dem MgO ein und nähern sich dem PbO. Hinsichtlich der Beständigkeit der Sulfate gegen Hitze läßt sich ein Unterschied von 70—80° zwischen dem Lanthan- und Praseodymsulfat einerseits und dem Neodym- und Samariumsulfat andererseits erwarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 276—78. [29/1.\*]) DÜSTERBEHN.

**Wilhelm Rech**, *Die Absorptionsspektren von Neodym- und Praseodymchlorid*. Die Angaben über die Zahl und Lage der Absorptionsspektren für Nd und Pr weichen voneinander nicht unerheblich ab. Deshalb nimmt Vf. diesbezügliche Verss. an reinsten von MUTHMANN überlassenem Material auf. Es wurden 2 g jedes der Oxyde in 10 ccm HCl ( $d = 1,28$ ) aufgelöst und Verdünnungen nach wachsenden Potenzen von 2 hergestellt, bis die letzten Andeutungen der am längsten erscheinenden Absorptionsstreifen eben verschwinden; auf diese Weise gelangt man

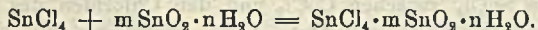
zu  $\frac{1}{358}$  Normallsg. von Neodymchlorid und  $\frac{1}{612}$  Normallsg. von Praseodymchlorid Als Absorptionsgefäß diente ein 20 cm langes Glasrohr. Das ganze Spektrum wurde mit Hilfe zweier ROWLANDSchen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 20 000 Linien pro Zoll photographiert. Als Lichtquelle wurde Zirkonlicht benutzt, dessen kontinuierliches Licht bis unterhalb  $0,3 \mu$  reicht, und 15—20 Min. lang exponiert. Bei der Aufnahme der brechbaren Teile des Spektrums wurde das Absorptionsgefäß mit Quarzplatten, sonst mit Glasplatten verschlossen. Die Ausmessung der Absorptionsbanden ist schwierig, weil der Intensitätsabfall an den Rändern langsam stattfindet. Zur Verringerung der hierdurch entstehenden Fehlerquellen wurde jeder Film 4 mal gemessen und das Mittel gezogen. Die erhaltenen Resultate werden tabellarisch ausführlich wiedergegeben und ihre Abweichungen oder Übereinstimmung mit früheren Messungen diskutiert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 411—28. Jan. 1906. [10/12. 1905.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

E. Biron, *Untersuchung der Chlorostannate,  $Me_4^1SnCl_6$  u.  $Me^4SnCl_6$ . III. Hydrolyse des Zinnchlorids.* (Forts. v. C. 1904. II. 410; 1905. I. 142.) Vf. untersuchte qualitativ (Verhalten gegen  $SnCl_2$ -Lsgg.) u. quantitativ (Messungen der elektrischen Leitfähigkeit) den zeitlichen Verlauf der Umwandlungen, die  $SnCl_4$  in wss. Lsgg. erleidet. Diese Unterss., die eine Fortsetzung u. Ergänzung einerseits der Arbeiten von H. ROSE, LÖWENTHAL, R. LORENZ, L. VIGNON, ENGEL u. VAN BEMMELN und KLOBBIE (Z. f. anorg. Ch. 23. 111; C. 1900. I. 648), andererseits der Studien von FOSTER (Phys. Review 9. 41. 1899), F. KOHLRAUSCH (Z. f. physik. Ch. 33. 273; C. 1900. I. 1190) und W. KOWALEWSKI (Z. f. anorg. Ch. 23. 1; C. 1900. I. 503) bilden, u. über deren Einzelheiten im Original selbst nachzulesen ist, führten ihn zu folgenden Ergebnissen:

Während der Auflösung des  $SnCl_4$  in W. findet eine momentan verlaufende Rk. statt, deren Wesen in Abspaltung des HCl besteht und die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Sie ist unvollständig und führt zu Gleichgewichtszuständen, was schon daraus erfolgt, daß konz. Lsgg. des  $SnCl_4$  neben HCl, noch unzersetztes  $SnCl_4$  enthalten, dessen Menge mit steigender Verdünnung rasch abnimmt. Auch kann diese Rk. durch überschüssiges HCl rückgängig gemacht werden. Gleichzeitig mit dieser ersten Rk. findet noch eine zweite statt, welche darin besteht, daß die in der ersten in Freiheit gesetzte  $\alpha$ -Zinnsäure,  $SnO_2 \cdot nH_2O$ , sich mit dem überschüssigen  $SnCl_4$ , unter B. sogenannter  $\alpha$ -Oxychloride, verbindet:



In stark konz. Lsgg. (anfangend von ca. 50 Gew.-%  $SnCl_4$ ) bleibt die Wrkg. des W. damit beschränkt. Dagegen in verd. Lsgg. und Lsgg. mittlerer Konz. schließt sich an obige Rk. eine langsam verlaufende Hydrolyse der gebildeten  $\alpha$ -Oxychloride in sogen.  $\beta$ -Oxychloride, d. h. Verbb. der  $\beta$ -Zinnsäuren. Da diese  $\beta$ -Oxychloride ärmer an Cl sind, so verläuft die betreffende Umwandlung unter Abspaltung von HCl, — ihr Verlauf kann also mittels Leitfähigkeitsmessungen quantitativ verfolgt werden. Auf diese Weise hatte Vf. festgestellt, daß dieser letzte hydrolytische Zerfall um so schneller verläuft, je verdünnter die betreffenden Lsgg. des  $SnCl_4$  sind. Freier HCl verzögert diese Rk., u. durch einen genügenden Überschufs desselben kann sie sogar rückläufig gemacht werden, was sich an der zeitlichen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen läßt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 963—93. 29/1. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

**E. Biron, Untersuchung der Chlorostannate,  $Me_2^I SnCl_6$  u.  $Me^{II} SnCl_6$ . IV. Dissociation der Chlorostannate in wässrigen Lösungen.** (Siehe vorsteh. Ref.) Mittels der LÖWENTHALSchen Rk. auf  $\beta$ -Zinnsäure (Gelbfärbung ihrer Lsgg. durch  $SnCl_4$ -Lsgg.) hatte Vf. festgestellt, daß ebenso wie freier HCl auch die meisten Metallchloride die Hydrolysierungsgeschwindigkeit des  $SnCl_4$  stark vermindern. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Lsgg. gestatteten, das Fortschreiten dieser Hydrolyse mit der Zeit quantitativ zu verfolgen, und führten zu folgenden Ergebnissen: Die Hydrolysierungsgeschwindigkeit stark verd. Lsgg. des  $SnCl_4$  wird durch Ggw. von Metallchloriden kaum beeinflusst. Diejenige mäfsig verd. Lsgg. (bis 0,25-n.) wird bedeutend vermindert u. der 0,5—0,7-n. durch äquivalente Metallchloridmengen sogar konstant gemacht. Hieraus schließt Vf., daß in diesen Lsgg. das  $SnCl_4$  mit den betreffenden Metallchloriden Chlorostannate nach der Gleichung:  $SnCl_4 + 2Me^I Cl \rightleftharpoons Me_2^I SnCl_6$  bildet. Dadurch wird der größte Teil des  $SnCl_4$  der hydrolytischen Einw. des W. entzogen und zugleich seine aktive Menge konstant erhalten. Da zugleich durch Anwesenheit des Chlorostannats die Geschwindigkeit der Hydrolysierung des freien  $SnCl_4$  stark vermindert wird, so erlangt sie einen kleinen und konstanten Wert.

Vers., die mit 0,5 u. 0,7-n. Lsgg. des  $SnCl_4$  angestellt waren, denen äquivalente Mengen der Chloride des:  $Li_2$ ,  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $(NH_4)_2$ , Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Cu, Mn, Co und Ni zugesetzt wurden, ergaben, daß mit Ausnahme des  $ZnCl_2$  u.  $CdCl_2$  alle übrigen Metallchloride fast in gleichem Mafse die Hydrolysierungsgeschwindigkeit des  $SnCl_4$  verminderten. Die hierbei gemessenen konstanten Geschwindigkeiten der Leitfähigkeitszunahme dieser Lsgg. betrachtet Vf. als ein Maf der Verwandtschaft der betreffenden Metallchloride zu dem  $SnCl_4$  und berechnet aus denselben folgende relative Affinitätskoeffizienten ( $k$ ):

für:	LiCl	NaCl	KCl	$NH_4Cl$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
$k =$	1,00	0,62	0,48	0,59	0,80	0,16	0,06
für:	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$
$k =$	0,71	0,75	0,80	0,62	0,80	0,76	0,48

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 994—1036. 29/1. Petersburg. Univ.-Laborat.)  
V. ZAWIDZKI.

**E. Biron, Untersuchung der Chlorostannate,  $Me_2^I SnCl_6$  u.  $Me^{II} SnCl_6$ . V. Verteilung des Zinnchlorids zwischen zwei Metallchloriden.** (Siehe vorsteh. Ref.) Die Schlussfolgerungen, welche aus Leitfähigkeitsmessungen der wss. Lsgg. der Chlorostannate auf die Verwandtschaft der entsprechenden Metallchloride zu dem  $SnCl_4$  gezogen worden, unterwirft Vf. einer weiteren experimentellen Prüfung, indem er die Verteilung des  $SnCl_4$  zwischen  $CoCl_2$  und den Chloriden des Li, K u. Zn auf spektrophotometrischem Wege bestimmt. Diese Messungen, die auf der Verschiedenheit des Lichtabsorptionsvermögens des  $CoCl_2$  u.  $CoSnCl_6$  und der Proportionalität dieser Eigenschaft zu der Konzentration jener Verbb. basieren, ergaben folgende relative Affinitätskoeffizienten ( $k$ ):

für:	LiCl	$CoCl_2$	KCl	$ZnCl_2$
$k$ photometrisch . . . . .	1,00	0,92	0,36	0,18
$k$ aus der Leitfähigkeit . . . . .	1,00	0,80	0,48	0,16

welche mit denjenigen, aus der Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme berechneten ( $k$ ), ziemlich gut übereinstimmen.

Demnach stellen die in der vorgehenden Abhandlung mitgeteilten Affinitätskoeffizienten ein wirkliches Maf der Verwandtschaft der betreffenden Metallchloride zu dem  $SnCl_4$ . Diese Verwandtschaft scheint am schwächsten bei denjenigen Metall-

chloriden entwickelt zu sein, die selber komplexe Anionen bilden. Sonst aber scheint sie um so grösser zu sein, je höhere Kristallhydrate das betreffende Metallchlorid bildet. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1036—63. 29/1. Petersburg. Univ.-Laboratorium.)  
v. ZAWIDZKI.

O. Hönigschmid, *Über eine Thorium-Aluminium-Legierung.* (Vgl. S. 530.) Eine in hexagonalen, nadelförmigen Prismen kristallisierende Thorium-Aluminium-Legierung von der Zus.  $\text{ThAl}_3$  bildet sich, wenn man Al und Th im Vakuum bei hoher Temperatur miteinander vereinigt oder das Thoriumkaliumdoppelfluorid, bezw. das Thoriumoxyd im elektrischen Ofen durch Al reduziert. Die durch Kalilauge vom Al befreiten Kristalle besitzen Metallglanz und die Farbe des Al. Sie verbrennen in Fluor und Chlor, werden von Brom und Jod ohne Feuererscheinung angegriffen, sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, oxydieren sich aber bei Rotglut und verbrennen dann mit lebhaftem Glanz. Die Mineralsäuren reagieren sämtlich mit der Legierung, die Alkalilauge dagegen nicht. Schm. KOH, NaOH und Alkalicarbonate oxydieren die Legierung unter Feuererscheinung. — Das l. c. beschriebene Thoriumsilicid enthält geringe Mengen dieser Legierung, von der es nicht getrennt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 280—81. [29/1.\*])  
DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko u. A. Konschin, *Über die Leichtigkeit der Bildung ringförmiger Verbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1127—34. 28/1. — C. 1905. II. 1576.)  
LUTZ.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XIII. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen und über die Produkte dieser Nitrierung.* Über die Nitrierung des einfachsten KW-stoffs dieser Reihe, des *Diisopropyls*, hat Vf. bereits früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25. 498) kurz berichtet. Bei der Fortsetzung der Arbeit wurde nicht synthetisch dargestelltes Diisopropyl benutzt, wie anfangs, sondern Benzin aus Amerika und Baku vom Kp. 55—60°. Neben anderen Prodd., über die noch berichtet werden soll, entsteht auch die tertiäre *Mononitroverbindung*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom Kp. 168—169°;  $D_4^{20}$  0,9796 (aus russischem Bzn.);  $D_4^{20}$  0,9716 (aus amerikanischem Bzn.). Beide Präparate kristallisieren unter  $-20^\circ$ .

Durch Su und Salzsäure wurde die zweite Nitroverbindung in das *Amin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom Kp<sub>761</sub> 104—105° übergeführt;  $D_4^{20}$  0,7683;  $D_4^{27}$  0,7514;  $n_D^{17} = 1,4096$ ; es zieht aus der Luft gierig  $\text{CO}_2$  an und bildet ein festes Carbonat. Das in Täfelchen kristallisierende Chlorhydrat ist in W. ll.; es wird in wss. Lsg. durch  $\text{KNO}_3$  in das *Dimethylisopropylcarbinol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , übergeführt (vgl. PAWLOW, LIEBIGS Ann. 196. 123). Durch die Identifizierung dieser Verb. konnte die Struktur desamins und somit auch der Mononitroverb. vom Kp. 168—169° festgestellt werden. — Gleichzeitig mit der letzteren oder durch weiteres Nitrieren aus ihr selbst entsteht das ditertiäre Nitrodiisopropyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ , vom F. 208°, welches in wss. oder alkoh. Alkalien unl., in Ä. und PAc. wl. ist.

Nitrierung des *Diisopropylmethans*. Diese wurde in Einschmelzröhren bei 110—115° mit  $\text{HNO}_3$  der D. 1,11 vorgenommen; Zeitdauer der Verss. 12—25 Stdn. Ein kleiner Teil des Reaktionsprod. löste sich in Kalilauge, der grössere nicht (77%). Dieser besteht aus tertiären Nitroverb., hauptsächlich dem *Nitrodiisopropylmethan*,

$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom  $K_{p712}$ . 181—182°;  $D^{20}$ . 0,9559;  $D^{30}$ . 0,9309;  $n_D^{30} = 1,4235$ . Die Verb. hat einen angenehmen kampherartigen Geruch. Sie läßt sich durch Sn u. HCl fast quantitativ zum entsprechenden *Amin*,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom  $K_{p747}$ . 121—122°,  $D^{30}$ . 0,7549 und  $n_D^{30} = 1,4009$  reduzieren. Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , hat den F. 240°; ll. in W. und A. — Neben der tertiären Mononitroverbindung entsteht auch das tertiäre *Dinitrodiisopropylmethan*,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ , vom F. 81—82°; lange Prismen; ll. in Ä. und PAe. (Fortsetzung folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1119—24. 28/1. 1906. [21/9. 1905.] Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

**Wilhelm Traube und Albert Schönewald**, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine bei Gegenwart von Kupfer*. Das Kupfer wird von wss. Lsgg. primärer Amine, z. B. des Äthylamins, bei Zutritt von O rasch aufgenommen, derart, daß der absorbierte O zur Hälfte an das Metall gebunden, zur anderen Hälfte zur Oxydation der Alkylgruppe des Amins zum Aldehyd verbraucht wird. Der N des Amins wird als  $\text{NH}_3$  abgespalten und nicht weiter zu salpetriger Säure oxydiert; es entstehen so aus *Äthylamin Acetaldehyd* und  $\text{NH}_3$ , aus *Methylamin Formaldehyd* und  $\text{NH}_3$ , aus *Glykokoll* in NaOH *Glyoxylsäure* u. reichliche Mengen salpetriger S.; bei *Aldehydammoniak* findet nur geringe Oxydation des Metalles statt. — Über die experimentellen Einzelheiten und die Prüfung auf die erhaltenen und vermuteten Reaktionsprodd. sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 178—84. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.)

BLOCH.

**Harold Hibbert**, *Darstellung von Trialkylstibinen, -arsinen und -phosphinen mittels Grignards Reaktion*. Bei der FRANKLAND-HOFMANN'schen Methode zur Gewinnung von *Trialkylphosphinen, -arsinen und -stibinen* läßt sich das Zinkäthyl vorteilhaft durch *Grignards Reagens* ersetzen. Läßt man Antimon-, Arsen- und Phosphortrichlorid mit drei oder mehr Mol. der Magnesiumalkylverb. in äth. Lsg. reagieren, so bilden sich in einer Ausbeute bis zu 75% die Trialkylderivate, die in einem  $\text{CO}_2$ -Strom abdestilliert werden. Vf. beschreibt spezieller die Darst. von *Trimethylstibin, Trimethylarsin* und *Triäthylphosphin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 160—62. 27/1. 1906. [27/12. 1905.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

**William M. Dehn u. Burton B. Wilcox**, *Sekundäre Arsine. Dimethylarsin* ist als erstes sekundäres Arsin von PALMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1378; C. **94**. II. 80) durch Reduktion von Kakodylchlorid mittels platinieren Zn u. HCl in alkoh. Lsg. dargestellt worden. Vf. zeigen zunächst, daß diese Verb. auch durch Reduktion des rohen Kakodyls, einem Gemisch von Kakodyl, Kakodyloxyd und Kakodylsäure (vergl. BAEYER, LIEBIG'S Ann. **107**. 261), erhalten werden kann. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Fl. dar, die sich an der Luft oberhalb 10°, aber nicht unterhalb 0° entzündet.  $K_{p747}$ . 35,6°, Kp. bei 1,74 Atm. 55°,  $D^{20}$ . 1,213 Ist in jedem Verhältnis mit A., Ä., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , Bzl. mischbar. Seine physikalischen Eigenschaften und die meisten seiner chemischen Rkk. sind denen der primären aliphatischen Arsine (vergl. DEHN, Amer. Chem. J. **33**. 172; C. **1905** I. 798) sehr ähnlich, von denen es sich besonders durch seine größere Affinität zum Sauerstoff unterscheidet. Dimethylarsin reagiert mit großer Energie mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, deren Schwermetallsalzen, mit O, S, Oxyden, Sulfiden, Sauerstoffsäuren und -salzen. Von den Rkk. des Dimethylarsins mit organ. Verbb. wurden besonders die Rkk. mit Alkylhaloiden u. die Rkk. untersucht, bei denen Dimethylarsin einen reduzierenden Einfluß ausübt. Nur in wenigen Fällen ist der Reaktionsverlauf ein glatter. Die Rkk. der Arsine können in zwei allgemeine Klassen eingeteilt werden, u. zwar 1. in solche, bei denen Addition erfolgt, und 2. in solche,

bei denen nach erfolgter Addition Dissociation eintritt. Die Verss. wurden in der Regel in der folgenden Weise ausgeführt. Das sofort nach der Darst. in kleine Kugeln eingeschlossene Arsin wurde zusammen mit einem Glasstabe u. dem meist auch in Kügelchen eingeschlossenen Reagens in Bombenrohre gebracht, die Luft durch  $\text{CO}_2$  oder, falls  $\ddot{\text{A}}$ . als Medium angewandt wurde durch Abdestillation eines Teiles des  $\ddot{\text{A}}$ . verdrängt und das Rohr zugeschmolzen. Bei Explosionsgefahr wurde durch vorsichtiges Bewegen des Glasstabes nur die Kapillare des das Arsin enthaltenden Kügelchens abgebrochen, so daß das Arsin nur langsam aus dem Kügelchen herausdestilliert.

Zersetzung von Dimethylarsin beim Erhitzen. Wird Dimethylarsin in einem geschlossenen, bis auf 25 mm Druck evakuierten Rohr 2 Wochen lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und dann 1 Stde. lang auf  $192^\circ$  und 2 Stdn. lang auf  $242^\circ$  erhitzt, so treten scheinbar keine Veränderungen ein. Nach 1-stündigem Erhitzen auf  $335^\circ$  entsteht ein As-artiger Spiegel u. gasförmige Prodd., die neben unverändertem Arsin Methan oder ein Gemisch von Äthan u.  $\text{H}_2$  enthalten. Die As-artige Substanz enthält C u. ist wahrscheinlich der von AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1707; C. 1904. II. 415) beschriebene *polymere Methylarsenik*,  $(\text{CH}_3\text{As})_x$ .

Dimethylarsin u.  $\text{O}_2$ . Wirkt reiner oder atmosphärischer  $\text{O}_2$  auf Dimethylarsin ein, so treten entweder einzelne oder alle der folgenden Rkk. ein:

1.  $6(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + 3\text{O}_2 = 2(\text{CH}_3\text{As})_4 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $4(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + \text{O}_2 = 4(\text{CH}_3\text{As})_x + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + \text{O}_2 = \text{As}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + 9\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $4(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + \text{O}_2 = 2[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + \text{O}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH} + \text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ .

Während  $\text{AsH}_3$  sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit  $\text{O}_2$  verbindet, tun dies die primären Arsine, aber nicht wie sekundäre u. tertiäre Arsine unter spontaner Entzündung. Die Affinität der Arsine zum  $\text{O}_2$  steigt augenscheinlich mit der Zahl der eingeführten Alkylgruppen. Außer dem Kakodyl wurden alle der obigen Oxydationsprodd. des Dimethylarsins isoliert. Daß wahrscheinlich auch das spontan entzündliche Kakodyl bei Einw. von verd.  $\text{O}_2$  oder schwachen Oxydationsmitteln auf das gasförmige Arsin gebildet wird, ergibt sich daraus, daß es häufig bei Anwendung fl. Oxydationsmittel gefunden wurde. Das Auftreten der obigen 7 Oxydationsrkk. wurde auch durch gasometrische Verss. nachgewiesen.

Dimethylarsin und Halogene. Wirkt etwas mehr als die äquimolekulare Menge  $\text{Br}_2$  auf Dimethylarsin ein, so entsteht neben gasförmigen Prodd., die  $\text{HBr}$  u.  $\text{H}_2$  enthalten, als Hauptprod. der Rk. *Bromkakodylhydrobromid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr} \cdot \text{HBr}$ , weiß, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle, l. in h. Chlf., unl. in  $\ddot{\text{A}}$ . Wird langsam durch k. W., schnell durch h. W. und  $\text{NH}_3$  unter Abspaltung von  $\text{HBr}$  zers. — Mit  $\text{Cl}_2$  vereinigt sich Dimethylarsin unter Feuererscheinung. Als Hauptprod. der Rk. wird *Methylarsindichlorid*,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , gebildet. Wahrscheinlich wird zunächst, wie bei der Einw. von  $\text{Br}_2$ , Chlorkakodylhydrochlorid gebildet, das sich bei der Reaktionstemperatur in Kakodylchlorid und  $\text{HCl}$  zers. Aus dem Kakodylchlorid entsteht durch weitere Einw. von  $\text{Cl}_2$  Dimethylarsintrichlorid, das sich schon oberhalb  $40\text{--}50^\circ$  in Chlormethyl u. Methylarsindichlorid spaltet (vgl. LIEBIGS Ann. 107. 269). — Bei Einw. von  $\text{J}_2$  auf Dimethylarsin wird reines *Jodkakodylhydrojodid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ} \cdot \text{HJ}$ , erhalten. Große, hellgelbe Nadeln, die bei schnellem Erhitzen bei  $160^\circ$  unter Dunkelfärbung erweichen und bei  $175^\circ$  schmelzen. Bei längerem Er-

hitzen auf 60° wird  $J_2$  abgespalten. Unl. in Ä., Chlf., unter Zers. l. in A., W. zers. leicht unter Abspaltung von HJ. — Durch wss. Jodlsg. wird Dimethylarsin zu Kakodylsäure oxydiert.

Dimethylarsin und Alkylhaloide. Mit gleicher Leichtigkeit wie die primären Arsine (vergl. DEHN, l. c.) reagieren die sek. Arsine mit Alkyljodiden. Als Zwischenprod. der Rk. entsteht die Verb.  $R_2R'As \cdot HJ$  (mit 1 Mol. Alkyljodid), während als Endprod. (mit 2 Mol.) das Arsoniumjodid,  $R_2R'As \cdot R'J$ , entsteht. — *Dimethyldiisobutylarsoniumjodid*,  $(CH_3)_2(C_4H_9)_2AsJ$ . B. Dimethylarsin wird mit 2,5 Mol. Isobutyljodid 5 Stdn. lang auf 110° erhitzt und das krist. Reaktionsprod. mit wss. KOH-Lsg. extrahiert. Weisse Kristallmasse (aus Chlf. durch Ä. gefällt), F. 155°, l. in A., Chlf., unl. in Ä. — *Dimethyldicetylarsoniumjodid*,  $(CH_3)_2(C_{16}H_{33})_2AsJ$ , weisse Kristallmasse, F. 53—54°. — *Dimethyldiisopropylarsoniumjodid*,  $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$ , weisse, bei 230° nicht schmelzende Kristallmasse, ll. in Chlf., vollkommen unl. in Ä. — *Dimethyldiallylarsoniumjodid*,  $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ$ , entsteht als Prod. einer sehr energischen Rk. neben anderen Prodd., wenn 3—4 Mol. Allyljodid auf Dimethylarsin einwirken (hellgelbe Kristalle, l. in A., unl. in Ä.). Bei Einw. der äquimol. Menge  $C_6H_5J$  ist die Rk. weniger energisch, und es entsteht *Dimethylallylarsoniumjodid*,  $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ$ , und mit  $Br_2$  in äth. Lsg. in lebhafter Rk. *Dimethylallylarsoniumdibromid*,  $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsBr_2$  (gelber, flockiger Nd.).

Wie die primären Arsine (vgl. DEHN, l. c.) besitzen auch die sek. und tertiären Arsine schwach basische Eigenschaften. Trockner HBr und trockner HJ werden in der Kälte von Dimethylarsin absorbiert, die entstandenen Salze spalten aber schon bei niedriger Temperatur  $H_2$  ab und gehen in Kakodylbromid, bezw. -jodid über. Bei Einwirkung von konz.  $H_2SO_4$  (D. 1,84) entsteht *Dimethylarsoniumsulfat*,  $[(CH_3)_2AsH]_2H_2SO_4$ , grosse, prismatische Kristalle, die sich langsam an der Luft, schnell in W. zers. Neben dem Sulfat werden Kakodylsäure u. Kakodylsulfat gebildet.

Alle Oxyde des Stickstoffs, mit Ausnahme von  $N_2O$ , wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylarsin ein und werden zu  $N_2O$  oder  $N_2$  reduziert, während das Arsin selbst in wechselnder Weise, meist aber zu Kakodylsäure, oxydiert wird. Durch überschüssige Chromsäure wird Dimethylarsin gleichfalls zu Kakodylsäure oxydiert, bei Anwendung kleiner Mengen  $CrO_3$  bleibt die Oxydation bei der B. von Kakodyl stehen. Auch durch wss. Kaliumdichromatlg. und durch Molybdänsäurelsg. wird Dimethylarsin vollkommen oxydiert. Wirken Bleisuperoxyd und W. auf Dimethylarsin ein, so entstehen neben metallischem Pb kakodylsaures Pb u. Kakodyl. Wasserfreies Ferrichlorid wird in äth. Lsg. durch Dimethylarsin unter B. von Kakodylchlorid u. Abspaltung von HCl zu  $FeCl_2$  reduziert. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylarsin u. Kakodylchlorid auf 100° wird unter Abspaltung von HCl Kakodyl gebildet. Wirkt Platinchlorid auf Dimethylarsin ein, so vereinigen sich bei Überschuss von  $H_2PtCl_6$  äquimolekulare Mengen der Reagenzien, u. es entsteht die Verb.  $(CH_3)_2AsH \cdot H_2PtCl_6$ . Diese spaltet  $H_2$  und HCl ab und geht in die Verb.  $(CH_3)_2AsCl \cdot PtCl_4$  über. Bei Überschuss von Dimethylarsin vereinigen sich 2 Mol. Arsin mit einem Mol. des Pt-Salzes zur Verb.  $[(CH_3)_2AsH]_2PtCl_6$ . Die Pt-Salze wurden nicht in reiner Form isoliert und sollen noch eingehender untersucht werden.  $AuCl_3$  u.  $AgNO_3$  werden durch Dimethylarsin in wss. Lsgg. unter B. von Nebenprodd. zu den Metallen reduziert, Kaliumferricyanid wird bei Ggw. von KOH gleichfalls, u. zwar quantitativ zu Ferrocyanium reduziert, während das Arsin in kakodylsaures K u. Kakodyl übergeht.  $HgCl_2$  wird quantitativ zu Hg reduziert, während Kakodylchlorid und HCl entstehen. Intermediär wird dabei  $HgCl$  gebildet.

Schwefel wirkt leicht auf Dimethylarsin ein. Dabei entstehen, je nach der

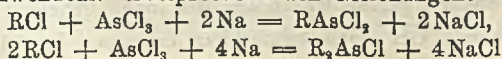


Menge des vorhandenen S, entweder festes *Kakodyldisulfid*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}_2$  (F. 50°), oder fl. *Kakodylmonosulfid*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}$  (Kp. 211°). Bei Einw. geringer Mengen S entsteht neben dem Monosulfid *Trimethylarsinsulfid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{AsS}$ , weisse, glänzende Nadeln, F. 177,5°, l. in Chlf.,  $\text{CS}_2$ , A., unl. in Ä. — Fl. Schwefeldioxyd wirkt energisch auf Dimethylarsin ein. Als Prodd. der Rk. entstehen Kakodyldisulfid, Monomethylarsinsulfid, Trimethylarsinsulfid und Kakodylsäure. — Chlorschwefel ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) wirkt auf Dimethylarsin nicht, wie nach Analogie mit der Einw. auf Dimethylamin (vgl. MICHAELIS und LUXEMBOURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 166; C. 95. I. 63) erwartet wurde, unter B. von Kakodyldisulfid ein. Neben  $\text{H}_2\text{S}$  und freiem S wird vielmehr Kakodylchlorid gebildet.

Stannichlorid wird durch Dimethylarsin nicht zu metallischem Sn reduziert. Die Substanzen wirken vielmehr sehr energisch unter Abspaltung von HCl und B. von *Dimethylarsinchlorstannid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{SnCl}_3$ , aufeinander ein. Große, farblose, bei 100° sublimierende Nadeln von durchdringendem, sehr unangenehmem Geruch, ll. in Ä.,  $\text{CS}_2$ , wl. in Chlf. Ist an trockner Luft sehr beständig, verflüssigt sich aber an feuchter Luft. — Phosphortrichlorid wirkt auf Dimethylarsin unter B. von Kakodylchlorid und einer orangefarbigem Substanz ein. Letztere ist As-frei, in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. und stellt wahrscheinlich die Verb.  $(\text{CH}_3)_2\text{P}_4$  (vgl. LIEBIGS Ann. 104. 4) dar. — Bei Einw. von Arsenrichlorid auf Dimethylarsin wird neben Kakodylchlorid das polymere Prod.  $(\text{CH}_3\text{As})_x$  gebildet, Antimonrichlorid wird zu Stibin und metallischem Sb reduziert, während das Arsin in Kakodylchlorid übergeht. — Bei der Einw. von Dibrombernsteinsäure auf die dimolekulare Menge Dimethylarsin findet ein glatter Austausch von Br u. H statt, so daß Bernsteinsäure und Kakodylbromid entstehen.

Aromatische sekundäre Arsine. Mit der gleichen Leichtigkeit, wie die aliphatischen sek. Arsine, können die aromat. sek. Arsine durch Reduktion der entsprechenden Arsinsäure erhalten werden. — *Diphenylarsinsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ , kann leichter, als nach bekannten Methoden (vgl. MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 320. 272) nach der folgenden Methode erhalten werden. Ein Gemisch aus  $\text{AsCl}_3$  und der dimolekularen Menge Triphenylarsin (LIEBIGS Ann. 233. 62) wird im Rohr 30 Stdn. lang auf 220° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in W. gegossen und mit  $\text{Cl}_2$  gesättigt. Dann wird filtriert, mit überschüssiger Magnesiamischung zum Sieden erhitzt und von neuem filtriert. Die aus dem Filtrate beim Ansäuern sich ausscheidende Diphenylarsinsäure ist nach einmaligem Umkristallisieren aus W. rein. Ausbeute über 40% der Theorie. Durch Reduktion mit amalgamiertem Zn und HCl, die analog wie beim Phenylarsin (vgl. DEHN, l. c.) durchgeführt wird, geht die S. in *Diphenylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ , über. Farbloses Öl, Kp<sub>25</sub>. 174°, Kp<sub>37</sub>. 155° (185°? Der Ref.), riecht verd. weniger angenehm, als Phenylarsin u. reizt in konzentrierter Form die Schleimhäute. Löslich in A., Ä., unl. in W. Wird an der Luft fast augenblicklich (schneller als Phenylarsin) zu Diphenylarsinsäure und Phenylkakodyloxyd,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]_2\text{O}$ , oxydiert. Bei Einw. von Luft auf eine äth. Lsg. des Arsins entsteht fast nur Diphenylarsinsäure. Wirkt eine äth. Bromlsg. auf Diphenylarsin ein, so wird *Diphenylarsintribromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_3$ , gebildet. Goldgelbe Platten, die bei 120° erweichen und bei 129° schmelzen. Greift die Haut sehr stark an. W. zers. unter B. von Phenylkakodylbromid. — Bei analoger Einw. von Jod entsteht *Diphenylarsiniodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsJ}$ , dunkelrotes Öl.

Diisoamylarsinverb. MICHAELIS und PAETOW (LIEBIGS Ann. 233. 62) fanden, daß durch Kondensation von Benzylchlorid mit  $\text{AsCl}_3$  durch Na die sek. Arsinverb. erhalten werden kann. Diese Rk. ist für die Darst. aliphatischer Arsinverb. allgemein anwendbar. Entsprechend den Gleichungen:



werden mono- und dialkylierte Arsinchloride gebildet in Mengenverhältnissen, die von den angewandten Mengen Alkylhaloid und  $\text{AsCl}_3$  abhängig sind. — *Basisches Diisoamylarsinchlorid*,  $6(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCl} \cdot [(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}]_2\text{O}$ . B. In 400—500 ccm Ä., die 62 g Na-Draht enthalten wird nach Verdrängung der Luft durch  $\text{CO}_2$  ein Gemisch aus 145 g Isoamylchlorid und 124 g  $\text{AsCl}_3$  eintropfen gelassen, und das nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende Öl im Vakuum destilliert. Farbloses, charakteristisch, aber weniger intensiv als Kakodylchlorid riechendes Öl,  $\text{Kp}_{33}$ ,  $148^\circ$ ,  $\text{Kp}_{760}$ ,  $263^\circ$ ; l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Aus dem Destillat scheidet sich ein weißer, seifenartiger Nd. aus, der wahrscheinlich *Isoamylkakodyloxyd*,  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}]_2\text{O}$ , darstellt. Wird Diisoamylarsinchlorid in trockener äth. Lsg. mit äth. Bromlsg. behandelt, bis keine weitere Entfärbung eintritt, so entsteht *Diisoamylarsinchlordibromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsClBr}_2$ . Weiße, kristallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz; F.  $124\text{--}125^\circ$ ; ll. in Ä. und Chlf., wl. in Bzl., W. löst langsam,  $\text{NH}_3$  schnell unter B. von *Diisoamylarsinsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Direkt aus Diisoamylarsinchlorid wird diese S. durch Einw. von Br u. W. erhalten. Das Reaktionsprod. wird in  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lsg. der bei der Diphenylarsinsäure beschriebenen Trennungsmethode mit Magnesiagemisch unterworfen. GroÙe Schuppen (aus W.), F.  $153\text{--}154^\circ$ , ll. in A., l. in W., unl. in Ä. Geht bei der Reduktion mit amalgamiertem Zn und HCl fast quantitativ in *Diisoamylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsH}$ , über. Fl. von unangenehem, mehr an Amylalkohol, als an Arsin erinnerndem Geruch,  $\text{Kp}_{90}$ ,  $150^\circ$ . Gleich in seinen physikalischen Eigenschaften dem Diphenylarsin. (Amer. Chem. J. 35. 1—54. Jan. 1906. [Juli 1905.] Urbana Ill. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. II. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des  $\text{MgBr}_2$ ; Kristallalkoholate des  $\text{MgBr}_2$ .* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1063—89. — C. 1906. I. 334.)

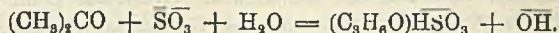
V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. III. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des  $\text{MgJ}_2$ ; Kristallalkoholate des  $\text{MgJ}_2$ .* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1090—1100. — C. 1906. I. 335.) V. ZAWIDZKI.

W. Tschelinzew, *Über die Umwandlung der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen in die Grignard-Baeyerschen Oxoniumbasen und über die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1100 bis 1112. 28/1. 1906. [3/5. 1905.] — C. 1905. II. 1719.)

LUTZ.

V. Rothmund, *Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite.* Es sollte entschieden werden, ob Verbb. des Acetons mit Alkalisulfiten in Lsgg. bestehen und unter welchen Bedingungen. Alkalimetrische Versuche. Da die photographischen Entwickler Hydrochinon, Pyrogallol etc. nur in alkal. Lsg. ein hohes Reduktionspotential haben, Aceton aber in alkalisulfithaltiger Lsg. Alkalien zu ersetzen vermag, so mußte angenommen werden, daß Keton und Sulfit Hydroxylionen ca. so viel bilden, wie in Alkalicarbonatlsgg. vorhanden sind, gemäÙ:

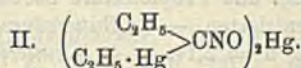
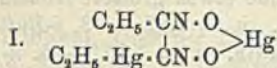


Der Vers. lehrte, daß eine Lsg. von Alkalisulfit, durch S. gegen Phenolphthaleïn neutralisiert, auf Zusatz von Aceton den Indikator rötete. Die elektrische Leitfähigkeit der Sulfitlsg. ändert sich durch geringe Mengen Aceton nicht merklich, nimmt durch größere ab, jedenfalls nur infolge Veränderung des Lösungsmittels, durch welche die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gehemmt wird, denn sonst würde sich das schnelle  $\overline{\text{OH}}$  doch bemerkbar machen. Es folgt auch, daß die

Umsetzung nach obiger Gleichung nur klein sein kann. Die Leitfähigkeit freier schwefeliger S. nimmt durch Zusatz von Aceton sehr erheblich zu, um nach 1 bis 2 Stunden einen Endwert zu erreichen. Die Rk. erfolgt in verd. Lsg. langsamer als in der stärkeren, was ebenso wie die Rechnung und Reaktionsgleichung auf eine Rk. mindestens zweiter Ordnung hindeutet. Gefrierpunktmessungen zeigen, daß verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man freie schwefelige S., saures Sulfit oder neutrales Sulfit anwendet. Bei dem letzteren stimmen beobachtete mit berechneten Depressionen nahezu. Bisulfit addiert das Aceton anscheinend weitgehend. Auch bei der freien S. ist eine mit der Zeit wachsende Anlagerung zu folgern. An die Existenz der Verbb. in Lsg. ist daher kaum noch zu zweifeln. Überraschend ist, daß, wie auch aus den Unterss. von KERP hervorgeht, einerseits die Lsgg. alkalisch werden, wenn Aldehyde und Ketone neutralen Sulfitlsgg. zugesetzt werden, daß sie aber andererseits die Acidität der freien schwefeligen S. erhöhen. Dies hängt damit zusammen, daß die S. einbasisch ist.

Vf. diskutiert noch die Möglichkeit, den Grad der Alkalität zu berechnen, der durch Zusatz eines Ketons zu neutralem Sulfit erzielt wird, und erörtert theoretisch die schon praktisch beantwortete Frage, ob eine saure oder alkal. Lsg. für die Existenz der Bisulfitverb. günstiger ist. Das Additionsprod. ist als Ion beständiger als die nicht dissocierte S. (Monatshefte f. Chemie 26. 1545—58. 30/12. [12/11.] 1905. Prag. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. Grigorowitsch, *Über die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Knallquecksilber und die Zersetzung dieses Gemisches durch Chlorwasserstoff. Ein neuer Komplex:  $5\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .* Der Vf. bespricht zunächst die Gründe, welche für und gegen die Formeln des Knallquecksilbers von LEY u. KISSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1365; C. 99. II. 165), NEF und SCHOLL und von STEINER sprechen. Der Vf. sucht auf neuem Wege die Frage nach der Konstitution des Knallquecksilbers aufzuklären, indem er die Einw. von metallorganischen Verbb. auf diesen Körper studierte. Zunächst wurde Quecksilberäthyl angewandt. Es stand zu erwarten, daß Knallquecksilber mit ihm die Verb. I. geben werde, falls die Formel von STEINER, die Verb. II., wenn diejenige von NEF-SCHOLL



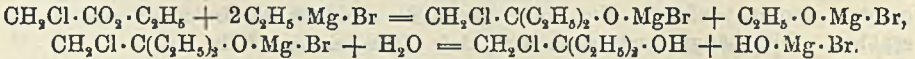
zutreffend ist. Bei der Zers. dieser Verbb. mit HCl mußte im ersten Fall Äthylglyoxim, im zweiten Propionoxim resultieren. Doch erwies sich keine dieser Annahmen als richtig. — Gibt man zu 2 Mol. Quecksilberäthyl 1 Mol. Knallquecksilber, so bemerkt man keine sichtbare Veränderung des Gemisches. Durch HCl findet vollständige Zers. statt, indem sich Quecksilberchloräthyl, Hydroxylaminchlorhydrat und durch Zers. des letzteren Chlorammonium bildet. Dieses Reaktionsgemisch liefert mit Aceton die komplexe Verb.  $5\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{OH} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; lange, sternförmig gruppierte Nadeln, welche l. Aceton verlieren (bei 50°) und beim Erhitzen in der Kapillare charakteristische Erscheinungen zeigen. Die komplexe Verb. wird ebenfalls durch Mischen der Komponenten in den entsprechenden Verhältnissen erhalten.  $\text{HgCl}_2$  gibt mit  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  nur einen Sirup von eigenartigem Geruch.

Außer den erwähnten Prodd. konnten bei der Zers. des Gemisches von Knallquecksilber und Quecksilberäthyl andere Verbb. nicht gefunden werden. Es bilden sich also keine Additionsverb. dieser beiden Prodd. Dieses Faktum scheint gegen die Formel von NEF-SCHOLL zu sprechen, da die Anwesenheit von zwei freien Valenzen wohl zur B. von Additionsverb. befähigen dürfte. Am meisten scheinen

die Formeln von LEY und KISSEL den bisher bekannten Tatsachen zu entsprechen; nur zieht der Vf. das vierwertige dem zweiwertigen Kohlenstoffatom vor, indem er die Formeln: I.  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—NH}$ , resp.  $\text{HC}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ ; II.  $\text{HC}\cdot\text{N}=\text{O}$  in die Formeln: I.  $\text{HC}\overset{\text{O}}{\text{N}}$ ;

II.  $\text{HC}\equiv\text{N}=\text{O}$  abändert. — Die Unterss. über die Einw. von anderen metallorgan. Verb. auf Knallquecksilber werden fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1113—19. 28/1. St. Petersburg. Wissenschaftl.-techn. Lab. d. Marineressorts.) LUTZ.

E. Süsskind, *Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Chloressigsäure-ester.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Rk. zwischen Chloressigester und Äthylmagnesiumbromid verläuft in der Hauptsache folgendermaßen:



Das so entstehende *Chlormethyldiäthylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCl}$ , zeigt den Kp. 166 bis 167°;  $\text{Kp}_{18}$ , 70—72°. Das Chlor dieser Verb. kann durch substituierte Aminogruppen ersetzt werden. Man erhält auf diese Weise *Dimethylaminomethyldiäthylcarbinol*, Kp. 172°,  $\text{Kp}_{12,6}$ , 62,5—63,5°; *Diäthylaminomethyldiäthylcarbinol*,  $\text{Kp}_{20}$ , 89 bis 90°; *Piperidinomethyldiäthylcarbinol*,  $\text{Kp}_{15}$ , 112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 225—26. 27/1. [2/1.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Heinrich Goldschmidt u. Robert Bräuer, *Über Anilidbildung.* Schon früher haben GOLDSCHMIDT u. WACHS gezeigt, daß bei 100° Anilidbildung mit Fettsäuren als eine Rk. zweiter Ordnung verläuft (Z. f. physik. Ch. 24. 353; C. 97. II. 1146). Wurde aber eine stärkere S. Pikrinsäure oder HBr hinzugefügt, so näherte sich der Reaktionsverlauf dem erster Ordnung. Diese Unterss. wurden jetzt auf n- und Isobuttersäure und Ameisensäure ausgedehnt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten geschah mit den bekannten Gleichungen und die der Ordnungszahl der Rk. nach VAN'T HOFF.

1. *n-Buttersäure in Anilin.* Ordnungszahl  $n = 2,07$ . Die verd. Lsg. gibt hier, wie bei Eg. und Propionsäure beobachtet wurde, eine etwas größere Konstante als die konzentrierten. — 2. *Buttersäure in o-Toluidin.*  $n = 2,27$ . — 3. *i-Buttersäure in Anilin.*  $n = 2,14$ . — 4. *i-Buttersäure in o-Toluidin.*  $n = 1,86$ . — 5. *n-Buttersäure, Anilin u. Pikrinsäure.*  $n = 0,81$ ; also angenähert eine Rk. erster Ordnung. — 6. *i-Buttersäure, Anilin und Pikrinsäure* ebenso.

In allen Fällen reagiert die n-Buttersäure schneller als die Isosäure, ähnlich wie bei Esterifizierungen, siehe nachstehende Tabelle:

	Anilin	o-Toluidin	Anilin u. Pikrinsäure
Essigsäure . . . . .	0,039	0,013	0,070
Propionsäure . . . . .	0,021	—	0,043
n-Buttersäure . . . . .	0,0126	0,0050	0,026
i-Buttersäure . . . . .	0,0052	0,0023	0,011

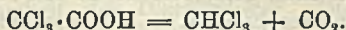
Das Verhältnis der bei Pikrinsäurezusatz geltenden Konstanten zu den ohne diesen Zusatz erzielten ist bei den verschiedenen Fettsäuren wenig verschieden.

7. *Ameisensäure in Anilinslg.* wurde bei 45—55° beobachtet, weil bei 100° die Rk. augenblicklich verläuft.  $n_{45} = 1,85$ ,  $n_{55} = 2,16$ . 10° Temperaturzuwachs scheinen die Reaktionsgeschwindigkeit zu verdoppeln. Bei 100° ist diese GröÙe ca. 1000-mal so groß als die Konstante der Acetanilidbildung. — 8. *Ameisensäure in Toluidinslg.*  $n_{45} = 2,07$ ;  $n_{55} = 1,79$ . Bei 100° ist die Geschwindigkeitskonstante wieder ca. 1000-mal so groß als bei der *Acet-o-toluidbildung*. — 9. *Ameisensäure,*

*Anilin u. Pikrinsäure.* In diesen Versuchsreihen zeigen die nach der Formel erster Ordnung berechneten Konstanten  $k$ , starkes Fallen und um so grössere Werte, je höher die Konzentration der Ameisensäure gewählt ist. Die Werte  $k_2$  (Rk. zweiter Ordnung) zeigen bei niedrigen Konzentrationen starkes Ansteigen, sind dagegen konstant und ebenso groß wie ohne Pikrinsäure bei den höchsten Konzentrationen. Pikrinsäure wirkt also nur beschleunigend, wenn ihre Konzentration grösser als die der Ameisensäure ist. Über diese Erscheinungen lassen sich ausreichende Vorstellungen noch nicht geben. Zwischen Geschwindigkeit und Konzentration des Katalysators ist keine völlige Proportionalität vorhanden. Bei kleiner Katalysatorkonzentration ist auch die Geschwindigkeit von der Konzentration der Fettsäure abhängig.  $k$  und  $k_1$  sind vermutlich keine reinen Geschwindigkeitskonstanten.

Bei der Einw. von Ameisensäure auf Anilin bei Anwesenheit von Pikrinsäure entsteht als Hauptprod. *Diphenylformamidin*,  $C_6H_5NH \cdot (H) \cdot C \equiv N \cdot C_6H_5$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 97—108. 27/1. 1906. [Dezbr. 1905.] Christiania.) MEUSSER.

Heinrich Goldschmidt u. Robert Bräuer, *Reaktionskinetik der Kohlensäure-bspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung.* Während die Rk. zwischen Anilin und Essigsäure als eine solche zweiter Ordnung verläuft, zeigt die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme der Trichloressigsäure alle Eigentümlichkeiten einer Rk. erster Ordnung. Sie verläuft analog einer Beobachtung BALCOMS in der Kampfcarbonsäure unter  $CO_2$ -Abspaltung nach der Gleichung:



Diese Beobachtung hat schon SILBERSTEIN gemacht. — Die Tabellen des Originals bestätigen, daß die vorstehende Umsetzung eine solche erster Ordnung ist, was mit Verss. BALCOMS übereinstimmt. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist sehr hoch, bei 20° Temperaturintervall wird die Geschwindigkeitskonstante verzwanzigfacht. Zusatz einer stärkeren Säure ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Pikrinsäure erhöht bei 25° die Konstante nur wenig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 109—12. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Christiania.) MEUSSER.

A. Michael, *Über die Darstellung reiner Alkylmalonester.* (Vgl. CONRAD, LIEBIGS Ann. 204. 134; Z. f. physik. Ch. 7. 285; C. 91. I. 910; SCHEY, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 357; C. 98. I. 28; MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2091. 3217; C. 1905. II. 396. 1665) Die CONRADsche Methode, Einwirkung von Äthyljodid auf Natriummalonester in alkoh. Lsg., liefert den Äthylmalonester verunreinigt durch Diäthylmalonester. Der Nachweis dieser Uneinheitlichkeit beruht darauf, daß *Malonester* von wss. Kali jeder Konzentration schnell in das Kaliumäthylsalz, die *Monoalkylmalonester* durch verd. Alkali analog zers. werden, gegen 25%ig. Alkali aber ziemlich stabil sind, die *Dialkylmalonester* von konz. oder auch sehr verd. Alkali nur langsam verseift werden. Mit Hilfe dieser Methode, die sowohl zur Trennung dieser Ester, als auch zum Nachweis ihrer Reinheit anwendbar ist, wurden im CONRADschen Monoäthylmalonester ca. 15% Diäthylester nachgewiesen, u. infolge der Unzulänglichkeit der Fraktionsmethode zur Reinigung solcher Verbb. bedarf eine Anzahl auf solchen Verbb. basierender Unterss. der Wiederholung. So geht die B. von *Butan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonester* aus Natriumäthylmalonester und Chloressigester viel glatter vor sich, als von BISCHOFF und v. KÜHLBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 638; C. 90. I. 752) angegeben. — Zur leichten Gewinnung von einheitlicheren *Alkylmalonestern* eignen sich das Erhitzen eines Gemisches von Natriummalonester und A. mit einem Alkylhaloid und das Eintragen von gepulvertem Kali in ein Gemisch von Malonester und einem Alkyljodid; letztere Methode ist auch auf *alkylierte Acetessigsäuren* anwendbar.

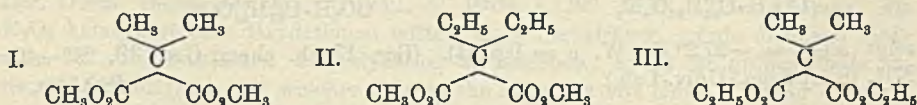
Die Zunahme der Leichtigkeit der Verseifbarkeit von Dialkyl- zu Monoalkylmalonestern und weiter zu Malonestern (Methyl- und Propyl-derivate sind leichter verseifbar als Äthyl- und Propyl-derivate) steht in Widerspruch zu dem von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3266; C. 99. I. 339; vgl. auch E. FISCHER u. VAN'T HOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3277) aufgestellten Satz, wonach die Fähigkeit zur Salz- bildung einen verzögernden Einfluß auf die Verseifbarkeit von Estern ausübt; bei der alkal. *Verseifung* greift das Alkali im Molekül dort an, wo die meiste freie negative Energie vorhanden ist, d. h. hier am CO des Esters. Ist durch eine Kon- stitutionsänderung, z. B. durch Einführung des Na in Acetessigeste, größere Neu- tralisierung der Atome des Carbonyls herbeigeführt (daher Verwandlung freier Energie in gebundene), so bedeutet dies eine relative Beschützung des Carbonyls gegen Addition des Alkalis, d. h. eine Erschwerung der Verseifung. Beim Natr- acetessigeste wird auch in wss. Lsg. nach GOLDSCHMIDT und OSLAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3392; C. 1900. I. 171. 1070) nur der geringe Teil des Esters von Alkali zers., der in wss. Lsg. des Salzes in Freiheit gesetzt ist. Malonester neutralisiert Na weit weniger als Acetessigeste; dem Metall kommt hier so viel freie positive Energie zu, daß es unter Mitwrkg. des W. sofort Alkoholyse bewirkt, indem die freie Energie des Metalls durch Eintritt in die Carboxylgruppe gut in gebundene Energie und Wärme übergeht. — Die Metall-derivate der *Harnsäure* sind gut neu- tralisiert; diejenigen der Tetramethylharnsäure, die sich in weniger neutralisiertem Zustande befinden, sind leichter zersetzbar durch den relativ größeren Gehalt der CO-Gruppe an freier negativer Energie. — Auf die Leichtigkeit der Addition an der CO-Gruppe wirken mittelbar Atome und deren räumliche Stellung im Molekül stark ein; darauf ist die Verlangsamung der Verseifung vom Dimethyl- zum Diäthyl- malonester und der Amidbildung vom nicht substituierten über den monalkylierten zum dialkylierten Malonester zurückzuführen; die von E. FISCHER und DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 844; C. 1902. I. 745) aufgestellte Theorie erklärt diese Tatsachen nicht.

Experimenteller Teil. *Malonsäure*. 1 Tl. K-Salz in 160 Tln. W. gibt mit  $\text{CaCl}_2$  keine Fällung. — *Diäthylester*. Jeder über Cyanessigsäure dargestellte oder käufliche Malonester enthält N. Zur Entfernung von Cyanessigeste schüttelt man den rohen Malonester zweimal mit verd.  $\text{NH}_3$  aus; seine *Kaliumverb.* entsteht aus dem Ester und 50%igem Kali, existiert vorübergehend bei Ggw. von W., ist kristallinisch und geht mit W. rasch in A. und Kaliumäthylmalonat über. Dieses entsteht auch aus Malonester und wss. KOH, auch solchem von 25%; die Verseifung, die um so rascher erfolgt, je verdünnter die Kalilsg. ist, am raschesten mit 1%igem, geht vielleicht über obige K-Verb. — *Monoäthylmalonsäurediäthylester*. Zur Darst. fügt man zu 300 g trockenem Ä. u. 14,4 g Na (ohne Zerdrücken) 100 g Malonester, rührt gut um, erhitzt bis zum Verschwinden des Na auf dem Wasser- bade, setzt 100 g Äthyljodid zu, erhitzt, nachdem die Rk. nachgelassen hat, bis zur Neutralität des Gemisches auf dem Wasserbade, zieht zuerst mit W., dann mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. aus und fraktioniert; zur Reinigung schüttelt man 75 g kurz mit 40 g 25%igem Kali, kocht das ungel. Öl (67 g) mit 25 g KOH in 100 ccm W., trägt das dann Ungelöste in 25 g KOH in 30 g  $\text{H}_2\text{O}$  ein, entfernt den Diäthylester durch Ausäthern, kocht mit weiterem, 20%igem Alkali (so daß die Menge des Alkalis 70 g beträgt) etwa 2 Stdn., verd. zu 1 l, neutralisiert mit HCl u. fällt mit  $\text{CaCl}_2$ ; das im Vakuum getrocknete Salz liefert beim Verestern 46 g fast reinen Ester; entsteht auch aus 10 g Malonester, 10 g Äthyljodid und 3,6 g gepulvertem Kali;  $Kp_{748}$  211° (korr.) unter geringer Zers.;  $Kp_{10}$  92°;  $D_{20}^{20}$  1,004. — *Monomethylmalonsäurediäthylester*; aus Natriummalonester in Ä. dargestellt, und Methyljodid; man setzt einem Gemisch von 20 g Malonester u. 18 g Methyljodid allmählich 8 g gepulvertes KOH zu, erwärmt bis zur vollendeten Umsetzung auf dem Wasserbade,

setzt W. zu, schüttelt gut durch und trocknet das Öl über  $\text{CaCl}_2$ . —  $\text{Kp}_{766}$ . 198,5 bis 199° (korr.), wird durch Alkali zersetzt. — *Monopropylmalonsäurediäthylester*,  $\text{Kp}_{771}$ . 225,5—226° (korr.),  $D_{25}^{20}$ . 0,9897.

*Dialkylmalonester* werden aus den Monoalkylmalonestern dargestellt, wie diese aus Malonestern, und die Einw. von Alkylhaloid und Kali event. wiederholt. — *Dimethylmalonsäurediäthylester*,  $\text{Kp}_{768}$ . 196—196,5°, wird durch KOH von 25% langsam, von 50% rasch verseift. — *Diäthylmalonsäurediäthylester*, Kp. 228,5—229,5° (korr.). — Zum Nachweis in Ggw. von Monoäthyl- und Malonester wird kurz mit 50%igem, dann mit 25%igem KOH geschüttelt; beim Verdünnen mit W. scheidet er sich dann in Form von Öltropfen ab: die Ggw. von Monoäthylmalonester im Diäthylmalonester wird durch einen weissen Nd. mit bei 20° gesättigter KOH-Lsg. angezeigt. — *Dipropylmalonsäurediäthylester*, Kp. 248—249°. — *Äthylacetessigsäurediäthylester*, aus Acetessigester,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. gepulvertem KOH. — *Diäthylacetessigsäurediäthylester*, aus Äthylacetessigsäureäthylester, Äthyljodid u. gepulvertem KOH. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 537—54. 16/12. 1905. Tufts Coll. Chem. Lab.) BLOCH.

Hans Meyer, *Zur Kenntnis der Dialkylmalonsäuren*. Die Annahme von E. FISCHER u. DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 844; C. 1902. I. 745), dafs bei der Amidbildung aus Monomethylmalonester und  $\text{NH}_3$  sich salzartige Ammoniakderivate bilden, die aus Dialkylmalonestern nicht entstehen können, weshalb bei letzteren die Amidbildung erschwert sei, kann (vgl. auch das voranstehende Ref.) wegen der Reaktionsfähigkeit der Dimethylester nicht mehr aufrecht erhalten werden. So gibt der *Dimethylmalonsäuredimethylester* (I.) mit starkem wss.  $\text{NH}_3$  bei eintägigem Stehen und Schütteln bei Zimmertemperatur in 80%iger Ausbeute Diamid, während Diäthylmalonsäuredimethylester (II.) auch bei wochenlangem Stehen mit wss.-alkoh.  $\text{NH}_3$  nicht angegriffen, *Methyläthylmalonsäuredimethylester* (IV.) aber unschwer in weiter umsetzbaren Amidsäureester und Diamid verwandelt



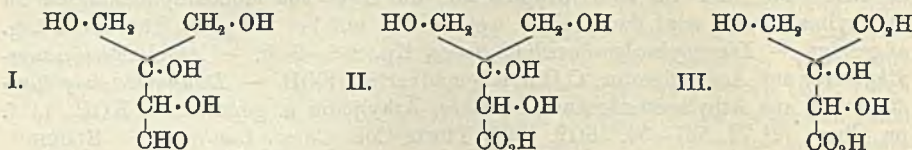
wird. Zum Ausbleiben der Amidbildung gehören somit 2 Äthylgruppen, entweder in Kern (II.) oder in Seitenkette (III.); es zeigt sich ein grosser Einfluß der Raumerfüllung auf den Reaktionsverlauf. Dafs die Stabilität des Malonylkomplexes durch kleine Änderungen in der Zus. stark alteriert wird, zeigt sich daraus, dafs bei tropfenweisem Eintragen von *Diäthylmalonylchlorid* oder *Dimethylmalonylchlorid* in konz. wss.  $\text{NH}_3$  leicht reines Diamid, aus *Methyläthylmalonylchlorid* beim Eindampfen mit  $\text{NH}_3$  *Methyläthylacetamid* entsteht, *Malonylchlorid* selbst aber vollständig zeretört wird.

*Diäthylmalonsäuredimethylester* (II.),  $\text{Kp}$ . 204—205°. — *Methyläthylmalonsäuredimethylester* (IV.), aus Methyläthylmalonsäure, Methylalkohol und Mineralsäure; farbloses, fast geruchloses Öl,  $\text{Kp}$ . 189—191°. — *Methyläthylmalonsäurediamid*; Kristalle (aus W.), F. 182 bis 183°, gleicht seinen Homologen. — *Methyläthylmalonamidmethylester*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CO}_2\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ ; sublimiert bei Wasserbadtemperatur in Nadeln, F. 106—108°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 198—200. 27/1. [6/1.]) BLOCH.

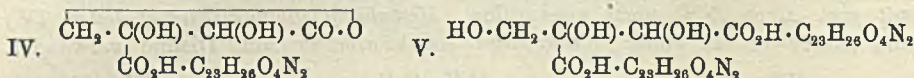
E. Vongerichten u. Fr. Müller, *Zur Kenntnis der Apiose*. In den Stengeln und Blättern der Petersilie findet sich neben Apiin, dem Glucosid des Petersilienamens, ein anderes Glucosid, *Ocyapinmethylether*. Vf. erhielten aus 40 kg Peter-

silienkraut 140 kg Rohglucosid, welches wesentlich aus letztgenanntem Glucosid bestand. Bei der Spaltung mit 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferten 35 g Glucosid 6—7 g *Apiose* (I.); diese ist identisch mit der aus dem Samenglucosid erhältlichen. Das *Benzylphenylhydrazon der Apiose*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, scheidet sich aus Bzl. in farblosen, kristallinischen Flocken vom F. 135° ab. Die aus dem Hydrazon mittels Formaldehyd regenerierte *Apiose* war, wie die früher erhaltene, sirupös; die wss. Lsg. zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +3,8^\circ$  (c = 3,40). Das Reduktionsverhältnis von *Apiose* zu Traubenzucker ist wie 1 : 0,74.

Bei der Oxydation sowohl der *Apiose*, wie auch der ihr entsprechenden Monocarbonsäure, der *Apionsäure* (II.), mit Salpetersäure entsteht eine sirupöse Säure



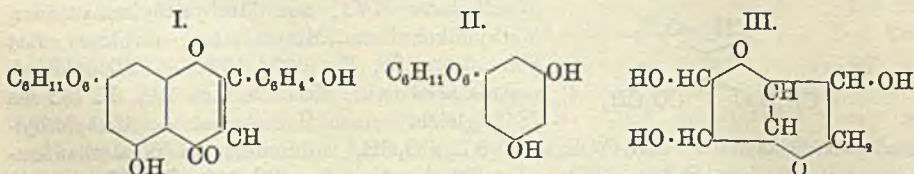
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, die bei der Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O Spuren von Ameisensäure, keine Essigsäure, dagegen Glykolsäure liefert, u. die wohl als *Oxymethylweinsäure* (III.) aufzufassen ist. Ihr Ca-Salz Ca·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> zeigt in wss. Lsg.  $[\alpha]_D^{20} = +6,58^\circ$  (c = 1,90). Neutralisiert man die *Oxymethylweinsäure* mit *Brucin* und konzentriert alsdann die wss. Lsg., so erhält man ein Gemisch zweier Salze, welches durch Aceton getrennt werden kann. Das in Aceton unl. Salz entspricht der Formel IV., es schm. bei 230° unter Zers. und zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -23,7^\circ$  (in W. c = 0,9898); durch Kochen mit Barytwasser wird daraus die zweibasische Oxysäure zurückgebildet. Das in Aceton l. *Brucinsalz* entspricht der Formel V.; es schm. bei 148—150° (unter Zers.) und



zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -27,2^\circ$  (in W. c = 0,6124). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 235—40. 27/1. [8./1.] Jena. Univ.-Lab.)

PRAGER.

E. Vongerichten u. Fr. Müller, *Über das d-Glucosephloroglucin und β-Glykosan*. Kocht man *d-Glucoseapigenin* (I.) mit konz. NaOH, so zerfällt es in *d-Glucosephloroglucin* (II.), p-Oxyacetophenon und CO<sub>2</sub>. Ein Teil des *d-Glucosephloroglucins* wird durch die Natronlauge weiter gespalten in *Phloroglucin* und *β-Glykosan*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Lävogykosan von TANRET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 950; C. 94. II. 360). Man erhält etwa 15% des *Glucoseapigenins* an *β-Glykosan*; es ist auf diesem Wege leichter zugänglich, als aus *Picein*. Molekulargröße, Triacylderivate und die Aufspaltbarkeit in *d-Glucose* deuten darauf hin, daß dem *β-Glykosan* die Formel III. zukommt.



*d-Glucoseapigenin*, gelbes Pulver, wl. in W., leichter in A.;  $[\alpha]_D^{20} = -78,05^\circ$  (c = 1,057); wird durch Hefe nicht gespalten, leicht dagegen durch *Emulsin*. — *d-Glucosephloroglucin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, weiße, amorphe Masse (aus A. + Ä.), sehr hygroskopisch, sl. in A. u. W.; wird weder durch Hefe, noch durch *Emulsin* gespalten.

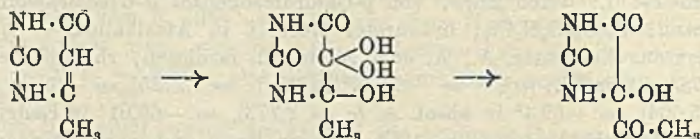


Reduziert nach dem Kochen mit Salzsäure FEHLINGSche Lsg.  $[\alpha]_D^{20} = 24,20^\circ$  in W. ( $c = 3,100$ ),  $= -24,95^\circ$  in A. ( $c = 5,25$ ). Durch Einw. von Diazobenzol entsteht *d*-Glucosephloroglucindisazobenzol,  $C_{24}H_{24}O_8N_4$ , rotbraune, kristallinische M., in Alkalien rot l., durch Einw. von p-Chlordiazobenzol *d*-Glucosephloroglucindisazochlorbenzol,  $C_{24}H_{22}O_8N_4Cl_2$ , braunroter Nd., ll. in Ätzalkalien. —  $\beta$ -Glykosan kristallisiert aus Essigester, A., Ä. oder Aceton in farblosen, rhombischen Tafeln, F. 177–178°, sll. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -67,13^\circ$  in W. ( $c = 5,2135$ ),  $= -69,7^\circ$  in 96%ig. A. ( $c = 5,064$ ),  $= -69,4^\circ$  in absol. A. ( $c = 2,773$ ),  $= -69,91^\circ$  in Essigester ( $c = 2,36$ ),  $= -72,25^\circ$  in Aceton ( $c = 1,73$ ). Gegen Brom und gegen Permanganat ist  $\beta$ -Glykosan sehr beständig. Beim Kochen mit Barytwasser wurde die B. eines bei 108° schm. Hydrats beobachtet, das im Vakuum wieder in den bei 178° schm. Körper übergang. Mit HCl bildet  $\beta$ -Glykosan d-Glucose. — *Triacetylglykosan*,  $C_{14}H_{16}O_8$ , Nadeln (aus W.), F. 110°, sll. in W., A., Ä., durch HCl spaltbar. — *Tribenzoyllykosan*,  $C_{28}H_{22}O_8$ , Kristalle (aus Bzl.), F. 199–200°, wl. in A., unl. in Ä., durch HCl kaum spaltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 241–45. 27/1. 8/1. Jena. Univ.-Lab.) PRAGER.

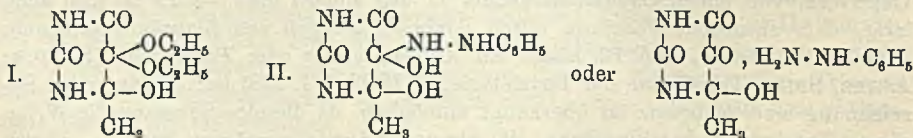
A. S. Loevenhart, *Über die Beschleunigung gewisser Oxydationsreaktionen durch Blausäure*. Blausäure verzögert die Katalyse durch Pt, Ag und durch die Extrakte lebender Gewebe, beschleunigt sie aber bei Anwendung von Cu, Fe und deren Salzen als Katalysatoren. In Bestätigung der Theorie von KASTLE und LOEVENHART (Amer. Chem. J. 29. 397. 563; C. 1903. I. 1289; II. 178) beschleunigt sie denn auch jene Oxydationen, die durch  $H_2O_2$  mit Hilfe von Cu, Fe und deren Salzen herbeigeführt werden; z. B. die Oxydation von Ameisensäure durch  $H_2O_2$  unter 100 (60°) bei Ggw. von wenig  $CuSO_4$ . Wahrscheinlich sind die ersten Stadien beider obigen Prozesse identisch, es bildet sich zunächst wohl ein Additionsprod. des  $H_2O_2$  u. des Katalysators (vgl. auch BACH, Mon. scient. 17. 16; BACH, CHODAT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 36. 1342; C. 1904. I. 593. 1572). Eine Substanz, die  $H_2O_2$  katalysiert oder Oxydationen mittels  $H_2O_2$  herbeiführt, würde demnach fähig sein, in zwei Zuständen der Oxydation zu bestehen, wobei die gröfsere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher eine solche Substanz von einem Zustand der Oxydation in den andern übergeht — und zwar nach beiden Richtungen — den Grad der Fähigkeit bedingt, diese beiden Rkk. zu veranlassen. Im oben angegebenen Falle beruht die Beschleunigung der Rk. auf der B. einer Cyanverb. mit Cu oder von Cyanverb. mit Cu und  $H_2O_2$ , u. diese Substanzen gehen dann leichter als die Cuprverb. von einem Oxydationszustand in den andern über. — Es ist also auch irrig, dafs chemische Vorgänge durch minimale Mengen von Blausäure allgemein aufgehalten werden, dafs Blausäure ein *Antikatalysator* oder *Paralysator* (BREDIG; ASHER, SPIRO, Ergebnisse der Physiologie, C. 1902. I. 1. 143) ist; die derartige Bezeichnung einer Substanz ist überhaupt unmöglich, da dieselbe Substanz die Wrkg. eines Katalysators beschleunigen, die eines anderen verzögern kann. — Durch sehr wenig Blausäure wird auch eine alkal. Lsg. von *Phenolphthalin* in Ggw. von  $CuSO_4$  zu Phenolphthalein oxydiert (vgl. WEEHUIZEN, Pharmaceutisch Weekblad 42. 271; C. 1905. I. 1191). — Bei der Verzögerung der Katalyse von  $H_2O_2$  durch Tl-Späne in Ggw. von HCN läfst sich ein Überzug eines Cyanids nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 130–33. 27/1. 1906. [23/10. 1905.] Baltimore. Pharmak. Lab. d. JOHN HOPKINS-UNIV.) BLOCH.

Robert Behrend u. Hans Osten, I. *Über Trioxydihydromethyluracil*. (Teilweise in Gemeinschaft mit Carl Beer.) Zur Erklärung des merkwürdigen Verlaufes der Oxydation der beiden *Dimethyluracile* nahmen BEHREND und GRÜNEWALD (LIEBIGS Ann. 323. 180; C. 1902. II. 890) an, dafs sich bei der Oxydation des

Methyluracils als Zwischenprod. Trioxydihydromethyluracil bildet, und dafs diese Verb. in der Wärme u. besonders bei Ggw. von Alkali leicht in Acetallantursäure übergeht.



Die Isolierung des Trioxydihydromethyluracils gelang damals nicht. In vorliegender Arbeit wird nun diese Verbindung näher untersucht. *Nitromethyluracil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$ , entsteht am besten, wenn man 4 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) unter Kühlung einträgt und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde allmählich 5 g Methyluracil zufügt. Prismen oder Blättchen aus h. W. F.  $290^\circ$ . Löst man 10 g Nitromethyluracil in 1 l h. W., macht schwach ammoniakal. und kocht mit 5 g amalgamiertem Aluminiumdraht, so erhält man *Aminomethyluracil*. Suspensiert man 10 g dieser Verb. in 25–30 g W. und versetzt mit 12 g Brom, so scheidet sich beim Stehen  $\alpha$ -*Trioxydihydromethyluracil*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ , ab. Weiße Kristalle vom F.  $127$ – $128^\circ$ . Der F. hängt von der Art des Erhitzens ab und wird zuweilen bis zu  $136^\circ$  gefunden. Erhitzt man diese Verb. auf  $110^\circ$ , so verliert sie 2 Mol. W. und liefert ein gelbes Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln und verd. HCl unl., in Alkalien u. konz.  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ll. ist. Zers. sich bei  $140$ – $145^\circ$ .  $\text{FeCl}_3$  gibt Blaufärbung. Löst man 6 g Dibromoxymethyluracil in Kalilauge (BEHREND, GRÜNWARD, LIEBIGS Ann. 309. 196; C. 1900. I. 21) neutralisiert mit HCl und destilliert im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, so erhält man ein isomeres  $\beta$ -*Trioxydihydromethyluracil*. Kristalle vom F.  $116$ – $117^\circ$ . Entsteht auch aus der  $\alpha$ -Verb. beim Erwärmen in neutraler Lsg. oder bei vorsichtigem Behandeln mit Alkali und verwandelt sich andererseits durch SS. wieder in die  $\alpha$ -Verb. Der endgültige Beweis für die Verschiedenheit der beiden Körper wurde durch ihr Verhalten gegen A. u. gegen Phenylhydrazin gebracht. Kocht man die  $\alpha$ -Verb. längere Zeit mit absol. A., so entsteht  $\alpha$ -*Diäthoxyhydroxydihydromethyluracil*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$  (I). Kristalle aus A.; F.  $180$ – $182^\circ$ . Wird durch W. schon bei niedriger Temperatur in  $\alpha$ -*Trioxydihydromethyluracil* zurückverwandelt.  $\beta$ -*Trioxydihydromethyluracil* liefert ganz analog ein isomeres  $\beta$ -*Diäthoxyhydroxydihydromethyluracil*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ . F.  $134$ – $136^\circ$ . Sintert bei  $105^\circ$ . Wird durch Erwärmen mit W. in  $\beta$ -*Trioxydihydromethyluracil* zurückverwandelt.



Löst man 2 g  $\alpha$ -*Trioxydihydromethyluracil* in 10 ccm W., macht essigsauer und setzt 1 Mol. Phenylhydrazin hinzu, so erhält man einen gelben Nd. einer Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (II). Kristalle aus A. Zers. sich bei  $170$ – $180^\circ$ . Liefert mit Alkali freies Phenylhydrazin, ist also kein Hydrazon, sondern ein Hydrazid oder Hydrazinsalz. Aus  $\beta$ -*Trioxydihydromethyluracil* entsteht eine isomere Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  vom F.  $125^\circ$ . Bei Ggw. von Kaliumbicarbonat werden beide Trioxydihydromethyluracile durch  $\text{KMnO}_4$  zu acetoxalurischem Kalium oxydiert. Bei Ggw. von Alkali zerfällt die Acetyloxalursäure in Oxalsäure und Acetylarnstoff. Beim Oxydieren mit  $\text{KMnO}_4$  unter Erwärmen entsteht Oxalursäure. Oxydiert man die durch Erhitzen oder Kochen mit W. aus dem  $\beta$ -*Trioxydihydromethyluracil* dargestellte sirupförmige *Acetylallantursäure* mit Chromsäure, so entsteht *Parabansäure*.

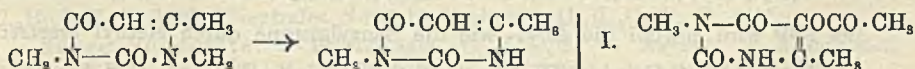
Durch die Isolierung des Trioxydihydromethyluracils ist die eingangs erwähnte Annahme von BEHREND u. GRÜNEWALD ziemlich sicher begründet. Eine Erklärung für die Isomerie der beiden Trioxydihydromethyluracile läßt sich noch nicht geben. (LIEBIGS Ann. 343. 133—51. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Robert Behrend und Hans Osten, II. Über Nitrierung bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid. Im Anschluß an die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Darst. das Nitromethyluracils versuchen die Vff., das Nitriergemisch von stärkster Salpetersäure u.  $P_2O_5$  auch in anderen Fällen zu verwenden. Meist bietet jedoch diese Methode keine Vorteile gegen die sonst üblichen Verff. Acetessigester gab in recht guter Ausbeute Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester. Sehr gut eignet sich das Gemisch zur Darst. von Nitroweinsäure u. Tartronsäure. 10 g feingepulverte Weinsäure lieferte mit einem Gemisch von 30 g  $HNO_3$  (D. 1,52) und 8 g  $P_2O_5$  14,6 g Nitroweinsäure. Läßt man das Gemisch 2 Wochen stehen, so erhält man 8,5 g Tartronsäure. Aus 5 g Hydantoin mit 10 ccm  $HNO_3$  u. 4 g  $P_2O_5$  wurden 5—6 g Nitrohydantoin erhalten. (LIEBIGS Ann. 343. 152—55. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Robert Behrend u. Carl Hufschmidt, Die Oxydation der methylierten Methyluracile. BEHREND u. FRICKE (LIEBIGS Ann. 327. 257; C. 1903. II. 349) fanden, daß bei der Oxydation von Trimethyluracil Oxy- $\beta$ -dimethyluracil entsteht. Um zu entscheiden, ob die B. dieser Verb. etwa nur von einer Verunreinigung des Trimethyluracils durch  $\beta$ -Dimethyluracil herrührt, wiederholen die Vff. den Vers. mit ganz reinem Trimethyluracil. Da dies in gleicher Weise Oxy- $\beta$ -dimethyluracil liefert, muß bei der Oxydation die in  $\alpha$ -Stellung befindliche Methylgruppe abgespaltet werden.



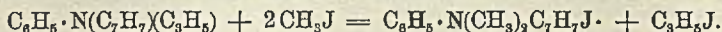
Das reine Trimethyluracil wurde aus reinem  $\alpha$ -Dimethyluracil durch Methylierung mit KOH und  $CH_3J$  in wss.-alkoh. Lsg. dargestellt. Kristalle aus A.; F. 111 bis 112°. 4 g hiervon wurden in 250 ccm W. gel. und mit einer 2%ig. Lsg. von 2,74 g  $KMnO_4$  u. 1 g Eg. oxydiert. Reines Oxy- $\beta$ -dimethyluracil,  $C_8H_8O_3N_2$ , bildet rhombische Blättchen vom Zersetzungspunkt 335°. Es liefert bei weiterer Oxydation symmetrischen Methylacetylarnstoff.  $\alpha$ -Dimethyluracil lieferte bei der Oxydation Oxymethyluracil,  $C_8H_8O_3N_2$  (kompakte Kristalle) und wahrscheinlich Oxy- $\alpha$ -dimethyluracil (feine Nadelchen; F. 254—258°). Die Kristalle des Oxydimethyluracils und seine Acetylverb. werden genau beschrieben. —  $\beta$ -Dimethyluracil liefert bei der Oxydation Oxy- $\beta$ -dimethyluracil,  $C_8H_8O_3N_2$ . Rhombische Blättchen aus W. Zers. sich bei 335°. Färbt sich mit  $FeCl_3$  tiefblau. — Acetyloxy- $\beta$ -dimethyluracil (I.) bildet Nadeln vom F. 208—209°, deren kristallographische Eigenschaften beschrieben werden. Identisch mit der aus Trimethyluracil dargestellten Verb. (LIEBIGS Ann. 343. 155—68. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

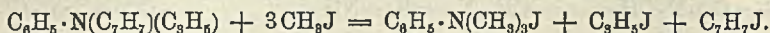
Robert Behrend und Karl Hufschmidt, Nitrierung des Trimethyluracils. Wenn man 4 g Trimethyluracil mit einem Gemisch von 7,5 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 15 ccm grüner Salpetersäure (10 ccm mit Stickoxyden gesättigte  $HNO_3$  vom D. 1,4 + 5 ccm W.) übergießt und 12 Stdn. stehen läßt, entsteht Nitrodimethyluracilcarbonsäure,  $C_7H_7O_6N_3 + 2H_2O$ , vom F. 139—140° unter Zers., und Nitrodimethyluracil,  $C_8H_7O_4N_3$ , vom F. 150—154°. Die Nitrodimethyluracilcarbonsäure entsteht

besser durch Nitrierung unter Kühlung. Nitriert man unter Eiskühlung, entsteht ein grünes Zwischenprod., das wahrscheinlich die Zus.  $C_7H_5O_4N_4$  oder  $C_7H_3O_4N_4$  hat. F. 168° unter Zers. Durch Reduktion dieses grünen Körpers mit Zinn und HCl entsteht bei Eiskühlung ein in W. unl., bei Wasserkühlung ein ll. Körper. Die wl. Verb. hat die Zus.  $C_7H_3O_3N_4$ ,  $C_{14}H_{18}O_8N_8$  oder  $C_7H_{10}O_3N_4$ . F. 227° unter Gasentw., unl. in A. und Ä., l. in KOH unter Zers. Läßt sich aus konz. HCl oder  $H_2SO_4$  umkristallisieren. Dunkelgelbe Nadeln aus Eg. Die ll. Verb. bildet lange, verfilzte Nadelchen aus A. F. 215°. Hat anscheinend die Zus.  $C_7H_3O_4N_3$ . Ll. in W., HCl und KOH.  $FeCl_3$  gibt intensive Blaufärbung. Liefert eine Acetylverb. vom F. 162—172°. (LIEBIGS Ann. 343. 168—75. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Humphrey Owen Jones, *Die Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbindungen*. (Kurzes Ref. nach Proc. Cambridge Chem. Soc. siehe C. 1905. II. 1726.) WEDEKIND hat eine große Anzahl von Verb. bezüglich der Stereoisomerie des fünfwertigen Stickstoffs untersucht, aber, mit einer einzigen Ausnahme, selbst gefunden, daß die für Stereoisomere gehaltenen Verb. in Wahrheit verschiedenen zusammengesetzt sind. Die einzige Ausnahme waren das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 517. 3561; 36. 1163; 38. 436; C. 99. I. 841; 1900. I. 287; 1905. I. 750. 1186). Obwohl die Stereoisomerie der letzteren Verb. von HANTZSCH und HORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 883; C. 1902. I. 865) bestätigt worden ist, hat Vf. dieselbe jetzt endgültig widerlegen können (siehe kurzes Ref. l. c.). Die B. des Phenylbenzylmethylallylammoniumjodids, das von den genannten Autoren als  $\beta$ -Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid angesehen wurde, erklärt sich daraus, das Benzylallylanilin mit Jodmethyl in der Kälte unter Austausch des Allyls gegen eine Methylgruppe reagiert:



Bei 100° wird sowohl die Allyl- wie die Benzylgruppe durch Methyl ersetzt:



Da demnach, mit Ausnahme der optischen Isomeren, nun keine Isomeren irgendwelcher quaternären Ammoniumsalze mit einem Stickstoffatom bekannt sind, ist es sehr unwahrscheinlich, daß bei der Addition von Alkyljodiden an tertiäre Amine derartige Isomere überhaupt entstehen können. Vf. ersetzt daher die bisherigen Hypothesen von VAN'T HOFF, WILGERODT und WEDEKIND über die *Konfiguration des fünfwertigen Stickstoffs* durch eine neue, die alle jetzt bekannten Tatsachen erklärt. Die Annahme WEDEKINDS, daß das Centrum der Aktivität tetraedrische Gruppierung besitzen muß, ist überflüssig. Notwendig ist nur die Annahme einer Asymmetrie, u. diese ist bei jeder Gruppierung  $NabcdX$  vorhanden, wenn die fünf Radikale nicht in einer Ebene mit dem Stickstoffatom liegen. Die einfachste Erklärung ergibt sich, wenn man annimmt, daß bei der B. von Ammoniumsalzen aus Aminen ein Wechsel der Gleichgewichtslage (der „Valenzlagen“) eintritt. Die drei Gruppen des dreiwertigen Stickstoffatoms liegen in einer Ebene mit dem Stickstoffatom, während die Verb. des fünfwertigen Stickstoffs eine „pyramidale“ Konfiguration besitzen. Bei dem Valenzwechsel gruppieren sich die Radikale zur beständigsten Konfiguration, und diese ist für die gleichen fünf Radikale immer die gleiche und unabhängig von der Reihenfolge der Einführung der einzelnen Radikale. Optische Isomerie ist daher die einzige, die durch die räumliche Konfiguration der Gruppen um das Stickstoffatom entstehen kann. Das Verhalten des asymmetrischen Stickstoffs gleicht in dieser Beziehung völlig dem des asymmetrischen Kohlenstoffs. Wenn in einer Verb., welche ein

asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ein asymmetrisches Stickstoffatom entsteht, werden zwei Verbb. gebildet. Analog mußten bei der B. zweier asymmetrischer Stickstoffatome vier paarweise enantiomorphe Verbb. entstehen, was aber experimentell noch nicht realisiert worden ist. (J. Chem. Soc. London 87. 1721—35. Nov. 1905. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

POSNER.

**O. Anselmino, Über die Salzbildung von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren.** (Vgl. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 13. 494; C. 1904. I. 505.) Vf. hat das Verhalten einer weiteren Reihe von aromatischen Basen gegen Oxalsäure u. Bernsteinsäure in bezug auf die Salzbildung untersucht, in der Bildungsmöglichkeit u. Beständigkeit der Salze eine Gesetzmäßigkeit aber nicht feststellen können. Es bilden nur saure Oxalate: o-Anisidin, m-Nitranilin; nur neutrale Oxalate: asymm. m-Xylidin, o- u. m-Aminobenzoesäure; saure u. neutrale Oxalate: Anilin, o-, m- u. p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin, Pseudocumidin, p-Aminobenzoesäure,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin. Von den sauren Oxalaten bleiben beim Kochen mit Alkohol sauer: die Salze des m- und p-Toluidins, Pseudocumidins; es werden neutral: die Salze des Anilins, o-Toluidins, p-Anisidins, p-Phenetidins, der p-Aminobenzoesäure, des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamins; es kondensieren sich dabei: die Salze des o-Toluidins, o-Anisidins, der o-Aminobenzoesäure, des m- und p-Nitranilins,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins. Saure Succinate bilden: Anilin, o- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, asymm. m-Xylidin,  $\beta$ -Naphthylamin.

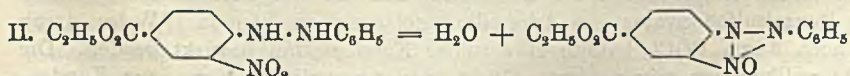
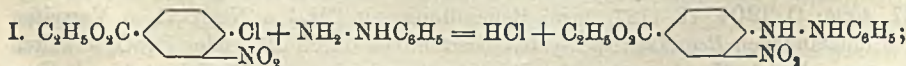
Oxalate: Saures o-Toluidinsalz,  $C_9H_{11}O_4N$ , F. 171°. Neutrales o-Toluidinsalz,  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ , F. 167°. — Neutrales asymm. m-Xylidinsalz,  $C_{18}H_{24}O_4N_2$ , F. 167°. — Saures Pseudocumidinsalz,  $C_{11}H_{15}O_4N$ , F. 179°. Neutrales Pseudocumidinsalz,  $C_{20}H_{28}O_4N_2$ , F. 183°. — Neutrales m-Aminobenzoesäuresalz,  $C_{16}H_{18}O_8N_2$ , F. 246°. — Saures p-Aminobenzoesäuresalz,  $C_9H_9O_6N$ , F. >275°. Neutrales p-Aminobenzoesäuresalz,  $C_{10}H_{16}O_8N_2$ , F. >275°. — Saures p-Phenetidinsalz,  $C_{10}H_{13}O_6N$ , F. 201°. Neutrales p-Phenetidinsalz,  $C_{18}H_{24}O_8N_2$ , F. 201°. — Saures  $\beta$ -Naphthylaminsalz,  $C_{12}H_{13}O_4N$ , F. 176°. Neutrales  $\beta$ -Naphthylaminsalz,  $C_{22}H_{24}O_4N_2$ , F. 181°.

Saure Succinate: o-Toluidinsalz,  $C_{11}H_{15}O_6N$ . — Asymm. m-Xylidinsalz,  $C_{12}H_{17}O_4N$ . — o-Anisidinsalz,  $C_{11}H_{15}O_6N$ . —  $\beta$ -Naphthylaminsalz,  $C_{14}H_{17}O_4N$ .

Kondensationsprodd.: Oxal-o-toluidsaures o-Toluidin,  $C_{16}H_{18}O_8N_2$ , F. 153°. — Oxal-o-anisidsäure,  $C_9H_9O_4N$ , F. 159°. — m-Nitrooxamilsäure,  $C_8H_9O_6N_3$ , F. 158°. — p-Nitrooxamilsäureäthylester,  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , F. 168°. —  $\beta$ -Naphthylloxaminsaures  $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{32}H_{22}O_8N_2$ . (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 422—26. [24/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

**A. Werner und W. Peters, Über die Kondensation von Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester.** (Vgl. WERNER u. STIASNY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3256; C. 1900. I. 180.) Die Verss. der Vff. bezweckten, das später von BAMBERGER und HÜBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3818; C. 1904. I. 16) erhaltene o-Nitrazobenzol aus p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester u. Phenylhydrazin auf folgende Weise darzustellen: 1. Kondensation zum Hydrazokörper (I.); 2. Überführung des



Hydrazokörpers in den Azokörper; 3. Elimination der Carboxylgruppe. Die Darst. wurde aber vereitelt dadurch, daß sich die in o-Stellung befindliche  $\text{NO}_2$ -Gruppe

mit der Hydrazogruppe unter Ringschluss sehr leicht kondensiert (II). Der Hydrazkörper entsteht nur bei Anwendung von durch Dest. gereinigtem, farblosem, krist. Phenylhydrazin, während mit käuflichem Phenylhydrazin sofort der Aznitroskörper sich bildet.

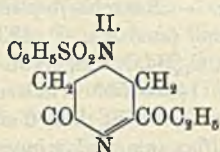
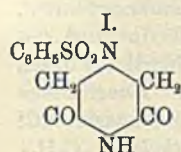
Experimenteller Teil. *Phenylaznitrosobenzolcarbonsäure*,  $C_{13}H_9O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_5 : N_3O \cdot C_6H_5$ ; der Ester entsteht aus käuflichem Phenylhydrazin (2 Mol.) und p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester (1 Mol.) bei zweistündigem Erhitzen auf  $90^\circ$  unter Vermeidung des Überhitzens. Seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F.  $250^\circ$ , unl. in W.; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. u. Eg. — K-Salz, Kristalle (aus A.). — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_3N_3$ ; nadelförmige Kristalle (aus verd. A.), F.  $105^\circ$ , ll. in Ä., A., Bzl. und Eg., unl. in HCl. — *Hydrazid*,  $C_{13}H_{11}O_2N_5$ ; aus dem Ester und käuflichem, 50%igem Hydrazinhydrat; gallertartige Flocken (aus A. oder Ä., Chlf., Eg., Bzl. und Aceton), F.  $220^\circ$ . — *Azid*,  $C_{13}H_9O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 : N_3O \cdot C_6H_5$ ; aus 1 g Hydrazid, gelöst in 50 cem h. W., etwas mehr als der berechneten Menge  $NaNO_3$  und verd. Essigsäure bei  $0^\circ$ . Gelbe Nadeln (aus Bzl.), F.  $140^\circ$ , unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. — *Phenylaznitrosobenzolurethan*,  $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5O_2C \cdot NH \cdot C_6H_5 : N_3O \cdot C_6H_5$ ; aus Phenylaznitrosocarbonsäureazid bei 5–6-stdg. Erwärmen der absolut-alkoh. Lsg. am Rückflusskühler. Schwach gelbgefärbte Nadeln, F.  $215^\circ$ , l. in h. W. und A., in Ä., Bzl., Chlf. und Aceton. — *Aminophenylaznitrosobenzol*,  $C_{13}H_{10}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_5 : N_3O \cdot C_6H_5$ ; aus Phenylaznitrosobenzolurethan, gelöst in absol. A. und überschüssiger alkoh. NaOH bei lebhaftem Sieden auf dem Sandbad; goldgelbe Blättchen; grünlichgelbe, nadelförmige Kristalle (aus A.), F.  $180^\circ$ , l. in A., Ä., Eg. und in Bzl. — HCl-Salz; farblos, zll. in W. — *Acetylverb.*,  $C_{14}H_{14}O_2N_4$ ; aus der Aminoverb. mit k. überschüssigem Essigsäureanhydrid; farblose, glänzende Nadeln (aus h. W.), F.  $233^\circ$ , l. in h. W., A., Ä., Aceton u. Bzl. — *Phenylazimino-benzolcarbonsäure*,  $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N_3 : C_6H_5 \cdot CO_2H$ ; der Ester entsteht aus 1 g Phenylaznitrosobenzolcarbonsäureester u. 2 g  $SnCl_2$  in 10 g konz. HCl, bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bis fast zum Sieden. — Sublimiert in Nadeln, F.  $232^\circ$ , sl. in Ä., A. und Eg. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_2N_3$ , Nadeln (aus A.), F.  $84^\circ$ , ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Aceton.

*o-Nitrohydrazobenzol-p-carbonsäureäthylester*,  $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5O_2C \cdot (NO_2)C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; aus (2 Mol.) reinem, kristallisiertem Phenylhydrazin und (1 Mol.) m-Nitro-p-chlorbenzoesäureester bei 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad; gelbrote Kristalle (aus A.), F.  $129^\circ$ , ll. in A., Ä., und Aceton; gibt, gelöst in sd. absol. A., mit gelbem  $HgO$  *o-Nitroazobenzol-p-carbonsäureäthylester*,  $C_{15}H_{13}O_4N_3$ ; rote Nadeln, F.  $139^\circ$ ; gibt mit Hydrazinhydrat das Azid der Phenylaznitrosobenzolcarbonsäure. — Die freie *o-Nitroazobenzol-p-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_4N_3 = HO_2C \cdot (NO_2)C_6H_4 \cdot N_2C_6H_5$ , bildet rote Nadeln (aus A.), F.  $215^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 185–92. 27/1. [2/1.] Zürich. Univ.-Lab.) BLOCH.

Treat B. Johnson u. Elmer V. Mc Collum, *Einige Derivate des Benzolsulfaminoacetonitrils*. Bei Verss. zur Darst. von Derivaten des Adrenalins haben Vff. *Benzolsulfosarkosin*,  $C_8H_5SO_2N(CH_3)CH_2CO_2H$ , dargestellt. Diese S. kann leicht aus Benzolsulfaminoacetonitril (vgl. KNOEVENAGEL u. LEBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4094; C. 1904. II. 1727) durch Behandlung mit  $CH_3J$  u.  $NaOC_2H_5$  u. Verseifen des entstandenen *Benzolsulfomethylaminoacetonitrils* durch HCl oder  $H_2SO_4$  erhalten werden. Durch Kondensation des Benzolsulfosarkosins mit Brenzkatechin hofften Vff. zu Benzolsulfoderivaten des Adrenalins gelangen zu können. Weder durch  $ZnCl_2$ , noch durch  $POCl_3$  konnte eine solche Kondensation bewirkt werden. Die S. bleibt vollkommen unverändert. Gleich negativ verliefen Verss. zur Kondensation von Benzolsulfaminoessigsäure mit Brenzkatechin. Außer dem Benzolsulfomethylaminoacetonitril wurde eine Reihe analoger Nitrile dargestellt. Mit Aus-

nahme des Äthyl- u. Propylderivates sind es gut kristallisierende Verb., die beim Erwärmen mit HCl oder  $H_2SO_4$  leicht zu den entsprechenden SS. verseift werden können. Während bei den niedrigeren aliphatischen Derivaten die Verseifung schon auf dem Wasserbade bewirkt werden kann, ist bei den höheren aromatischen Derivaten Erhitzung auf hohe Temperaturen im Rohr erforderlich.

Benzolsulfaminoacetonitril wird durch Chloressigsäureester bei Gegenwart von  $NaOC_2H_5$  nahezu quantitativ in *Benzolsulfocyanmethylaminoessigsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot SO_2N(CH_2CN)CH_2CO_2C_2H_5$ , übergeführt. Die beim Verseifen dieses Esters mit verd. NaOH entstehende *Benzolsulfocyanmethylaminoessigsäure* wird augenblicklich in ein isomeres *Piperazinderivat* (I.) umgelagert. Dafs tatsächlich eine molekulare Umlagerung



stattgefunden hat, geht daraus hervor, dafs das aus dem Verseifungsprod. erhaltene Ag-Salz bei Einw. von  $C_2H_5J$  ein mit dem ursprünglichen Ester nicht identisches *Äthyl-derivat* (II.) liefert. Diese Umlagerung ist analog der Umlagerung

von  $\alpha$ -Cyanbenzoesäure in Phtalimid (HOGEWERF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 11. 93; C. 92. II. 708) und den von BARON, REMFREY u. THORE (J. Chem. Soc. London 23. 1730; C. 1905. I. 592) beschriebenen Umlagerungen des  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -iminoglutar säuremonoäthylesters u. der  $\gamma$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -cyanacetessigsäure.

Wie HEDIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3196; C. 91. I. 23) beobachtet hat, kann Benzolsulfaminoessigsäure mit HCl oder  $H_2SO_4$  gekocht werden, ohne dafs Zers. eintritt. Die am N substituierten Benzolsulfaminoessigsäuren sind gleichfalls sehr beständig und können nur schwer hydrolysiert werden. Wird Benzolsulfomethylaminoessigsäure mit konz. HCl gekocht, so entsteht das *benzolsulfosaure Salz des Sarkosins*,  $C_6H_5SO_2OHNH(CH_2)CH_2CO_2H$ . Ein analoges Verhalten ist von SCHOTTEN und SCHLÖRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3692; C. 92. I. 207) bei der Benzolsulfaminovaleriansäure beobachtet worden. E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 6124; C. 1905. I. 809) hat gezeigt, dafs Hippursäure in Acetylchlorid durch  $PCl_5$  in Hippurylchlorid übergeführt wird. Aus der Benzolsulfaminoessigsäure wird unter gleichen Versuchsbedingungen Benzolsulfochlorid erhalten. Dieses Resultat ist in Anbetracht der Beständigkeit der Benzolsulfaminoessigsäure beim Erwärmen mit HCl besonders auffallend.

Experimentelles. *Benzolsulfaminoacetonitril*,  $C_6H_5SO_2NHCH_2CN$ . B. Schwefelsaures Aminoacetonitril wird in W. gelöst, die Lsg. mit einer Schicht Bzl. bedeckt und abwechselnd in kleinen Mengen Benzolsulfochlorid u. KOH zugefügt. Nadeln (aus Bzl.), F. scharf  $80^\circ$  (vgl. dagegen KNOEVENAGEL u. LEBACH l. c.). — *Benzolsulfomethylaminoacetonitril*,  $C_6H_{10}O_2N_2S$ , entsteht, wenn Benzolsulfaminoacetonitril in A., der die berechnete Menge  $NaOC_2H_5$  enthält, gelöst, und die Lsg. mit der äquimol. Menge  $CH_3J$  erwärmt wird. Platten (aus W.), F.  $97^\circ$ . Das Nitril geht beim Erwärmen mit konz. HCl auf dem Wasserbade in *Benzolsulfomethylaminoessigsäure*,  $C_9H_{11}O_4NS$ , über. Prismen (aus W.), F.  $179^\circ$ , ll. in A. Durch Verestern mit A. und  $H_2SO_4$  wurde *Benzolsulfomethylaminoessigsäureäthylester*,  $C_{11}H_{15}O_4NS$ , erhalten. Auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl,  $Kp_{15}$ .  $215-216^\circ$ . Bei zwei-stünd. Erhitzen mit konz. wss.  $NH_3$  auf  $150-155^\circ$  bleibt Benzolsulfomethylaminoessigsäure unverändert, bei 15-stünd. Kochen mit HCl geht sie in *benzolsulfosaures Sarkosin*,  $C_9H_{13}O_4NS$  (Prismen aus W., F.  $136-137^\circ$ ), über. — *Benzolsulfoäthylaminoacetonitril*,  $C_8H_9SO_2N(C_2H_5)CH_2CN$ , Öl,  $Kp_{21}$ .  $225-235^\circ$  (unter geringer Zers.). — *Benzolsulfoäthylaminoessigsäure*,  $C_{10}H_{13}O_4NS$ . Farblose Platten (aus W.), F.  $116^\circ$ . — *Benzolsulfo-n-propylaminoacetonitril*,  $C_8H_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CN$ , Öl, das ohne weitere Reinigung in *Benzolsulfo-n-propylaminoessigsäure*,  $C_{11}H_{15}O_4NS$ , übergeführt wurde.

Gedrungene Prismen (aus W.), F. 99—101°, sl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Benzolsulfocarbäthoxyaminoacetonitril*,  $C_6H_5SO_2N(CO_2C_2H_5)CH_2CN$ . B. Nach KNOEVENAGEL u. LEBACH (l. c.) dargestelltes K-Salz des Benzolsulfaminoacetonitrils wird in Bzl. suspendiert u. mit der äquimol. Menge Chlorameisensäureäthylester 10—12 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nadeln (aus A.), F. 83—85°, unl. in W. Wird beim Kochen mit 20%ig. NaOH in Benzolsulfaminoacetonitril zurückverwandelt. — *Benzolsulfobenzylaminoacetonitril*,  $C_6H_5SO_2N(CH_2 \cdot C_6H_5)CH_2CN$ , wird in der üblichen Weise aus Benzolsulfaminoacetonitril u. Benzylchlorid erhalten. Farblose Prismen (aus verd. A.), F. 68—70°, ll. in Bzl., A., unl. in W. — *Benzolsulfobenzylaminoessigsäure*,  $C_{16}H_{16}O_4NS$ , Nadeln (aus Eg. durch W. gefällt), sl. in A., Eg., unl. in Wasser. — *Benzolsulfo-p-nitrobenzylaminoacetonitril*,  $C_6H_5SO_2N(CH_2C_6H_4NO_2)CH_2CN$ , Prismen (aus A.), F. 123—125°, ll. in h. A. — *Benzolsulfo-p-nitrobenzylaminoessigsäure*,  $C_{15}H_{14}O_6N_2S$ , kann aus dem Nitril nur durch 5-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 145—150° erhalten werden. Haarförmige Nadeln (aus A.), F. 210—212° unter Zers. Bleibt bei 6-stünd. Erhitzen mit HCl auf 170—180° unverändert. — *Benzolsulfocyanmethyloaminoessigsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot SO_2N(CH_2CN)CH_2CO_2C_2H_5$ . B. Analog wie beim Benzolsulfocarbäthoxyaminoacetonitril aus Benzolsulfaminoacetonitril und Chloressigsäureester. Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F. 68—70°. Wird der Ester mit NaOH-Lösung auf 53° erwärmt, bis alles gelöst ist, so scheidet sich beim Ausäuern *2-6-Diketo-4-benzolsulfo-piperazin*,  $C_{10}H_{10}O_4N_2S$  (I), aus. Prismen, F. 198—199°, unter starkem Aufbrausen. Ist gegen  $H_2SO_4$  sehr beständig und wird nach 3stünd. Stehen einer Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  durch W. unverändert ausgefällt. Aus einer Lsg. in NaOH fällt bei Zusatz von  $AgNO_3$  das Ag-Salz. Bei 2-stündigem Erhitzen mit konz. HCl auf 140—150° wird *Imidodiessigsäure*,  $NH(CH_2CO_2H)_2$  (gedrungene Prismen, Zersetzungspunkt 225 bis 240°), gebildet. — *2-Äthoxy-4-benzolsulfo-6-ketopiperazin*,  $C_{12}H_{14}O_4N_2S$  (II), entsteht, wenn das Ag-Salz des Diketobenzolsulfo-piperazins mit  $C_2H_5J$  in Ä. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Pyramiden (aus A.), F. 130—132°. Bei 2,5-stünd. Erhitzen mit  $C_2H_5J$  auf 150° findet keine Umlagerung statt. — *Benzolsulfobenzoylaminoacetonitril*,  $C_6H_5SO_2N(COC_6H_5)CH_2CN$ , Nadeln (aus A.), F. 110—112°. Geht beim Kochen mit konz. HCl in ein Gemisch aus Benzoesäure und Benzolsulfaminoessigsäure über. — *Carbäthoxyaminoacetonitril*,  $C_2H_5O_2 \cdot CNHCH_2CN$ , entsteht, wenn eine wss. Lsg. des Sulfats des Aminoacetonitrils in der Kälte abwechselnd mit NaOH u. Chlorameisensäureester behandelt wird. Wird als Öl erhalten, das nach dem Reinigen durch Dest. kristallisiert. Prismen (aus PAe.), F. 48—50°,  $Kp_{35}$ . 175°. (Amer. Chem. J. 35. 54—67. Jan. 1906. [20/6. 1905.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

C. H. Sluiter, *Nitrosophenol oder Chinonoxim*. Bereits beim Studium der einschlägigen Literatur ist Vf. zu dem Schluss gedrängt worden, daß die von JULIUS SCHMIDT in seiner Monographie über die Nitrokörper (Vorträge von F. B. AHRENS, 8. 35) ausgesprochene und scheinbar von den meisten Forschern angenommene Ansicht über die Natur des Nitrophenols und seiner Salze falsch ist, und vielmehr der freien S. die Konstitution  $\dot{O}N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  als wahres Nitrosophenol zukommt, während die Metallsalze als Chinonderivate,  $O=C_6H_4=NOMe$ , aufzufassen sind. Die Synthese der freien S. in ionisierendem Mittel aus Chinon u. Hydroxylaminchlorhydrat (H. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 213) und ihres Salzes aus alkalischer Nitrosodimethylanilinslg. durch Wasserdampf (A. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 963) sprechen zwar für die SCHMIDT'sche Auffassung, wenn man keine H-Wanderung annehmen will, die Darstellung des Chinonoximäthyläthers aber aus Nitrosophenolkalium in absol. äth. Suspension und Jodäthyl (J. L. BRIDGE, LIEBIG'S Ann. 277. 79; C. 93. II. 970) spricht um so mehr dafür

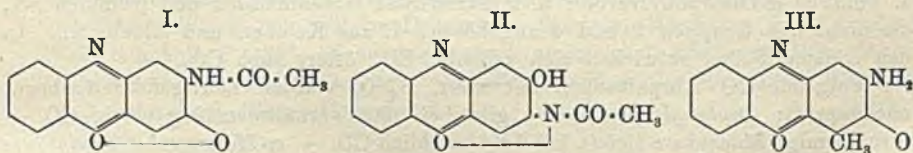


dafs das Salz ein Oximderivat ist, und die B. von Nitrosanilin beim Erhitzen von Nitrophenol mit Ammoniumsalzen zeigt, dafs das Nitrosophenol sich wie eine wirkliche Nitrosoverb. verhält. Zu demselben Schlufs führt die Beobachtung der Färbungen. Nitrosophenol erhält man leicht gelb oder fast weifs, wenn man die aus absol. äth. Lsg. gefällten, an der Luft unbeständigen grünen Kristalle des Ammoniumsalzes in einen evakuierten, mit konz.  $H_2SO_4$  beschickten Exsikkator bringt. Die Lsgg. in dissociierenden Mitteln, wie W., A., Ä., sind grün, die in nicht dissoziierenden Mitteln, wie Bzl.,  $CS_2$  u. Chlf., sind mehr gelblich. Dasselbe beobachtet man aber für die anderen aromatischen Nitrosokörper, die bimolekular weifs, monomolekular grün sind.

Über die Farbe der Salze gingen die Ansichten bisher auseinander. Vf. schliesst aus seinen Verss., dafs das wasserfreie K-Salz rot ist, während das Monohydrat grün erscheint. Die Molekulargewichtsbest. zeigen, dafs das Nitrosophenol in Bzl.-Lsg. zu 50% dimolekular vorkommt, in äth. Lsg. nur monomolekular. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 8—11. [Juli 1905.] Leipzig. Chem. Lab. von HANTZSCH.)

LEIMBACH.

F. Kehrman, *Über Oxydationsprodukte von o-Aminophenolen*. In Gemeinschaft mit M. Mattisson, W. Urech und E. Bühler hat Vf. o-Aminophenol und o-Aminokresole der Oxydation mittels Luftsauerstoffs bei Abwesenheit von Säure unterworfen. Es wurden 2 g o-Aminophenol in  $\frac{1}{2}$  l h. W. gelöst und bei Wasserbadwärme Luft durch die Fl. gesaugt, bis der bald entstehende dunkelbraune, kristallinische Nd. sich nicht mehr vermehrte. Das getrocknete Prod. wurde mit Bzl. extrahiert. Die Benzollsg. enthielt dann zwei isomere Verb., welche in Form ihrer Acetylderivate durch fraktionierte Kristallisation aus Eg. getrennt werden konnten. Die in gröfserer Menge vorhandene Acetylverb.  $C_{14}H_{10}O_3N_2$  bildet rotbraune Blätter, F. 275°, die andere, etwas schwerer l., ziegelrote Nadeln, F. 285°. Die Konstitution der Verb. ist durch die Formeln I. u. II. auszudrücken. Durch Erwärmen mit 50%ig.  $H_2SO_4$  werden beide Verb. verseift. Auf Zusatz von W. erhält man aus beiden bräunlichblutrote Lsgg., welche sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige S. unterscheiden. Die aus dem Körper vom F. 275° erhaltene Lsg. trübt sich nach Zus. von  $NaNO_2$  rasch ohne Gasentw. und scheidet unter Entfärbung der Mutterlange eine Verb.  $C_{13}H_7O_3N_2$  (gelblichrote Nadeln aus A. + Bzl., Zersetzungspunkt 175°) aus. Die aus dem Acetylderivat vom F. 285° entstehende Lsg. entwickelt hingegen mit  $NaNO_2$  heftig Gas, ohne B. eines Nd. Die Rkk. werden noch genauer untersucht.



Durch Oxydation einer mit Ammoniumcarbonat alkalisch gemachten wss. Lsg. von o-Amino-o-kresol-Chlorhydrat mit Luft wurde eine Verb.  $C_{14}H_{11}O_3N_2$  erhalten, die wohl als Aminodimethylphenazon der Formel III. anzusehen ist. Rote, violettglänzende Schuppen aus A. + Bzl., unl. in W. und Laugen, in konz.  $H_2SO_4$  fuchsinrot l., die Lsg. wird auf Zusatz von W. bräunlichrot; salpetrige S. erzeugt in der schwefelsauren Lsg. einen orangefarbenen kristallinischen Nd.

Aus o-Amino-m-kresol wurde durch Oxydation mit Luftsauerstoff eine Verb.  $(C_7H_7ON)_2$  erhalten, dunkelorange Kristalle mit bläulichem Schimmer, F. 176°, unl. in W., ll. in organischen Mitteln, ll. in verd. SS., sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$ , rotbraune Kristalle. Pt-Salz,  $(C_{14}H_{14}$

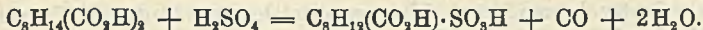
$O_3N_2 \cdot HCl$ ,  $\cdot PtCl_4$ , braunrote Kristalle, fast unl. in W. Dichromat,  $(C_{14}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , rote Kristalle. Nitrat,  $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HNO_3$ , rotbraune Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 134—38. 27/1. 1906. [27/12. 1905.] Genf. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Hantzsch u. C. H. Sluiter, *Zur Kenntnis der isomeren Nitrosoorcine*. Die beiden von HENRICH entdeckten Modifikationen des *Nitrosoorcins* besitzen, wie von HENRICH (Monatshefte f. Chemie 18. 173; C. 97. I. 1093) vermutet u. von den Vff. jetzt festgestellt worden ist, in wss. Lsg. verschiedene Leitfähigkeiten. Damit ist erwiesen, daß beide Formen wahre chem. Isomere darstellen, obschon sie sich gegen chem. Reagenzien im wesentlichen gleich verhalten. Für die rote Form wurde gefunden  $k = 0,051$ , für die gelbe  $k = 0,037$ ; erstere ist also erheblich stärker sauer. Die wss. Lsg. der gelben Form ist orangegelb, diejenige der roten orangerot. Die Beständigkeit dieser Lsgg. ist um so größer, je reiner die verwendeten Präparate sind. Bei Zusatz von A. nehmen beide Lsgg. dieselbe Leitfähigkeit an (infolge gegenseitiger Umwandlung). Verdampft man die wss. Lsg. bei Zimmertemperatur im Vakuum, so bleiben identische Gemische der roten und der gelben Form zurück; verdampft man aber bei  $60-70^\circ$ , so bleibt nur die gelbe Form aus beiden Lsgg. zurück. Verschiedene Salze konnten aus den beiden Nitrosoorcinen nicht gewonnen werden. Das aus beiden Formen entstehende Ammoniumsalz  $C_7H_{10}O_2N_2$  ist hellrot. Versetzt man sehr verd. Lsgg. des K-Salzes mit der theoretischen Menge Salzsäure, so daß alles in Lsg. bleibt, so ist in dieser zufolge der Leitfähigkeitsbest. die gelbe Form enthalten. Zu einer sicheren Konstitutionsbest. der beiden Formen reichen die bisherigen Verss. noch nicht aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 162—66. 27/1. [2/1.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Bistrzycki und B. v. Siemiradzki, *Über Kohlenoxydabspaltungen im allgemeinen*. Die Beobachtung, daß eine Reihe von tertiären SS. beim Lösen in konz.  $H_2SO_4$  sehr leicht CO abspalten, veranlaßte die Vff., die Literatur über andere CO-Abspaltungen zusammenzustellen u. weitere Verss. über diese Rk. zu machen. Es handelt sich dabei um die Eliminierung von in den Mol. der betreffenden Substanzen bereits vorhandenen Carbonylgruppen, nicht um die B. von CO durch Oxydation. — Die bisher bekannten CO-Abspaltungen mit konz.  $H_2SO_4$  lassen sich in 7 Gruppen einteilen: 1. Aus Ameisensäure u. ihren nächsten Derivaten; 2.  $\alpha$ -Oxysäuren und ihren Derivaten; 3. Oxalsäure und ihren direkten Abkömmlingen; 4. weiteren  $\alpha$ -Dicarbonylverb.; 5. tertiären SS.; 6. sekundären und primären SS., die nicht den Gruppen 2 und 4 angehören; 7. aus Ketonen und Aldehyden. In den meisten Fällen entwickelt sich nebenbei  $SO_2$ , öfters auch  $CO_2$ .

Folgende CO-Abspaltungen mit konz.  $H_2SO_4$  wurden neu gefunden, bezw. nachgeprüft: *Diphenylglykolsäure* gibt bei  $180^\circ$  verhältnismäßig wenig CO. — Sirupförmige *Milchsäure* liefert bei  $130^\circ$  reichlich CO. —  $\alpha$ -*Methoxyphenyllessigsäure* löst sich in k., konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, allmählich dunkelgrün werdender Farbe; bei ca.  $100^\circ$  erfolgt Schwärzung. Aus 2 Mol. S. entsteht dabei annähernd 1 Mol. CO. — *Mandelsäure* löst sich mit gelblicher, bei  $60-70^\circ$  dunkelgrün u. schliesslich schwarz werdender Farbe; schon von  $35^\circ$  ab entwickelt sich CO. — *o-Methoxyphenoxylessigsäure* gibt von  $100-110^\circ$  an unter Schwärzung CO. — Die Lsg. von  $\alpha$ -*Alanin* bleibt auch beim Erhitzen farblos; eine stärkere CO-Entw. erfolgt erst von  $180^\circ$  an, kann aber bei der hohen Temperatur auch durch Oxydation der Methylengruppe verursacht sein. —  $\beta$ -*Alanin* liefert bis  $230^\circ$  weder CO, noch  $SO_2$ . — *Oxamid* gibt fast quantitative Ammoniumsulfat und gleiche Volumina CO und  $CO_2$ . — *Brenztraubensäure* zers. sich schon bei  $60-80^\circ$  unter Entw. von CO. — *Benzoylameisensäure* (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 631) spaltet sich glatt in

Benzoesäure u. CO, dem nur Spuren CO<sub>2</sub> beigemischt sind. — Die Menge des CO bei der Zers. der Kampfersäure entspricht der Gleichung:



*m*-Chlor-*p*-oxytriphenylessigsäure (s. u.) zerfällt schon bei 23° unter B. fast der äquimolekularen Menge CO. — *Kampforonsäure* liefert erst bei hoher Temperatur CO neben viel SO<sub>2</sub>. — *Dimethylmalonsäure* färbt sich bei ca. 150° unter SO<sub>2</sub>-Entw. dunkel; bei 160—180° entsteht die Hauptmenge des CO. — *Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester* löst sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Orangefärbung u. unter bald beginnender CO-Entw., die beim Erwärmen unter Rotfärbung intensiv wird. — Während *p*-Oxytriphenylessigsäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von gewöhnlicher Temperatur unter Aufschäumen CO abgibt, läßt *p*-Kresyldiphenylessigsäurelaktone, das sich in der w. S. mit anfangs gelblicher, später bordeauxroter Farbe löst, erst bei ca. 200° geringe Mengen CO neben SO<sub>2</sub> entweichen. — *3,5-Dioxytritansäurelaktone* (2,4-Laktone? vgl. KOHLHAAS, Dissert. Marburg, 1905) entwickelt bei 100° schwach, bei höherer Temperatur stärker CO. Laktone von tertiären Phenolsäuren können also gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehr beständig sein, während die freien, tertiären SS. dies in der Regel nicht sind.

Die untersuchten sekundären SS. spalten CO schwerer und unvollständiger ab als die entsprechenden tertiären, die primären in noch geringerem Grad oder gar nicht. — *p*-Oxydiphenylessigsäure löst sich in k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit bläsgelber, beim Erwärmen dunkelorangebraun, dann rotbraun werdender Farbe. Von 55° ab entsteht wenig CO, von 120° an reichlicher neben SO<sub>2</sub>. — Die *Diphenylessigsäure* gibt eine grünlichgelbe, beim Erhitzen gelblichbraun werdende Lsg., unter Entw. von CO. — Viel weniger CO (neben SO<sub>2</sub>) lieferte die *Phenylessigsäure*. — *Palmitinsäure* gibt bei 160—180° beträchtliche Mengen CO, verkohlt jedoch schon vorher stark unter B. von viel SO<sub>2</sub>. — *o*-Hydrocumarsäure entwickelt auch beim Erhitzen auf 230° kein CO und nur Spuren SO<sub>2</sub>. — Von Ketonen wurde untersucht *Pentadecyl-p-tolyllketon*, das bei 240° wenig CO u. viel SO<sub>2</sub> entwickelt. — Die B. von CO beim starken Erhitzen von Rohrzucker mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist wahrscheinlich nicht auf Abspaltung von Carbonylgruppen, sondern auf Oxydation zurückzuführen.

Anhang. *m*-Chlor-*p*-oxytriphenylessigsäure, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sup>1</sup>(CO<sub>2</sub>H)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sup>3</sup>·(OH)<sup>4</sup>, entsteht aus Benzilsäure und *o*-Chlorphenol mit SnCl<sub>2</sub> in sd. Bzl. neben einer sauren, Cl-freien Verb. Farblose, mkr. Täfelchen (aus Bzl.-Lg.), F. 189°; ll. in A., Ä., k. Eg., sd. Bzl. — *Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C·(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, entsteht aus Diphenyl-*p*-tolylessigsäure, KOH, CH<sub>3</sub>J und Methylalkohol bei 100° im Druckrohr; farblose, längliche, mkr. Tafeln (aus Methylalkohol), F. 135°; all. in den meisten organischen Lösungsmitteln, zll. in sd. Methylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 51—66. 27/1. 1906. [19/12. 1905.] Freiburg, Schweiz. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Arthur Michael, *Zur Isomerie- und Tautomeriefrage*. Veranlaßt durch ERLÉNMEYER jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3496; C. 1905. II. 1629) veröffentlicht Vf. seine Verss. über die Möglichkeit der Unterbringung der Isomeren organischer Verb. unter die jetzigen Ansichten über Struktur- u. Raumchemie. Der *Formylphenylessigester* (W. WISLIGENUS, LIEBIGS Ann. **291**. 147; **312**. 37; C. 96. I. 1233; **1900**. II. 566) existiert in einer bei 98—100° schmelzenden festen Modifikation; diese entsteht aus der Lsg. des Esters in verd. NaOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von D. mindestens 1,36; mit verdünnter S. erhält man ein nicht so schnell festwerdendes Öl, dessen F. nach dem Erstarren zwischen 60 u. 90° variiert, und das anscheinend aus Gemischen dieser Modifikation und einer zweiten besteht, die aus dem Na-Derivat u. CO<sub>2</sub> als Öl ausfällt, das bald erstarrt und bei etwa 50° nicht sehr scharf schmilzt.

Die Stabilitätsgrenzen der festen Tautomeren liegen bei ihren Schmelzpunkten, bei welchen sie fast völlig in das fl. Derivat übergehen. Der niedriger schm. Körper ist etwas leichter l. und durch Lösungsmittel leichter in das fl. Tautomere überführbar als der Ester vom F. 100°. — Phenylisocyanat addiert sich schnell zum fl. Ester zu einem bei 59° schmelzenden Prod., das bei 100° sofort, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das Isomere vom F. 116° übergeht; letzteres entsteht auch aus den beiden festen Modifikationen und dem bei 70° schmelzenden WISLICENUSschen Prod., die WISLICENUSSchen Schlüsse bezüglich der Klassifizierung der Ester in Enol- und Ketoderivat sind daher nicht mehr haltbar; sämtliche Modifikationen sind Enole und lösen sich gleich leicht in Sodalsg. Der Enolcharakter wurde nachgewiesen durch B. von *Verbindungen mit tertiären Fettaminen*, welche nach Vf. u. H. D. Smith eine Unterscheidung von Ketoverbb. gewährt.

Mit Arthur Murphy jun. studiert Vf. die *Isomerie der Oxalessigsäure*. Die höher schm. Modifikation hat F. 176—180° (NEF, LIEBIGS Ann. 276. 230; C. 93. II. 563; FENTON und JONES, J. Chem. Soc. London 77. 77; C. 1900. I. 327), die niedriger schmelzende (MICHAEL und BUCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1792; C. 96. II. 343; vgl. auch WOHL u. OESTERLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1139; C. 1901. I. 1272); (F. 150—152°) kristallisiert aus Eg., ist monomolekular, sehr empfindlich gegen Wärme und geht bei 100° oder bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur zum Teil in die höher schmelzende Modifikation (Gemisch F. 164 bis 168°) über; in ein bei gleicher Temperatur schmelzendes Gemisch geht die höher schmelzende Modifikation bei der Aufbewahrung über; die Löslichkeit beider Modifikationen und ihre Na-, Cu- und Ag-Salze sind identisch. — *Oxalessigsäuremethyl-ester* (WISLICENUS, GROSSMANN, LIEBIGS Ann. 277. 376; C. 94. I. 14; F. 74 bis 76°) entsteht auch aus dem Ag-Salz und CH<sub>3</sub>J; säuert man die Lsg. seines Na-Derivats mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° an, extrahiert mit Ä. und dunstet diesen bei gewöhnlicher Temperatur ab, so erhält man eine neue, bei 85—87° schmelzende, monomolekulare, gegen Wärme sehr empfindliche Modifikation. Sie kann aus niedrig sd. PAe. oder anderen Lösungsmitteln durch Abdunsten derselben im Vakuum umkristallisiert werden, läßt sich bei Zimmertemperatur lange ohne merkliche Änderung aufbewahren, zeigt aber im chemischen Verhalten keine Unterschiede gegenüber der schon bekannten Modifikation. — Bei den Modifikationen der Oxalessigsäure liegt sicher keine Äthylenstereoisomerie im gewöhnlichen Sinne vor; die Ketonatur der S. wird dadurch bewiesen, daß Triisobutylamin (vergl. oben) Oxalessigester zu „*Oxalcitronensäurelaktonester*“ polymerisiert, sich aber auch nicht mit diesem Kondensationsprod. verbindet; auch die beiden Modifikationen des Oxalessigsäuremethyl-esters erleiden ein ähnliche Veränderung u. liefern das gleiche Kondensationsprod. Die Polymerisationsfähigkeit des Oxalessigesters wird also durch organische Basen erhöht. Da die Ketonstruktur des Esters mit den physikalisch-chemischen Resultaten nicht übereinstimmt, will Vf. der Klassifizierung nach physikalisch-chemischen Methoden im Tautomeriegebiet nur dann viel Bedeutung beimessen, wenn sie mit den auf chemischem Wege erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

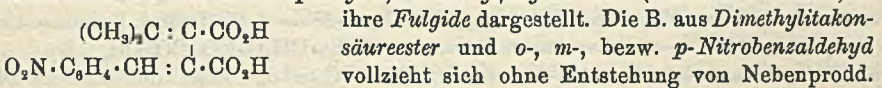
Mit Murphy erhielt Vf. auch beim neutralen und kein asymm. C-Atom enthaltenden *Ketodibenzoylacetylmethan* (CLAISEN, LIEBIGS Ann. 277. 188; 291. 77; C. 93. II. 1053; 96. I. 1192; F. 107—110°) eine isomere Ketoverb. vom F. 147 bis 149°, indem er dem Gemisch aus Enol- und Ketoderivat (aus dem Ketoderivat und 50%ig. Weingeist) oder dem Ketoderivat allein wenig Essigsäure zusetzte oder mit Acetylchlorid oder einem Gemisch desselben mit Ä. übergießt. — Beim Umkristallisieren der alten Form (aus absol. CH<sub>3</sub>OH oder A., Chlf. oder CCl<sub>4</sub>) enthält die Lsg. das Enolderivat, der bei 126—136° schmelzende Nd. ein Gemisch beider Ketoformen. Aus Äthylenbromid unterhalb 25° kristallisiert die neue Modifikation; sie wird von Bzl. fast sofort enolisiert, auch das CLAISENsche Ketoderivat wird enolisiert; beide

Ketomodifikationen sind monomolekular, die höher schmelzende Modifikation ist beständiger, geht mit verd. wss. Soda langsamer in Lsg., wird durch  $\text{FeCl}_3$  u. durch Oxal-, Ameisen- u. Essigsäureester langsamer enolisiert. (Zwischen der Enolisierungskapazität der Säureester u. der Acidität der den Estern entsprechenden SS. schein ein enger Zusammenhang zu bestehen.) Durch tertiäre Basen allein oder in Ggw. von Lösungsmitteln werden die Ketotautomeren mehr oder weniger rasch und vollständig enolisiert. Wahrscheinlich tritt bei allen Umwandlungen von Enol- in das bei  $148^\circ$  schmelzende Ketoprod. und umgekehrt das bei  $110^\circ$  schmelzende Ketoderivat als Übergangspod. auf.

Die dargelegten Verhältnisse zwingen zur Revision der Ansichten auch über gewisse andere Isomerien, die bisher als Äthylenstereomeren oder als Stereomeren mit asymm. C aufgefaßt werden konnten, z. B. die *Ketodiacetylbernsteinsäureester* erweisen sich als Analoge der Dibenzoylacetylmethane;  $\gamma$ -*Ketodibenzoylbernsteinsäureester* (F.  $75^\circ$ ) geht mit Acetylchlorid u. Ä. in das  $\beta$ -Derivat (F.  $128^\circ$ ) über, der niedriger schmelzende *Ketodiacetylbernsteinsäureester* (F.  $68^\circ$ ), sowie ein Gemisch der Enolformen geben mit Acetylchlorid die Ketomodifikation vom F.  $89^\circ$ ; der Ketodibenzoylbernsteinsäureester vom F.  $75^\circ$  geht durch Triäthylamin in die Ketoform vom F.  $128^\circ$  über, der höher schmelzende Diacetbernsteinsäureester (F.  $89^\circ$ ) aber ebenfalls mit Triäthylamin in den Ester vom F.  $68^\circ$ . — Die Äthylenstereomeren nach der VAN'T HOFFSchen Hypothese zeichnen sich durch bedeutende Unterschiede im Energiegehalt aus, während dieser bei den isomeren Enolderivaten so nahe zusammen liegt, daß durch die schwächsten chemischen Kräfte (Auflösung) ein Gleichgewicht zwischen tautomeren Formen hergestellt oder aufgehoben werden kann; die charakteristischen Merkmale der Äthylenstereomerie sind bis jetzt bei tautomeren Verb. nicht aufgefunden worden, das umgekehrte Verhältnis ist nicht minder der Fall. — Vf. kommt dann auf seine Begriffe *Tautomerie* und *Merotropie* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2098; C. 1905. II. 396) zurück u. bespricht die Ansichten von WISLIGENUS und PFIFFER (Z. f. physik. Ch. 48. 40; C. 1904. II. 298) über *Crotonsäuren* und Derivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 203—12. 27/1. 1906. [11/12. 1905.] TUFTS Coll. Mass.)

BLOCH.

Hans Stobbe, *Nitrophenyldimethylfulgensäuren und ihre gelben Fulgide* (14. Abhandlung über Butadienverbindungen). (Vgl. S. 352.) Vf. hat in Gemeinschaft mit Karl Leuner die drei  $\alpha$ -Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgensäuren (s. nebenst. Formel) u.



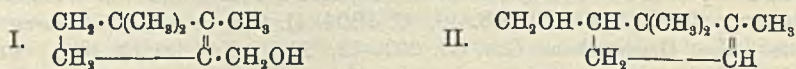
Die Farbe der drei neuen Fulgensäuren ist weiß bis hellgelb, diejenige ihrer Basalze weiß bis hellgrüngelb. Durch Einw. von Acetylchlorid werden die SS. in ihre gut kristallisierenden, gelben Fulgide verwandelt.

$\alpha$ -*o*-Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , weiße Kristalle mit gelblichem Schein (aus wss. A.), F.  $205$ — $207^\circ$  (Zers.), ll. in Aceton, A., Eg., schwerer in Ä., swl. in Chlf., PAe., W. Ba.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , gelblichweiße Kristalle. —  $\alpha$ -*o*-Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , gelbe Kristalle, F.  $155^\circ$ ; kristallisiert aus Bzl. mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; ll. in Chlf., Eg., A., schwerer in Ä., Bzl., unl. in PAe. —  $\alpha$ -*m*-Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , grünstichig hellgelbe Kristalle (aus A.), F.  $228^\circ$ , ll. in A., Ä., swl. in Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , PAe. Ba.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , weifs. —  $\alpha$ -*m*-Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , aus Bzl. entweder benzolhaltige, verwitternde, stark gelbe, oder benzolfreie, luftbeständige, hellgelbe Kristalle. F.  $120,5^\circ$ . —  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , schwachgelbe Kristalle mit bräunlichem Schein (aus verd. A.). F.  $234^\circ$  (nach vorherigem Sintern). Ba.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , grüngelb, wird bei  $180^\circ$  gelb. —  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl-

*δ,δ*-dimethylfulgid,  $C_{14}H_{11}O_5N$ , gelbe Nadeln (aus Chlf. + A.), hellorangefarbene Kristalle (aus Bzl.). F. 175—177°, ll. in Eg.

In einer Tabelle stellt Vf. die Angaben über Absorptionsspektrum (in Chlf.-Lsg.) und Körperfarbe der Phenyl dimethylfulgensäure u. der Triphenylfulgensäure, sowie von deren Nitrosubstitutionsprodd. zusammen. Es zeigt sich, daß besonders die paraständige Nitrogruppe durch ihren Eintritt in das Mol. Farbverstärkung bewirkt. Der Ersatz von zwei Methylen durch zwei Phenyle bewirkt bei den SS. und Salzen keine wesentliche, bei den Fulgiden aber eine erhebliche Verschiebung der Farbe von Gelb nach Rot. Vergleicht man die Farbe jeder S. mit derjenigen ihres Fulgids, so ergibt sich, daß aus den weissen, bezw. hellgelben Monoarylfulgensäuren gelbe bis hellorange Fulgide, hingegen aus den ebenfalls weissen bis gelben Triarylfulgensäuren orange bis rubinrote Fulgide entstehen. Derselbe chemische Vorgang (Anhydrierung) erzeugt also aus nahezu gleichfarbigen Verb. ganz verschiedenfarbige Derivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 292—98. 27/1. [12/1.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Blanc, *Über den α- u. β-Kampfolytalkohol*. Durch Reduktion des β-Kampfolytsäureesters mittels Na in Ggw. von W. entsteht der β-Kampfolytalkohol (I.), Kp. 197°. Wird die Reduktion jedoch in alkoh. Lsg. ausgeführt, so bildet sich in einer Ausbeute von 60% β-Dihydrokampfolytalkohol, farblose, etwas dickliche Fl., Kp. 198°,  $D_{20}^{21.5}$  0,9056,  $n_D^{21.5} = 1,4641$ , Mol.-Refr. = 43,25 (berechnet 42,95). In weniger guter Ausbeute (20—25%) erhält man den β-Dihydrokampfolytalkohol durch Reduktion des Amids: das nicht in Rk. getretene Amid wird als Dihydro-β-kampfolytsäureamid, F. 165°, wiedergewonnen. Brenztraubensäureester,  $C_8H_{13} \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , bewegliche Fl. von durchdringendem, wenig angenehmem Geruch, Kp<sub>17</sub>. 140—142°; Semicarbazon dieses Esters, Kristalle aus A., F. 158°. Durch Einw. von



$\text{PCl}_5$  auf den Dihydro-β-kampfolytalkohol in der Kälte entsteht in mässiger Ausbeute das Chlorid,  $C_8H_{13} \cdot CH_2Cl$ , Kp. 175°; seine Mg-Verb. liess sich auf keine Weise darstellen.

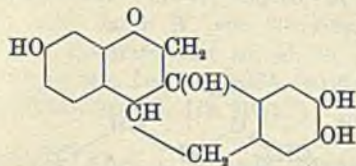
α-Kampfolytalkohol (II.), durch Reduktion des Esters oder Amids mittels Na und A., dickliche Fl., Kp. 200°,  $D_{20}^{23}$  0,9273,  $n_D^{23} = 1,4762$ , Mol.-Refr. = 42,60 (berechnet 42,55). — Brenztraubensäureester,  $C_8H_{13} \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , Kp<sub>17</sub>. 143 bis 144°; Semicarbazon dieses Esters, F. 137°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 283—85. [29/1.\*]) DÜSTERBEHN.

M. Konowalow u. K. Müller, *Über eine originelle Selbstzersetzung des Benzophenoxims*. Nach GATTERMANN dargestelltes Benzophenoxim vom F. 139—140° stand in schlecht schliessender Stopfenflasche an halbdunklem Ort 3½ Jahre lang. Hierbei hatte sich das Präparat in eine hellgelbe Fl. von vergrössertem Gewicht verwandelt. Auch Wassertröpfchen und Stickoxyde waren zu beobachten. Das Prod. wurde zunächst im Wasserdampfstrom destilliert und alsdann sorgfältig fraktioniert. Es konnten Benzophenon und o-Nitrotoluol isoliert werden. Ferner wurde die Ggw. von Toluol nachgewiesen. Auch spricht manches für die Anwesenheit von Benzol und seiner Nitrierungsprodd. in dem Zersetzungsgemisch. — In einem Kontrollvers. wurde Benzophenoxim unter gleichen Bedingungen sich selbst überlassen. Schon nach 15 Tagen trat eine vollständige Verflüssigung unter Entwicklung von Stickoxyden ein.

HOLLEMANN hat bereits früher die B. von Benzophenon u. Salpetersäure aus

Benzophenonoxim beobachtet (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 429; C. 95. I. 841). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1125—26. 28/1. 1906. [21/9. 1905.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.) LUTZ.

J. Herzig und J. Pollak, *Über Brasilin und Hämatoxylin*. Das von den Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2166; C. 1905. II. 334) nicht gefundene N-haltige Prod. der Einw. von Phenylhydrazin auf Tetramethylhämatoxylin ist nun von Mayrhofer durch 6—7-tägiges Stehen von Tetramethylhämatoxylin mit der zehnfachen Menge Eg. u. der fünffachen Menge Phenylhydrazin mit nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentw. erhalten worden. Die Verb.  $C_{26}H_{34}O_5N_2 = C_{23}H_{12}ON_2(OCH_3)_4$ , bildet gelbe Nadelchen (aus Essigester), hat F. 234—237°, bleibt unverändert gegen Essigsäureanhydrid und Na-Acetat u. beim Kochen mit viel Phenylhydrazin; sie entsteht auch, ebenso wie die Verb.  $C_{26}H_{32}O_4N_2$  (aus Trimethylbrasilon und Phenylhydrazin) aus dem vermutlichen Oxim des Tetramethylhämatoxybons (resp. Trimethylbrasilons), Phenylhydrazin u. Eg., beide Verbb. lassen sich aber nicht umgekehrt durch  $NH_2OH$  in die betreffenden Oxime überführen. — Die Verb.  $C_{26}H_{32}O_4N_2$  aus Trimethylbrasilon ist für sich nicht acetylierbar, gibt aber nach Schuloff mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat u. Zinkstaub oder



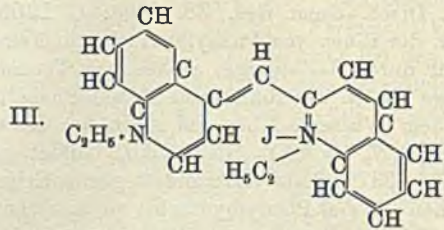
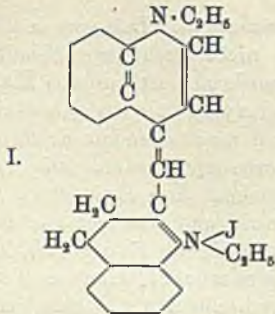
durch Zinkstaub und nachfolgende Acetylierung des Reduktionsprod. eine Acetylverb.  $C_{27}H_{36}O_6N_2 = C_{23}H_{14}ON_2(OCH_3)_3 \cdot COCH_3$ , weiße Kristalle (aus A.), F. 214 bis 217°, gibt bei Verseifung mit alkoh.  $H_2SO_4$  u. darauffolgende Behandlung mit  $FeCl_3$  die Verb.  $C_{26}H_{32}O_4N_2$  zurück. —

Nach diesen Tatsachen darf angenommen werden, daß *Trimethylbrasilon* als Keton reagiert. Für das *Brasilin* ziehen die Vf. nunmehr nebenstehendes Strukturbild in Betracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 265—67. 27/1. [10/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

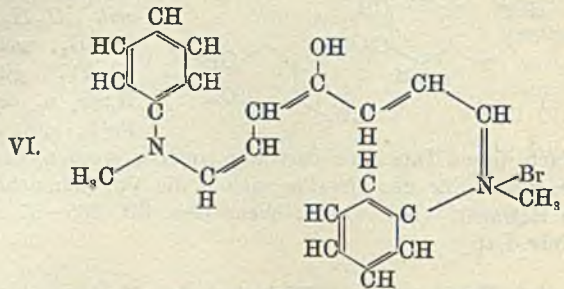
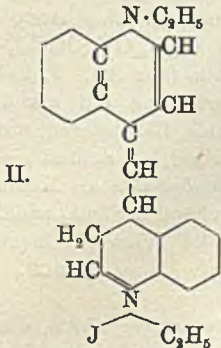
J. Herzig und J. Tichatschek, *Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan*. (Vgl. HERZIG, TSCHERNE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 989; C. 1905. I. 933.) In *Tannigens-Bayer* (partiell acetyliertem Tannin) u. in reinem *Triacetylpyrogallol* wurde durch Diazomethan eine namhafte Menge Acetyl durch Methyl verdrängt. — Das in Ä. l. Acetyl-diäthylphoroglucin (F. 54—55°) wird durch einmalige Behandlung mit Diazomethan vollständig in *Methyl-diäthylphloroglucin*,  $C_6H_3(OC_2H_5)_2OCH_3$ ,  $K_{P13}$ , 147—148°, übergeführt. Diese Rk. geht in keiner absolut wasserfreien Lsg. vor sich, daher kann vorangehende Verseifung der Acetylgruppe angenommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 268. 27/1. [10/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

W. König, *Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe*. MIETHE und BOOK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2008. 2821; C. 1904. II. 124. 661) haben für das durch Einw. von Alkali auf ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldin-jodäthylat entstehende *Äthylrot* die Konstitutionsformel I., für das aus Chinolin- u. Lepidin-jodäthylat entstehende *blaue Cyanin* die Formel II. aufgestellt. Gegen diese Formeln erhebt Vf. folgende Einwände. Die Formeln erklären nicht, warum in einem Falle ein roter, im anderen ein blauer Farbstoff vorliegt. Bei der B. der Farbstoffe sind wohl sicher, wie auch MIETHE u. BOOK annehmen, Chinolone als intermediäre Prodd. anzunehmen; es ist nun aber nicht bekannt, daß diesen Chinolonen gegenüber die Methylgruppe des Chinaldins, bezw. Lepidins auch dann noch reaktionsfähig ist, wenn diese Basen hydriert sind. Endlich konstatieren MIETHE u. BOOK

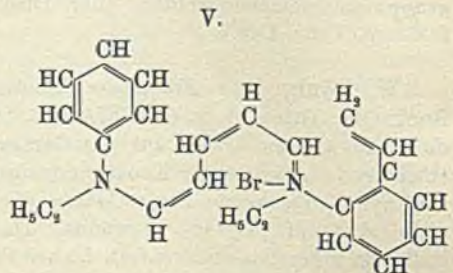
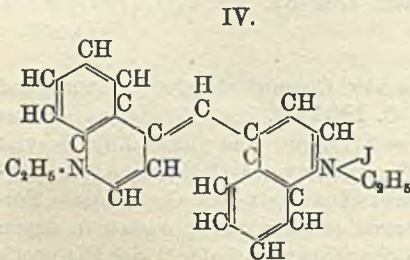
selbst, daß die Ausbeuten an den Farbstoffen am besten sind, wenn auf 1 Mol. Chinaldin-, bezw. Lepidinjodäthylat 2 Mol. Chinoliniumsalz kommen, während nach der Konstitutionsformel das günstigste Verhältnis 1 : 1 Mol. sein sollte.



Vf. nimmt nun an, daß die Cyanine um 2 H-Atome ärmer sind, als MIETHE und BOOK angeben. Es ergibt sich dann (in etwas anderer Schreibweise) für Äthylrot die Formel III., für das blaue Cyanin die Formel IV. Diese Formeln



lassen zunächst die Analogie der Cyanine mit den von ZINCKE und KÖNIG aufgefundenen Pyridinfarbstoffen (vgl. S. 369) z. B. Formel V. erkennen. Diese Analogie zeigt sich in der Fähigkeit beider Farbstoffklassen, auf Bromsilbergelatine sensibilisierend zu wirken, ferner mit W. zu kristallisieren, ferner 2 Atome Jod zu addieren unter B. von Prodd. unveränderter Färbung, die nach dem Vf. (entgegen der Annahme von MIETHE und BOOK) als Perjodide aufzufassen sind.



Die chromophore Gruppe besteht beim Äthylrot und bei den Pyridinfarbstoffen in der fünfgliedrigen Kohlenstoffkette mit zwei Doppelbindungen; bei dem blauen Cyanin (IV.) ist eine siebengliedrige Kette mit drei Doppelbindungen vorhanden,



und hierdurch erklärt sich die Farbvertiefung. Ein Analogon hat dieser Farbstoff in dem aus Furfurakrolein und Methylanilin entstehenden blauen Farbstoff VI. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 100—8. [18/1.]) PRAGER.

A. W. K. de Jong, *Die Wirkung von Brom auf Cocain*.  $\text{CCl}_4$ -Lsgg., aber auch wss. Lsgg. von Cocain und Brom miteinander vermengt, liefern ein beim Schütteln mit W. kristallisierendes, orangegelbes Öl. Die Kristalle sind l. in Äthylacetat, unl. in W. und Ä., wl. in  $\text{CCl}_4$ , verringern ihr Volumen bei  $75^\circ$ , schm. bei  $85^\circ$ . Analysenbefund: 38,52 C, 4,54 H, 41,50 u. 40,30 Br. Berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$ : 37,39 C, 4,05 H, 43,99 Br. Die Substanz verliert leicht Brom und löst sich beim Erwärmen mit W. unter B. von Cocainbromhydrat.

*Cinnamylcocain* und vielleicht auch die anderen Ecgoninderivate geben dieselbe Rk. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 7. [Okt. 1905.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

Ferd. Vigier, *Über das Cocainformiat*. Dargestellt wird dieses Salz durch Lösen von 1 Mol. Cocain in der äquimolekularen Menge reiner Ameisensäure, Eindunsten der Lsg. bei niedriger Temperatur u. Kristallisierenlassen. Weiße Nadeln von schwach bitterem Geschmack, F. ca.  $42^\circ$ , zers. sich sogleich bei höherer Temperatur, l. in 41 Tln. W. von  $20^\circ$  zu einer neutral reagierenden Fl., leichter l. in w. W., wird durch W. von  $90^\circ$  zers. 100 Tle. 95%ig. A. lösen bei  $20^\circ$  43 Tle. Salz. Das Cocainformiat ist wl. in Ä. und Chlf., unl. in Olivenöl und Vaseline,  $n_D$  in 1%ig. wss. Lsg. = 1,334,  $[\alpha]_D^{20}$  in 1%ig. wss. Lsg. =  $-56^\circ 40'$ . (J. Pharm. Chim. [6] 23. 97—98. 1/2. [10/1.\*]) DÜSTERBEHN.

John J. Abel u. R. de M. Taveau, *Über die Abbauprodukte von Epinephrinhydrat*. Bei der Darst. von Epinephrinhydrat unter Ausschluss der Oxydation des Körpers nach der Angabe von ABDERHALDEN und BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2022; C. 1904. II. 239) wurden Präparate erhalten, die in ihrem Stickstoffgehalt bedeutende Unterschiede zeigten (7,3—8,08%). Wiederholte Kristallisation aus verd. SS. erhöht anscheinend den Stickstoffgehalt. Analyse der aus Lsgg. in verd. KOH mittels  $\text{CO}_2$  gewonnenen Substanz entspricht nach Vff. eher der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  als der allgemein angenommenen  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Durch die Mol.-Gew.-Bestst. von FÜRTH, JOWETT und BERTRAND ist die von Vff. aufgestellte Formel  $2(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$  nicht widerlegt. — Von Zersetzungsprodd. bei Behandlung mit kochendem W. in einem Wasserstoffstrom konnten *Ammoniak* und *Methylamin* nachgewiesen werden. Die bereits früher als Abbauprod. aus Epinephrin und Epinephrinhydrat gewonnene Base  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 368; C. 1904. I. 677) lieferte bei der Dest. mit KOH als Zersetzungsprodd. außer Ammoniak und Methylamin noch *Methylhydrasin*. Als weitere Spaltungsprodd. fanden Vff. bei der Kalischmelze *Skatol* (Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 345; C. 99. II. 882), das auch in größerer Menge erhalten werden kann nach einem im Original näher beschriebenen Verf. In Übereinstimmung mit STOLZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4150; C. 1904. II. 1743) wurde von Vff. *Vanillin* wie auch *Protokatechualdehyd* erhalten. Vorteilhaft zur Gewinnung dieser Körper ist die Anwendung von Natriumhypobromit. 4 g Epinephrinhydrat wurden in 20 ccm einer 20%ig. NaOH-Lsg. gel. und eine frisch bereitete Hypobromitlsg. (9,3 g Br in 40 ccm einer 20%ig. NaOH-Lsg.) unter lebhaftem Schütteln in kleinen Portionen hinzugefügt bei einer  $60^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur. Die Operation ist nach etwa 15 Minuten beendet; die Lsg. wird bei  $0^\circ$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, filtriert u. das angesäuerte Filtrat wiederholt ausgeäthert, der äth. Rückstand mit w. Bzl. extrahiert, woraus sich die Kristalle von Protokatechualdehyd ausscheiden (F. 149—150°); daneben konnte Vanillin am Geruch und an der Rk. gegen Phloroglucin nachgewiesen werden. Nach

Ansicht der Vf. ist im Epinephrinhydrat der Vanillinrest  $C_6H_3(OH)(OCH_3)C$  enthalten, während der zweite Benzolkern in Form des  $C_6H_3(OH)_2C$  anzunehmen ist. Eines der Stickstoffatome muß nach den Beobachtungen der Vf. in dem Komplex  $NH(CH_3)$  angenommen werden, während das zweite des Doppelmoleküls, das sich ebenfalls in der Seitenkette befindet, in der Gruppe :NH anwesend gedacht werden kann. Weiterhin bringen Vf. mehrere Einwände gegen die allgemein angenommene Formel  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$  (cf. Original). Die ähnliche physiologische Wrkg. synthetischer Prodd. kann nicht als beweisend für die Identität der chemischen Struktur angesehen werden.

Zum Schluß berichten Vf. über Verss., eine Anzahl physiologisch wirksame Verbb. zu bilden, die ein oder zwei hydroxylierte Benzolkerne, verbunden mit einem stickstoffhaltigen Komplex, mit zwei N-Atomen enthalten. Wird Methylhydrazin u.  $\beta$ -Jodpropionsäure in Bzl.-Lsg. zusammengebracht, so bildet sich sofort eine weiße, viskose, in Toluol unl., in Bzl. und Ä. wl., in W. u. A. ll. Substanz, die möglicherweise ein *1-Methyl-3-pyrazolidon* ist. Dasselbe Prod. wurde mit  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester erhalten. — Die erhaltenen Hydrazide reagieren mit Leichtigkeit mit Protokatechualdehyd, Vanillin und Chloracetopyrokatechin. Auf dem Wasserbade mit Vanillin erwärmt, liefern sie rote, kristallinische Prodd. — Das Hydrazid der  $\beta$ -Jodpropionsäure, mit Protokatechualdehyd in derselben Weise behandelt, gibt eine nichtkristallinische Substanz, die eine schwache gefätsverengende Wrkg. hat, während die Verb. des Jodpropionsäureesters in gelben Kristallen erhalten wurde. Wie die anderen Verbb. reduziert sie FEHLINGSche u. ammoniakal. Silberlsg. Das Hydrazid der  $\beta$ -Jodpropionsäure und das Chloracetobrenzkatechin reagieren unter ständiger Gasentw. mit schließlicher B. einer braunen, viskosen, nicht kristallisierbaren, sauer reagierenden und noch Jodide enthaltenden Verb. Ihre wss. Lsg. bewirkt eine langdauernde und vollständige Zusammenziehung der Konjunktivalgefäts. Injektion von 0,0027 g in die Jugularvene eines 7,58 kg schweren Hundes verursachte Verminderung des Blutdruckes von 150 auf 130 mm. Die kristallisierte Verb., die bei der vorhergehenden Behandlung des Hydrazids mit 10%  $HNO_3$  bis zur Vertreibung des J erhalten wurde, hat keine gefätsverengende Wrkg. (Journ. of Biol. Chem. 1. 1—32. Okt. [20/8.] 1905. Pharmakol. Lab. d. JOHN HOPKINS Univ.)

RONA.

P. A. Levene, *Spaltungsprodukte der Proteosen*. Vf. unterwarf die *Proto- und Heteroalbumose* aus Wittepepton (dargestellt nach den Angaben von PICK) der Hydrolyse mit konz. HCl u. isolierte die Spaltungsprodd. mittels der Estermethode von E. FISCHER. Es ist von Vorteil, bei der Freiheitssetzung der Ester statt  $K_2CO_3$  und NaOH eine konz. Lsg. von Bariumhydrat und pulverisiertes, trockenes BaO anzuwenden. Hydrolyse von Protoalbumose lieferte Glykokoll, Alanin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin. Der nach der SKRAUPschen Vorschrift nach der Extraktion der Aminosäure zurückgebliebene Rückstand wurde in h. W. aufgenommen, angesäuert u. mit Phosphorwolframsäure fraktioniert gefällt. Isoliert wurden eine noch nicht näher charakterisierbare, amorphe Substanz (Zus. am besten der Formel  $C_{12}H_{22}N_4O_6$  entsprechend) ferner Arginin und Lysin. — Hydrolyse der Heteroalbumose lieferte Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Prolin, Leucin, Asparagin- und Glutaminsäure, Spuren von Phenylalanin, Arginin, Lysin. (Journ. of Biol. Chem. 1. 45—58. Oktober. [13/8.] 1905. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

RONA.

B. H. Aders Plimmer u. W. M. Bayliss, *Die Abspaltung des Phosphors aus dem Kasein unter der Wirkung von Fermenten und von Alkali*. Unter dem Einfluß von *Trypsin* geht der Phosphor des Kaseins in Lsg., u. zwar innerhalb 24 Stdn.

Das „lösliche  $P_2O_5$ “ besteht zum Teil aus anorgan. Phosphorsäure (35%) und zum Teil aus organ. Phosphor (65%). Durch *Pepsin* wird der phosphorhaltige Komplex sehr langsam aus dem Kasein abgespalten. *Papain* nimmt eine Mittelstellung zwischen Trypsin und Pepsin ein. Es wirkt am besten in neutraler oder schwach saurer Rk. Ovovittelin, das Lecithin enthält, wird von Trypsin viel langsamer angegriffen als Kasein. 1% Sodalg. verwandelt allen Phosphor des Kaseins in 24 Stunden in „lösliche  $P_2O_5$ “, und zwar besteht sie ganz aus anorgan. Phosphorsäure. (Journ. of Physiology **33**. 439—61. 5/2. London. Physiol. Lab. Univ. College.)

ABDERHALDEN.

Edward B. Posner und William J. Gies, *Ist Protagon ein Gemisch von Körpern oder eine bestimmte chemische Verbindung?* Die ausführliche Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergibt, daß das Protagon als ein Gemisch von Substanzen betrachtet werden muß. Die Natur seiner Bestandteile ist noch nicht festgestellt; jedenfalls sind darin phosphorfreie Körper mit einem oder mit mehreren phosphorreichen vereinigt. Durch Fraktionierung unter Bedingungen, die keine chemische Zers. veranlassen konnten, wird das Protagon in Prodd. von sehr verschiedenem Phosphor- und Schwefelgehalt gespalten (vergl. Amer. Journ. of Physiology **8**. 183; C. **1903**. I. 1232). Phrenosin, Pseudocerebrin und Cerebrin scheinen identische Prodd. zu sein. Vf. schlagen vor, den Namen Phrenosin beizubehalten (vgl. THIERFELDER, S. 467). Phrenosin ist wahrscheinlich stets vorhanden im Protagon. Die CRAMERSche Methode zur Darst. des Protagons (Journ. of Physiology **31**. 30; C. **1904**. I. 1644) bietet keine Vorteile gegen frühere Darstellungsmethoden. Aus dem frisch niedergeschlagenen „reinen“ Protagon geht in den Ä. eine an Phosphor ärmere Substanz als das ursprüngliche Protagon, während die Ätherextraktion des trockenen „reinen“ Protagons die Zus. desselben nicht beeinflusste. Verss. weisen darauf hin, daß je verdünnter die Lsg. des reinen Protagons in 85%ig. A. ist, desto höher der Phosphorgehalt des durch Gefrieren erhaltenen Prod. ist. Das Paranukleoprotagon ist in seinen chemischen Qualitäten nicht bestimmter als das Protagon selber. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 59—112. Oktbr. [20/8.] 1905. New-York. Lab. of Physiolog. Chem. of Columbia Univ. College of Physicians and Surgeons.)

RONA.

## Physiologische Chemie.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die in den lebenden Pflanzen enthaltenen unlöslichen Alkaliverbindungen: Eichenblätter.* Vf. dehnte seine früheren Unterss. über die unl. Alkaliverbb. in den lebenden Pflanzen und ihren toten Abfällen (S. 142) auf abgefallene Blätter, Holz und Rinde des Eichbaumes aus und zog auch Natrium und Magnesium, neben Kalium und Calcium, in das Bereich der Unters. I. Frische Eichenblätter; Anfangsstadium. Die mit Calciumhydroxyd in der Kälte behandelten Blätter liefern kein Ammoniak. Die destillierte Fl. ist anfangs, d. h. in Ggw. eines großen Überschusses von W., neutral, enthält nicht Furfurol, sondern nur Spuren einer ammoniakalischen Silbernitrat reduzierenden Verb. Die Trockensubstanz enthielt auf 104,8 g 100 g organische und 4,8 g anorganische Substanz. Zus. der organischen Substanz: 51,9% C, 5,7% H, 2,6% N, die der anorgan. (4,8 g +  $CO_2$ ):  $SiO_2$  1,32 g, CaO 1,36 g, MgO 0,4 g,  $K_2O$  0,88 g,  $Na_2O$  0,05—0,1 g. II. Maceration in der Kälte lieferte auf 100 Teile bei 110° getrockneter Blätter 87,5 unl. u. 12,5 l. Teile. Der l. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 46,6% C, 4,85% H, 0,59% N) an anorganischer Substanz 10,8 +  $CO_2$  ( $SiO_2$  0,9 g, CaO 2,3 g, MgO 1,05 g,  $K_2O$  6,0 g,  $Na_2O$  0,17 g); der unl. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 53,4% C, 6,3% H, 3,4% N)

an organischer Substanz 4,3 g + CO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> 1,47 g, CaO 1,4 g, MgO 0,3 g, K<sub>2</sub>O 0,17 g, Na<sub>2</sub>O fast nichts). Bei der Maceration in der Wärme lieferte 100 g bei 110° getrocknetes Material 74,8 unl. u. 25,2 l. Teile. Der l. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 49,2 %, H 5,3 %, N 0,82 %) an anorganischer Substanz 8,6 g + CO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> 1,0 g, CaO 1,15 g, MgO 0,8 g, K<sub>2</sub>O 3,56 g, Na<sub>2</sub>O 0,25 g); der unl. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 53,2 % C, 6,1 % H, 3,3 % N) an anorganischer Substanz 4,3 g + CO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> 1,4 g, CaO 1,55 g, MgO 0,24 g, K<sub>2</sub>O 0,20 g, Na<sub>2</sub>O unmerklich). Diese Ergebnisse, mit der Analyse toter Eichenblätter verglichen (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 433; C. 1905. II. 1282), zeigen, daß die Zus. der gesamten organischen Substanz bei letzteren ungefähr dieselbe war, wie die der unl. Substanz der frischen Blätter bis auf den Verlust nahe der Hälfte des Stickstoffs; an Mineralstoffen, namentlich an Silicium, sind jedoch die toten Blätter reicher. Die Menge des unl. K<sub>2</sub>O ist nahezu dieselbe geblieben. Die toten Blätter lieferten, im Gegensatz zu den frischen, bei der Dest. Furfurol. — Bei den lebenden Blättern von Festuca (S. 142) war die Zus. der l. organischen Substanz fast dieselbe wie die der unl.; nicht so bei den Eichenblättern. Das K<sub>2</sub>O im l. und unl. Teil war nahezu dasselbe wie bei diesen, nur die Siliciummenge ist bedeutend höher.

III. Wurden die frischen Eichenblätter teils in der Kälte, teils in der Wärme mit K-Acetat maceriert, so war die Menge des unl. K<sub>2</sub>O ein wenig erhöht, CaO u. MgO wurden hingegen in einem schwachen Grade l. — Bei der Wrkg. von Na-Acetat in der Wärme ist eine kleine Menge Na<sub>2</sub>O unl. geworden, K<sub>2</sub>O und CaO hingegen ein wenig löslicher. — Bei Einw. von Ca-Acetat in der Wärme ist eine nennenswerte Menge CaO unl. geworden, während K<sub>2</sub>O u. MgO teilweise l. werden. — Bei Einw. von Mg-Acetat in der Wärme steigt die Menge des unl. MgO an, während K<sub>2</sub>O und CaO teilweise l. werden — alle Resultate in Übereinstimmung mit den allgemeinen Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. IV. Wurden die bei 110° getrockneten Blätter zuerst mit reinem W., dann der in W. unl. Teil in der Kälte mit verd. HCl behandelt, so ging alles K<sub>2</sub>O und fast alles MgO in Lsg., ein namhafter Teil des CaO blieb ungel. — Die mit W. gut gewaschene, dann bei 110° getrocknete, ungel. gebliebene Substanz wurde mit einer K-Acetatlg. behandelt u. der l. wie der unl. Teil analysiert, so konnte eine Vermehrung des unl. K<sub>2</sub>O neben einer Zunahme des l. CaO nachgewiesen werden. Die Dest. der Fl. lieferte eine nennenswerte Menge in Freiheit gesetzter Essigsäure. Die Resultate sprechen für die Anwesenheit einer unl. S. in dem mit HCl behandelten Material. Diese Ergebnisse sind von denen bei der Holzkohle gewonnenen verschieden (vgl. S. 476). (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 249—57. [29/1.\*]) RONA.

G. Fendler u. O. Kuhn, *Über das fette Öl der Samen von Manihot Glaziovii*. Die harte, verhältnismäßig sehr dicke (1—2 mm) Samenschale umschließt einen weissen, fest anliegenden Kern. 100 Samen wogen 53 g, davon entfielen auf die Samenschalen 39,5 g = 74,5 %, auf die Kerne 13,5 g = 25,5 %. Die Kerne enthielten 5,18 % W., 35,20 % Ätherextrakt, die Samenschalen 6,66 % W., 1,31 % Ätherextrakt, die ganzen Samen 9,94 % Gesamtfett. Das durch Perkolation der zerstoßenen Samen (samt Schale) mittels Ä. gewonnene *Manihotöl* war grünlich-gelb, erinnerte im Geruch an Olivenöl u. besaß einen etwas bitterlichen, kratzenden Geschmack; klar mischbar mit Ä., Chlf., Bzl., CS<sub>2</sub>, Aceton, Amylalkohol etc., trübt sich mit PAe., nicht mischbar mit absol. A. u. Eg. Das Öl beginnt sich bei +4° zu trüben, ist aber bei -17° noch nicht fest; D<sup>15</sup>. 0,9258, SZ. 2,18, VZ. 188,6, REICHERT-MEISSELSche Zahl 0,7, Jodzahl 137,0, Unverseifbares 0,9 %, Glycerin 10,6 %, Refraktometerzahl bei 40° 62,9. Die Elaidinprobe trat nicht ein. Bei gewöhnlicher Temperatur trocknete das Öl erst im Laufe mehrerer Wochen, bei 55°

in etwa 10 Stunden ein. Die Unters. der Fettsäuren ergab folgende Werte: D<sup>25</sup>. 0,8984, F. 23,5°, E. 20,5°, SZ. 197,6, VZ. 200,1, mittleres Mol.-Gew. 280,7, Acetyl-säurezahl 179,9, Acetylverseifungszahl 200,6, AZ. 20,7, Jodzahl 143,1, Jodzahl der fl. Fettsäuren 163,6, Gehalt an festen Fettsäuren 10,97 %, Gehalt an fl. Fettsäuren 89,03 %, F. der festen Fettsäuren 54°. — Bei einer technischen Verwendung würde das Manihotöl in erster Linie für die Seifenfabrikation in Betracht kommen, doch erscheint es fraglich, ob sich seine Gewinnung lohnen wird. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 426—29. [12/12. 1905.] Pharm. Inst. der Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Stuhlmann, *Über Rinde und Gummi der Gerberakazie (Acacia decurrens)*. 3 Proben der Rinde von *Acacia decurrens* ergaben in % 38,2—41,0 gerbende Stoffe, 6,4—7,8 l. Nichtgerbstoffe, 10,0—10,8 W. und 40,4—44,6 Unl. Eine 4. Probe enthielt in % 27,9 gerbende Stoffe, 12,3 l. Nichtgerbstoffe, 11,4 W. und 48,4 Unl. Nach L. MASCHKE sind die Rinden den Mimosarinden ähnlich und bieten ein gerbstoffreiches, aber trotzdem nicht sehr farbstoffhaltiges Material, das den Import wohl lohnen würde. Neben der Rinde liefert die Gerberakazie noch ein unl. *Gummi arabicum*, das zwar dem ebenfalls unl. Kuteragummi an Wert nachsteht, aber doch Verwendung finden könnte. Wieviel Gummi die Bäume liefern, und ob das Prod. zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschieden alten Bäumen verschieden ausfällt, ist noch unbekannt. Jedenfalls wird der Pflanze von Gerberakazien auch die Gewinnung von Gummi mit in Rechnung ziehen können. In Natal u. Südindien haben sich viele Pflanze auf die Kultur von Gerberakazie bereits geworfen, besonders geeignet dürften nach Vf. auch die Küstengebiete des Viktoriassees, große Teile von Usambara u. Pare etc. sein. (Der Pflanze 1905. 353—56. 16/12. 1905.)

ROTH-Breslau.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Vgl. S. 250.) Euphorbiaceen (Forts.): Vf. ergänzt und berichtigt zunächst seine 1886 und 1887 in der Pharm. Rundschau veröffentlichten Angaben über die Gattung *Manihot*. Die amorphe, enzymartige Substanz der roten *Mandioca* findet sich auch in der weissen *Mantioca*, jedoch nicht, wie l. c. angegeben ist, zu 0,018, sondern zu nur 0,0018 %; das Manihotoxin ist in der Cambaiamilch nicht zu 2 %, sondern nur zu 0,2 % enthalten. Die Trockensubstanz der Gemüsemandioca branca enthält nach BUSSE 0,309 %, das Mehl der roten *Mandioca* 0,322 % N, die Gemüsemandioca Aipi nach ROCHLEDER 0,315 %, die rote *Mandioca Mata fome* 0,337 % N. Die *Mandioca* ist keine Knolle, sondern eine erst durch Kultur sich rübenähnlich verdickende, fleischige Wurzel. Die wilden *Mandioca*-arten des Urwaldes besitzen holzige, faserige Wurzeln. Nach vierjähriger Kultur hatte sich eine ursprünglich holzige Wurzel mit 5,193 % Stärke in eine Rübe mit 13,469 % Stärke verwandelt; der HCN-Gehalt der wilden weissen Art, 0,209 %, ging durch die Kultur bis auf 0,0006 % zurück, Kautschuk und Gerbsäure verschwanden völlig.

*Manihot utilissima* Pohl: Die frischen Blätter enthielten 0,1 % einer amorphen, capsicumähnlich beissend schmeckenden Substanz, 0,116 % einer stark bitter schmeckenden, kristallinen Substanz, einen mit Emulsin einen bittermandelähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff, kein Fett, 0,22 % einer guttaperchaähnlichen Substanz, 1,318 % Harz, 0,44 %  $\alpha$ -0,55 %  $\beta$ -Harzsäure, keine Gerbsäure. Die milchsafthaltigen Stämme u. Zweige enthielten 73,4 % W., 3,45 % Asche, keine guttaperchaähnliche Substanz, 0,235 % Kautschuk, 0,652 % Fett, 0,366 % Harz, 1,03 %  $\beta$ -Harzsäure, 0,053 % kristallinen Bitterstoff, 0,053 % Gerbsäure(?) und einen mit Emulsin einen bittermandelähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff.

*Manihot utilissima* Pohl var. *Cambaia*: Die Samenkerne enthielten 7,0 % W., 13,0 % Asche, 23,14 % fettes Öl, D<sup>25</sup>. 0,9195.

• *Manihot palmata* Müll.-Arg.: Die Blätter enthielten 67,368 % W., 8,158 %

Asche, 0,037 % Kristalle von bittermandelähnlichem Geruch, einen mit Emulsin einen vanilleähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff, 1,2 % Fett, 0,7 %  $\alpha$ -, 2,075 %  $\beta$ -Harzsäure. Die milchsafffreien Stämme u. Zweige enthielten 75,454 % W., 3,182 % Asche, 0,0114 % bittermandelartig riechende Kristalle, 0,41 %  $\beta$ -Harzsäure, keine  $\alpha$ -Harzsäure, keinen mit Emulsin reagierenden Extraktivstoff, keine Gerbsäure, 0,236 % Fett.

Manihot Glasiövii Müll.-Arg.: Die Wurzelverdickungen enthielten 79,577 % W., 3,52 % Asche, 0,648 % Eiweiß, 2,16 % Glucose, 3,123 % Stärke, 3,947 % Extrakt. Die Blätter enthielten 77,55 % W., 6,25 % Asche, 6,68 % (auf Trockensubstanz berechnet) Kautschuk, 0,009 % einer kristallinen Substanz, ferner Bitterstoff, 1,312 % Fett, 2,037 % Harz, 0,203 %  $\alpha$ -, 1,56 %  $\beta$ -Harzsäure. Die Blattstiele enthielten 81,395 % W., 3,488 % Asche, 0,01 % kristallinisches Manizobin, keinen Bitterstoff, 0,55 % Harz, 0,466 %  $\beta$ -Harzsäure, keine  $\alpha$ -Harzsäure, in trockenem Zustande 3 % Kautschuk. Die Samenkerne enthielten 19,064 % W., 29,922 % fettes Öl, D<sup>24</sup>. 0,9945, 3,134 % Harzsäure, 2,21 % Stärke, 3,89 % Eiweiß, 5,514 % Extrakt.

Ricinus communis L. var. brasiliensis Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 4,966 % Öl, D. 0,958, der geschälte Kern 53,793 %, D. 0,963.

Ricinus communis L. var. radius Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 4,869 % Öl, D. 0,930, der Kern 43,29 %, D. 0,962.

Ricinus communis L. var. genuinus Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 2,384 % Öl, D. 0,966, der Kern 45,4 %, D. 0,970.

Ricinus communis L. var. microcarpus Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 2,95 % Öl, D. 0,939, der Kern 56,166 %, D. 0,971. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 22—36. [28/12. 1905.] Rio.)

DÜSTERBEHN.

**O. Treboux**, *Organische Säuren als Kohlenstoffquelle bei Algen*. Vf. hat 40 verschiedene Algen bei gänzlichem Lichtabschluss und unter Ausschluss von Mikroorganismen in einer Nährlsg. kultiviert, die 0,033 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,01 %  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,0025 %  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,0025 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 0,0005 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  enthielt u. der 0,05 oder auch 0,1 % einer der folgenden SS. — Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch-, Butter-, Valerian-, Oxal-, Bernstein-, Äpfel-, Wein-, u. Citronensäure — als K-Salz,  $\text{NH}_4$ -Salz oder zum Teil auch in Form von Aminosäure zugesetzt worden war. Wurde das  $\text{NH}_4$ -Salz oder die Aminosäure verwendet, so blieb in der Nährlsg. das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  weg. Von den 40 Algenarten erwies sich die Hälfte als befähigt, mit organischen SS. ihren Bau- und Betriebsstoffwechsel zu unterhalten. Merkwürdigerweise waren es nicht die durch ihre größere Kohlenstoffkette dem Zucker näher stehenden SS., sondern es war die Essigsäure, die in allen diesen Fällen verwertet wurde. Nur 2 Algen gediehen außerdem mit Milchsäure, je eine mit Citronensäure und Buttersäure. In den Verss. mit den Ammoniumsalzen wuchsen einige Algen kaum schlechter, als mit den K-Salzen +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , andere Arten litten anscheinend unter dem beim Verbrauch der S. in der Lsg. auftretenden  $\text{NH}_3$ -Überschuss. Weit schlechtere Kohlenstoffquellen waren die SS. in der Form von Aminosäuren; auch die Verarbeitung der letzteren erfolgte unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$ .

Aus den Verss. geht hervor, dass auch in ernährungsphysiologischer Hinsicht keine solch scharfe Abgrenzung zwischen Pilz u. grüner Pflanze besteht, wie vielfach noch vorausgesetzt wird. Aus dem Gedeihen der Alge mit organischer S. als alleiniger Kohlenstoffquelle kann wohl ohne weiteres gefolgert werden, dass die S. zum Aufbau aller normalerweise an der Zus. der Zelle teilnehmenden organischen Substanzen dienen kann. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 432—41. 28/12. 1905. Char-  
kowsk. Botau. Inst.)

DÜSTERBEHN.

**Jules Lefèvre**, *Hauptversuch über die Ernährung der grünen Pflanzen durch Amide in Abwesenheit von Kohlensäure*. Neue Verss. mit *Tropaeolum majus*, var. *nanum* bestätigen die früher erhaltenen Resultate (S. 145 u. 252), daß Pflanzen in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> auf amidiertem Nährboden bei Licht ihr Anfangsgewicht (das Gewicht der Samenkörner) vergrößern und wachsen. Werden sie nach einigen Tagen der Dunkelheit ausgesetzt, so halten sie mit Wachstum und Gewichtszunahme inne. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 287—89. [29/1.\*]) RONA.

**F. Schenk**, *Vergleichende Untersuchungen des Blutes im Wochenbett, ein Beitrag zur Theorie der Hämagglutinine*. Isoagglutinine finden sich bei Neugeborenen vor und sind da als angeboren aufzufassen; sie kommen auch bei gesunden Kindern und Erwachsenen vor und müssen auch hier als angeboren betrachtet werden, solange man keine andere Ursache für ihr Auftreten eruieren kann. Bei der B. von Isoagglutininen spielen Resorptionsvorgänge, speziell die Resorption von Gewebeelementen bei der Involution der Uterus im Wochenbett, eine Rolle. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 215—16. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Prag.) PROSKAUER.

**Richard Freund**, *Weitere Beiträge zur Biologie der Schwangerschaft*. Es bilden sich unter dem Einfluß der wachsenden lebenden Eiperipherie normalerweise im Blut der schwangeren Frau, ganz besonders hochgradig aber bei Eklamptischen, durch Antiplacentaserum fällbare spezifische Eiweißkörper, die nachweislich in den Urin übergehen. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 218—20. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Halle a/S.) PROSKAUER.

**O. Lubarsch**, *Über die Bedeutung der pathologischen Glykogenablagerungen*. Die Arbeit enthält ausgedehnte experimentelle und histologische Unterss. über das V. des Glykogens in tierischen und menschlichen Geweben unter normalen und namentlich unter pathologischen Verhältnissen. Zum Nachweis des Glykogens wurde neben den Jodhämatoxylinmethoden des Vfs., wie der modifizierten WEIGERTSchen Färbung namentlich die BESTsche Methode angewandt. — Was den Glykogengehalt embryonaler Organe anlangt, so ergaben die Unterss., daß dieser nach Alter und Spezies der Embryonen verschieden ist. Die meisten Deckepithelien, quergestreiften Muskeln, Knorpel enthalten konstant Glykogen, inkonstant ist der Befund bei vielen Drüseneithelien und der glatten Muskulatur. Konstant glykogenfrei waren hingegen bei allen Säugetierarten, wie in allen Embryonalstadien Blut, Lymphknoten, Milz, Hoden und Ovarien, die meisten Bindegewebsarten, die Nervensubstanz, der Knochen und die Blutgefäßepithelien. Beim Erwachsenen, wie im extrauterinen Körper überhaupt ist der Glykogengehalt vermindert. Als Ablagerungsstätten des Glykogens werden übereinstimmend beim Menschen angegeben: Leber, quergestreifte Muskulatur, Knorpel, geschichtete Plattenepithelien der Haut und Schleimhäute. Strittig ist der Glykogengehalt in Übergangs- und Cylinderepithelien, in der Niere, der Herzmuskulatur und den weißen Blutkörperchen. (Bezüglich der Einzelheiten cf. Original.) Was die pathologischen Verhältnisse anlangt, so tritt im Blut, besonders in den weißen Blutkörperchen schon bei sehr geringen Abweichungen vom n. Leben deutliche Zunahme des Glykogengehaltes auf. Es scheint, als ob die Veränderungen (Kreislaufstörungen) im Knochenmark, die Leukocytose zur Folge haben, auch Glykogenablagerung in den Blutleukocyten bewirken, wenn auch zwischen beiden Vorgängen kein vollkommener Parallelismus besteht. Zwischen Amyloidartung und Glykogenablagerung bestehen keine Beziehungen. Betreffend des V. des Glykogens bei akuten und chronischen Entzündungen fand Vf., in Übereinstimmung mit BEST und GIERKE,

dafs Ablagerungen nicht nur in den Exsudat-, sondern auch in den fixen Zellen, Bindegewebs-, Endo- und Epithelzellen sich finden, und die Menge des Glykogens nicht von der Art, sondern von der Intensität der Entzündung abhängt. Unter 1544 auf Glykogen untersuchten Neoplasmen war der Befund etwa in 29% aller Geschwülste positiv, und zwar ist dieser vor allem bei Geschwülsten mit embryonaler Anlage (Teratomen, Rhabdomyomen) vorhanden. Bei Sarkomen waren 50,7%, bei Carcinomen 43,6% der Fälle positiv. Im allgemeinen ist es nicht möglich, die Glykogenbefunde in den Geschwülsten einheitlich zu erklären. — Bezüglich der Bildungsweise des Glykogens in den Geweben kommt Vf. zu dem Resultat, dafs es sich bei den physiologischen und pathologischen Glykogenbefunden wohl niemals um einfache Ablagerung oder Präzipitation fertigen Glykogens handelt, sondern dafs immer eine durch Zelltätigkeit bedingte Bereitung des Glykogens an Ort und Stelle des Befundes vorliegt. Als Quelle des Glykogens kommen nach Vf. nur die Kohlehydrate und die kohlehydrathaltigen Glykoproteide ernstlich in Betracht. Als notwendige Bedingung für die Glykogenablagerung ist nicht nur die Erhaltung der Lebensfähigkeit der Zellen, sondern in vielen Fällen auch eine besondere, in den einzelnen Zellen verschiedene Art der Lebenstätigkeit anzunehmen, wenn auch die Bedeutung besonderer Kreislaufverhältnisse für die Glykogenbefunde in Betracht zu ziehen ist. (VIRCHOWS Arch. 183. 188—228. 2/2. Zwickau i. S. Pathol.-bakter. Lab. am königl. Krankenstift.) RONA.

A. B. Macallum und M. L. Menten, *Über die Verteilung der Chloride in Nervenzellen und -fasern*. Vf. weisen mit der Ag-Rk. nach (vgl. Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 217; C. 1905. II. 360), dafs der Achsencylinder der Nervenfasern gleichmäfsig verteilt Chlor oder Chloride enthält. Die Konzentration derselben ist höher als in der die Faser umgebenden Lymphe (0,62%). Das Protoplasma der Nervenzellen ist weniger reich an Chloriden wie der Achsencylinder, die Markscheide ist in den meisten Fällen frei davon, ebenso der Nervenkerne, wie übrigens alle Zellkerne. Die eigenartigen Streifen (FROMMANNsche Linien) bei der Behandlung mit Silbernitrat sind auf ähnliche physikalische Vorgänge zurückzuführen, wie sie LIESEGANG zum ersten Male an Gallerten beobachtet hat (Phot. Arch. 38. 129; C. 97. II. 884). Bezüglich der Verwertung der Befunde auf die Erklärung der Nervenregung sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 165—93. 14/12. [24/7.\*] 1905. Toronto. Univ.) RONA.

Vittorio Peglion, *Über einen Fall von Hemiparasitismus des Rhacodium cellare Pers.* Beschreibung eines Parasiten der Kastanienfrucht, einer speziellen Form des Rhacodium cellare. Der wss. Auszug der mit Sand zerriebenen Kultur färbt Guajakinktur blau. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 740—43. [17/12. 1905.\*].) RONA.

E. Seligmann, *Über die Reduktasen der Kuhmilch*. Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben zunächst, dafs die Superoxydase und Reduktase der Kuhmilch nicht identisch sind, ferner, dafs ein prinzipieller Unterschied zwischen der Reduktion von SCHARDINGERS Methylenblau-Formaldehydreagens und der von schwach alkoh. Methylenblauslg. durch die Milch nicht besteht (vgl. SCHARDINGER, Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 5. 1113; C. 1903. I. 96; SMIDT, Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; SELIGMANN, Z. f. Hyg. 50. 97; C. 1905. II. 58). Superoxydase und Reduktase müssen nach den vorliegenden Verss. zu den geformten Fermenten gehören; sie sind Äußerungen bacillärer Lebenstätigkeit. Zu den katalytischen Bakterien gehören die vom Vf. (l. c.) als Kokken beschriebenen Mikroorganismen. Es konnten nunmehr aus der Milch Stäbchen isoliert werden, die Milchzucker nur



wenig angriffen, aber reduzierende Eigenschaften entfalteteten. Außer den Bakterien der Milch können reduzierend wirken Abbauprod. des Kaseins, wie sie durch bakterielle Prozesse bei der beschriebenen Versuchsanordnung entstehen. Da diese Körper allem Anschein nach analog Fermenten wirken, genügen möglicherweise schon sehr geringe Mengen zur Erzeugung reduzierender Wrkgg. Es ist denkbar, daß solche reduzierende Substanzen schon in den Milchgängen des Muttertieres entstehen, gleichgültig, ob auf bakterieller oder auf rein autolytischer Basis, u. so zur Annahme des Vorhandenseins präformierter Enzyme geführt haben.

Beobachtungen, die ferner noch gemacht sind, lassen mithin den Schlufs berechtigt erscheinen, daß Oxydase Enzymcharakter haben, Superoxydase u. Reduktase aber vornehmlich Prodd. bakteriellen Ursprungs sind. (Z. f. Hyg. 52. 161—78. Berlin. Chem. Abtlg. d. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

J. Molyneux Hamill, *Die Identität des Trypsinogens einerseits und der Entero-kinase andererseits bei den Wirbeltieren*. Vf. weist nach, daß die verschiedenen Wirbeltiere nicht spezifische Trypsinogene und Entero-kinasen haben, sondern daß diese Körper in dieser ganzen Tierklasse einheitlich sind. (Journ. of Physiology 33. 476—78. 5/2. London. Physiol. Lab. Univ. College.) ABDERHALDEN.

Hermann Pfeiffer, *Experimentelle Beiträge zur Ätiologie des primären Verbrennungstodes*. Aus dem Vortrage sind die Verss. hervorzuheben, welche über die Giftigkeit des Harns und des Serums Verbrannter angestellt wurden. Die Giftigkeit verbrannter Kaninchen steigt innerhalb der ersten Stunden nach der Verbrennung rasch an und sinkt dann bis zum Tode konstant ab. Weder die Giftigkeit des Serums, noch die des Harns ist in irgend einer Weise abhängig von dem Gehalt an Blutfarbstoff. — Das an Harn u. Serum zu beobachtende, von chemischen Reagenzien möglichst unbeeinflusste Gift äußert vornehmlich seine Wirkung bei Mäusen in charakteristischer Weise auf das Centralnervensystem. Das Gift ist in was. Lsg., selbst im Dunkeln, zersetzlich; saure und alkal. Rk. zerstört es völlig. Die nekrotische wirkende Komponente des Giftes ist viel unbeständiger als seine neurotoxische. Im Vakuum über  $H_2SO_4$  aufbewahrt, zeigt das Toxin größere Beständigkeit; es passiert quantitativ bakteriendichte Filter, besitzt keine hämolytische und agglutinierende Komponente und zeigt im allgemeinen Analogie mit den Schlangengiften; andererseits war auch eine Ähnlichkeit seiner Wrkg. mit jener der Nukleoproteide u. Nukleohistone vorhanden. Aus den Organen der Versuchstiere liefs sich durch Extraktion mit A., Dest. des Auszuges im Vakuum ein Körper gewinnen, welcher in seiner komplexen, biologischen Wrkg. dem im Harn u. Serum beobachteten analog war. Kontrollverss. mit Normaltieren ergaben eine geringe Ausbeute an Prodd., die mit den aus den Organen verbrannter fast übereinstimmende Eigenschaften besaßen, so daß also das bei der Verbrennung in weitaus erhöhtem Maße sich bildende Gift schon normalerweise als Abbauprod. des Eiweißmoleküls spurenweise im Organismus zu zirkulieren und durch die Nieren ausgeschieden zu werden scheint.

Die Entstehung dieses Giftes erklärt Vf. dadurch, daß zunächst durch die Hitzeeinw. das Eiweißmolekül nur so weit verändert werde, daß unter Aufnahme einer ungiftigen Substanz aus dieser erst durch Abbau das Gift sich abspalte. Dieses ist also das Prod. sowohl der Hitzeeinw., als auch der ganz spezifischen Tätigkeit des Organismus.

In der Diskussion bemerkt UHLENHUTH, daß er an n. Seris nekrotisierende Eigenschaften beobachtet habe, was Vf. nicht als zutreffend bezeichnet. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 529—33. 23/11. 1905. [18—24/9.\* 1904. Breslau.] Graz.) PROSKAUER.

**J. Molyneux Hamill**, *Der Mechanismus des Schutzes der Eingeweidewürmer und ihr Verhalten zu den Beziehungen zwischen Enterokinase und Trypsin*. Die Eingeweidewürmer besitzen eine Substanz in ihren Geweben, die sie vor den Angriffen des Trypsins schützt. Dieser Stoff wirkt antitryptisch und nicht auf die Enterokinase. Er ist in verd. A. l., fällt jedoch, wenn dessen Konzentration auf 85% ansteigt. Die Fällung löst sich leicht im W. und hemmt die Trypsinwrkg. Der Antikörper diffundiert leicht durch kolloide Membrane und ist in neutraler oder saurer Lsg. gegen Kochen beständig. Bei alkal. Rk. wird er durch Kochen zerstört. (Journ. of Physiology 33. 479—91. 5/2. London. Physiol. Lab. of Univ. College.) ABDERHALDEN.

**Hermann Fühner**, *Notizen zur Biologie von Convoluta roscoffensis Graff*. Convoluta roscoffensis, ein an der französischen und englischen Küste des Kanals La Manche vorkommender Strudelwurm, zeichnet sich durch ihre bedeutende Resistenz gegenüber Schwankungen des osmotischen Druckes aus. Mischungen von gleichen Teilen Seewasser und Regenwasser, wie solche von 40 zu 60 Teilen, vertragen die Tiere ohne weiteres. Mischungen mit 20—25 Teilen Seewasser auf 100 Teile (entsprechend 0,72—0,9% Salz) sind die äußersten Verdünnungen, die die Tiere noch einige Stunden ertragen. Ebenso resistent sind sie gegen Steigerung des osmotischen Druckes. (Biologisches Centralblatt 26. 24—26. 1/1. Wien. Pharmakolog. Inst. Sep. v. Vf.) RONA.

**B. Heile**, *Über intravitale Beeinflussung autolytischer Vorgänge im Körper*. Die physiologische Heilwrkg. des Körpers kann durch seine autolytische verdauende Fermentwrkg. unterstützt werden bei der Behandlung tuberkulöser Abszesse durch Jodoformglycerineinspritzung, bei der Rückbildung von Neubildungen etc. durch Röntgenbestrahlung. Man bringt dadurch nicht nur lokal die Enzyme der Zellen, der Neubildung etc. zur Wrkg., es läßt sich auch durch lokale Leukocytose eine Anhäufung der intrazellulären Enzyme bewirken. Nach der Injektion von CHJ, erhält der tuberkulöse Eiter verdauende Eigenschaften, und die Gröfse seiner Purinbasen wird um das 3 fache vermehrt. Nach der Röntgenbestrahlung tritt Vermehrung der Harnsäure u. Purinbasen im Urin auf. Die Gröfse der Purinausscheidung wechselt, sie ist am größten nach Bestrahlung lymphoider Organe (Leukämie, maligne Lymphome etc.), weniger stark bei Bestrahlung innerer Organe, so daß man aus der Gröfse der Purinbasen Anhaltspunkte für die Intensität der Einw. der Röntgenstrahlen auf die Gewebe bekommt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 158—59. 23/11. 1905. [18—24/9.\* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSK.

**G. Wetzel**, *Der Wassergehalt des Ovarialeies auf verschiedenen Entwicklungsstufen*. Vf. machte seine Studien in Gemeinschaft mit Sommer an der Ringelntatter, um hieraus das embryonale Wachstum festzustellen. Dafür gibt die Beat. des Wassergehaltes des Ovarialeies in den verschiedenen Entwicklungsstadien brauchbare Anhaltspunkte. Der Gehalt des ganzen Follikels an W. erhebt sich von 81 auf 90%, und sinkt dann bis zu 48%. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 467—69. 23/11. 1905. [18—24/9.\* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSKAUER.

**G. Van Rynberk**, *Untersuchungen über die Atmung der Fische* (cf. S. 254). Unterss. über den Mechanismus und die Reflexe bei der Atmung der Fische. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 708—18. 17/12.\* 1905. Rom. Physiol. Lab. Neapel. Zoolog. Stat.) RONA.

**E. P. Cathcart** und **J. B. Leathes**, *Die Absorption der Proteine durch den Darmkanal*. Vf. weisen darauf hin, daß das bekannte Experiment SALVIOLIS, welches beweisen sollte, daß Peptone in der Darmwand in Albumin oder Globulin

übergehen, nicht beweisend ist, weil unter den von ihm verwandten Bedingungen überhaupt keine Absorption stattfindet. Wenn die Spaltprodd. des Eiweißes vom Darm aufgenommen wurden, findet man im Blut beständig ein Ansteigen von N-haltigen Substanzen, die durch Gerbsäure nicht gefällt werden. Das gleiche Verhalten zeigt die Leber. (Journ. of Physiology 33. 462—75. 5/2. Lister Inst. of Prevent. Medicine.)  
ABDERHALDEN.

G. Marcuse, *Verhalten der Erdalkalien bei Stoffwechselversuchen mit Kasein und Edestin*. Nach den Verss. schafft Fütterung mit phosphorhaltigen Eiweißkörpern bessere Bedingungen für den Stoffwechsel, als Fütterung mit phosphorfreen Eiweißkörpern. Die Ausscheidung der MgO geht der N-Ausscheidung parallel, während diejenige des CaO davon unabhängig zu sein scheint. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 492—93. 23/11. 1905. [18—24/9.\* 1904. Breslau.] Breslau.)  
PROSKAUER.

M. Rosenfeld, *Über Stoffwechselversuche bei abstinerenden Geisteskranken*. Vf. wählte zu seinen Verss. akute schwere Fälle von Katatonie, die in bezug auf die Nahrungsaufnahme ausgesprochene Störungen zeigten. Die Resorption der Eiweißkörper war nicht gestört, diejenige des Fettes nur in einem Falle ungestört. Ein toxischer Eiweißzerfall hatte sich weder während der Karenzzeit, noch in der Fütterungsperiode gezeigt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 294—97. 23/11. 1905. [18—24/9.\* 1904. Breslau.] Straßburg.)  
PROSKAUER.

Maurice Nicloux, *Über Chloroformanästhesie*. Die Menge des Chloroforms vor, während und nach der ausgesprochenen Anästhesie und die Menge im Blut im Moment des Todes. Bestst. des Chlf. vor und während der Anästhesie, die bis zum Tode des Tieres nach der vom Vf. kürzlich angegebenen Methode (S. 597) fortgeführt wurden, ergaben, daß die zur Narkose nötige Menge des Chlf. mit den Tieren wechselt; sie ist nahe 50 mg in 100 ccm Blut, in einigen Verss. ein wenig höher, in einigen aber auch niedriger. Die tödliche Dosis scheint ähnlichen Variationen zu unterliegen. Die Grenze zwischen der anästhesierenden und der tödlichen Dosis ist relativ sehr eng. — Verss. über die Menge des Chlf. in dem Blut nach der Anästhesie während der Periode der Rückkehr zur Norm zeigen, daß das Chlf. anfangs sehr schnell ausgeschieden wird: nach 5 Minuten sinkt der Gehalt an Chlf. ungefähr auf die Hälfte. Dann verschwindet es langsamer: nach 3 Stunden ist seine Menge in 100 ccm Blut ungefähr 7 mg; nach 7 Stunden ist das Chlf. wenn auch nicht ganz, doch wenigstens fast ganz verschwunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 303—5. [29/1.\*])  
RONA.

L. Popielski, *Über die physiologische Wirkung und chemische Natur des Sekretins*. Vf. hat früher darauf hingewiesen, daß die Einführung von 20—30 ccm 0,4—0,5%iger Salzsäure in das Duodenum u. in den größeren Teil des Dünndarms eine gleichmäßige Absonderung von Pankreassaft hervorruft, die etwa 20—30 Min. anhält. Er erklärte diesen Vorgang durch die Annahme einer Auslösung eines Reflexes. Durch die Entstehung des Sekretins schien diese Auffassung überflüssig. Vf. weist nun darauf hin, daß die nach einmaliger Einführung von Salzsäure in das Duodenum erzeugte Sekretinon der Pankreasdrüse sich ganz wesentlich von der durch das in die Blutbahn eingebrachte Extrakt der Schleimhaut des Duodenums hervorgerufenen unterscheidet. Erstere dauert 20—30 Min., letztere nur 4—6—12 Min. Bei ersterer Art der Anregung der Pankreassekretion findet keine Änderung des Blutdruckes statt. Bei letzterer Art sinkt der Blutdruck, u. auch die Speicheldrüsen treten in Aktion. Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die Salzsäure ausschließlich auf das Duodenum u. den Dünndarm einwirkt, während auch Extrakte aus dem Magen und dem Dickdarm wirksam sind. — In zweiter Linie beschäftigt

sich Vf. mit der Frage nach der Natur des im Extrakt der genannten Schleimhäute enthaltenen Prod., das heisst des Sekretins. Es liefsen sich die Eiweiskörper durch Neutralisieren der sauren Lsg. oder durch Kochen entfernen, ohne dafs das Extrakt seine Wirksamkeit einbüfste. Vf. kommt zum Schlusse, dafs *Peptone* als wirksames Prinzip zu betrachten sind. Es gelang ihm, mit WITTEs Pepton genau dieselben Erscheinungen hervorzurufen. (Die Albumosen waren unwirksam.) (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 801—5. 27/1. Lemberg. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

Reid Hunt, *Der Einfluss der Thyroidfütterung auf die Vergiftung mit Acetonitril*. Wie die Verss. an weissen Mäusen zeigen, wirkt Fütterung mit getrockneter Schilddrüsensubstanz von Schafen (etwa 7 % der Nahrung betragend) antagonistisch auf die Vergiftung mit *Acetonitril*, so dafs die Tiere etwas über die vierfache Menge dieses Giftes als sonst vertragen. Die schützende Wrkg. hält wenigstens 2 Wochen an, und sie tritt bereits in 2—3 Tagen nach Beginn der Fütterung in Erscheinung. Für Nitroprussidnatrium und Blausäure ist bei Thyroidfütterung eher eine erhöhte Empfänglichkeit zu konstatieren. Thyreoidektin, Pepton u. trocknes Blut erhöhen hingegen die Empfänglichkeit für *Acetonitril*. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 33—44. Okt. [1/9.] 1905. Washington. Hygien. Lab. des U. S. Public Health and Marine-Hospital Service.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Karl Schmitz, *Untersuchungen über das nach der Lustigschen Methode bereitete Cholera-vaccin*. LUSTIG u. GALEOTTI stellten aus den Bakterienleibern ein Nukleoproteid her, mit dem sie Immunisierungsverss. ausführten. Vf. verfuhr zur Darst. dieser *Nukleoproteide aus Cholera-vibrionen* derart, dafs er Agarkulturen derselben in 1 % ig. steriler Kalilauge aufquellen liefs und die fadenziehende, gelblichweisse M. mit Essigsäure (1 %) allmählich ausfällte. Der Nd. wird nach dem Auswaschen im Vakuum getrocknet.

Mit diesem Nd. wurden nun die Verss. angestellt; dieselben ergaben folgendes: Das *Cholera-nukleoproteid* wirkte in grossen Dosen auf den tierischen Organismus stark toxisch, in kleineren Dosen mitunter giftig. Es bestand dabei kein Unterschied zwischen dem aus einer virulenten oder avirulenten Kultur entstammenden Nukleoproteid, das, unter bestimmten Bedingungen injiziert, einen hohen Immunitätsgrad erzeugte. Im Serum des mit dem Vaccin immunisierten Tieres treten spezifische Agglutinine auf, ebenso sind mittels des BORDETSchen Vers. in dem Nukleoproteidserum spezifische Immunkörper nachweisbar. (Z. f. Hyg. 52. 1—30. Bern. Inst. z. Erforsch. d. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Rudolf D'heil, *Beitrag zur Frage des Bakteriengehalts der Milch und des Euters*. Zur Klärung der Frage der Herkunft der Bakterien, die in der Milch gefunden werden, wurden vom Vf. über die Bakterien der Euteroberfläche und der Milch vergleichende Unterss. angestellt. Fernere Unterss., die dem gleichen Zweck dienten, betrafen die Ermittlung des Keimgehalts der verschiedenen Milchportionen und des Eutergewebes, den Einfluss der Art des Melkens u. des Seihens auf den Bakteriengehalt der Milch. Vf. erörtert schliesslich die Aussichten zur Gewinnung einer bakterienfreien Milch und kommt zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Bei Kühen, die regelmässig gemolken und reinlich gehalten werden, bildet sich an der Zitzenmündung gewöhnlich kein Pfropf. Werden Kühe nicht gemolken, dann entsteht gewöhnlich ein solcher. Die B. des Pfropfes nimmt einige Tage in Anspruch, und sein Bakteriengehalt steigt mit seinem Alter. — 2. Im Zitzenkanal (nicht im Strichkanal) eines milchhaltigen Euters befindet sich eine Milchsäule. — 3. Strich-

kanal und Zisterne sind regelmässig von Bakterien bewohnt. — 4. Die Bakterien, die sich innerhalb des Euters in der Milch vorfinden, sind durch die Zitzenöffnung hineingelangt. — 5. Das Drüsengewebe des Euters enthält Bakterien, aber nur in geringer Zahl. — 6. Dasselbe besitzt eine stark bakterientötende Kraft. — 7. Der erste Milchstrahl ist fast immer der bakterienreichste. — 8. Der höhere Keimgehalt der Melkmaschinenmilch ist durch die Schwierigkeit, die das Reinigen solcher Maschinen bietet, bedingt. — 10. Das Seihen der Milch ist für deren Bakteriengehalt belanglos. Dasselbe empfiehlt sich lediglich zur Säuberung der Milch von Schmutz. (Arb. a. d. Hyg. Inst. d. kgl. Tierärztl. Hochsch. Berlin. Nr. 7. Giesßen. 1906. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Hasenbäumer, *Schädlichkeit von Cyanverbindungen für die Fischzucht*. Neuerdings wird ein Teil der bei der Entzuckerung der Melasse verbleibenden Schlempe auf Cyankalium u. Ammoniumsulfat verarbeitet. Die hierbei entstehenden Waschwässer enthalten geringe Mengen von Cyan- und Ferrocyanverbb. Zur Beurteilung ihrer Schädlichkeit für Fischwässer wurden vom Vf. Verss. mit Schleien, Goldfischen und Karpfen angestellt mit folgendem Ergebnis: KCN ist äußerst giftig für Fische. 0,0018 g in 1 l wirken schon nach kurzer Zeit tödlich. Bei Ferrocyankalium beginnt die schädliche Wrkg. mit einem Gehalte von 1,5—3,0 g in 1 l, bei Ferricyanalkalium bei einem Gehalte von etwa 1,7 g in 1 l. Rhodankalium u. Rhodanammonium wirken schädlich bei einer Konzentration von etwa 1,5 g in 1 l. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 97—101. 15/1. Münster i. W. Landw. Versuchsstat.)

WOY.

A. Olig u. J. Tillmans, *Beiträge zur Kenntnis holländischer Butter*. Um die Reinheit aus Holland importierter Butter beurteilen zu können, haben Vf. eine große Zahl Proben holländischer Milch selbst verbuttert und auf Refraktion, RMZ. und VZ. untersucht. Sie ergänzen nunmehr ihre Mitteilung (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 8. 728; C. 1905. I. 396) durch Bekanntgabe dieser Zahlen. An eine raffinierte Fälschung der Butter in Holland mit tierischen Fetten ist nicht zu zweifeln. Vf. sprechen sich dafür aus, daß sämtliche Butter, wie die übrigen Fette, unter die Bestat. des Fleischbeschgesetzes gestellt würde und nur über bestimmte Einfuhrstellen, an denen Untersuchungsämter bestehen, eingeführt werden dürfte. Auf Grund der an der Einfuhrstelle vorgenommenen Vorprüfung würde dann die mit holländischem Staatsstempel versehene Butter ohne chemische Unters. zur Einfuhr gelangen, während die nicht mit Staatsstempel versehene Butter der chemischen Unters. unterworfen würde u. bei einer RMZ. von unter 28 als verdächtig zurückgewiesen werden müßte, wenn nicht ihre Unverfälschtheit nachgewiesen werden könnte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 81—93. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischschau.)

WOY.

A. D. Emmett und H. S. Grindley, *Die Chemie des Fleisches. 3. Mitteilung. Eine Studie über den Phosphorgehalt des Fleisches*. Vf. berichten zunächst über vergleichende Unterss. zur *Trennung und Best. der anorganischen und organischen Formen des Phosphors*, wonach die HART-ANDREWSSche Methode (Amer. Chem. J. 30. 470; C. 1904. I. 395) bei wss. Extrakten des Fleisches nach Entfernung des koagulierbaren Eiweißes befriedigende Resultate gibt. Den eigentlichen Gegenstand der Abhandlung bildet eine eingehende Studie über *Art u. Mengen der im Fleische vorkommenden Phosphorverbb.* Danach ist der Phosphorgehalt von Rind- u. Kalbfleisch verschieden. — Vom Gesamt-P des Rindfleisches sind 75%, von dem des

Kalbflisches 64% in k. W. l. — Beim Rindfleisch ist  $\frac{1}{4}$  u. beim Kalbfleisch  $\frac{1}{6}$  l. organ. Phosphor. — Der l. organ. P beträgt beim Rindfleisch  $\frac{1}{3}$ , beim Kalbfleisch  $\frac{1}{4}$  des gesamten l. Phosphor. — Das Verhältnis des l. organ. zum l. anorgan. P ist beim Rindfleisch 3 : 5, beim Kalbfleisch 3 : 9. — Der P bildet 23,4% der Asche des Rindflisches u. 20,2% der Asche des Kalbfleisches. 17,8, bezw. 12,8% der Asche sind l. P. — Der Fettgehalt verschiedener Kalbfleischstücke hat geringen Einfluss auf den Gesamt-P. Die dem Knochengerüst zunächst liegenden Teile des Kalbfleisches scheinen mehr unl. Teile zu enthalten, als andere Teile. — Die verschiedene Zubereitung von Fleisch ergibt Prodd., deren P-Gehalt deutlich differiert. — Der wasserl. organ. P von wss. Fleischextrakten steht mit dem koagulierten Eiweiß, den Albumosen, oder den Peptonen nicht in Verb. — Die l. organ. P-Verbb. des Fleisches sind, auch bei Ggw. von viel überschüssiger  $\text{HNO}_3$ , sehr beständig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 25—63. Jan. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) ALEX.

A. Beythien, *Über Citronensaft*. In der mit BOHRISCH veröffentlichten Arbeit (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 9. 455; C. 1905. I. 1671) wurde die Höhe des N-Gehalts als besonderes Merkzeichen eines natürlichen Citronensaftes erachtet. In einem Falle war nun ein Prod., das vom Fabrikanten hartnäckig als ein Naturprod. bezeichnet wurde, fast N-frei, u. es erschien undenkbar, dass hier ein natürlicher Citronensaft vorliegen sollte. Da das betreffende Prod. jedoch nach Angabe des Fabrikanten mit Tierkohle behandelt worden war, so wurde die Einw. der Tierkohle auf den N-Gehalt des Citronensaftes besonders geprüft. Eine Behandlung mit Tierkohle verringert zwar den N-Gehalt des Citronensaftes wesentlich, aber selbst 4stündiges Kochen mit großer Menge Tierkohle reichten nicht aus, um Prodd. mit weniger als 30 mg N in 100 ccm Saft zu erzielen. Dampft man Citronensaft im Vakuum bis zur Sirupsdicke ein, fällt mit A., filtriert vom Nd. ab, verjagt den A., löst mit W. zum alten Vol. und klärt dann mit Tierkohle, ein Verf., das der obige Fabrikant eingeschlagen haben wollte, so scheiden sich N zu 29—39%, die Mineralstoffe zu 77%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu 68—78%, die Alkalität zu 79—84% aus.

Ein neues Handelsprod., das unter dem Namen *Citrovin* oder *Citrovinessig* als Ersatz für Citronensäure und Essig zur Bereitung von Speisen u. Getränken empfohlen wird und auf der Etikette als ein Gemisch von Essigsäure u. Citronensäure hinreichend deutlich gekennzeichnet wird, hatte D. 1,0291 und enthielt in 100 ccm Extrakt direkt 3,60 g, Mineralstoffe 0,045 g, Essigsäure 9,87 g, Citronensäure 3,20 g. Weinsäure, Salicylsäure und Zucker fehlen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 11. 101 bis 105. 15/1. Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

## Medizinische Chemie.

Martin Kochmann, *Theorie der Narkose*. Zusammenfassende Darst. der Theorien der Narkose mit hauptsächlichlicher Berücksichtigung der von H. MEYER u. OVERTON aufgestellten Theorie. (Biochem. Centr.-Bl. 4. 689—98. 12/2. Gand. Belgien.) RONA.

Alfred Fuchs, *Untersuchungen des Liquor cerebrospinalis, mit spezieller Berücksichtigung der Chemie desselben*. Bei allen Formen der Meningitis fand sich eine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung in der Cerebrospinalflüssigkeit ( $\Delta = -0,46$  bis  $-0,48^\circ$ ), die spezifische Leitfähigkeit wurde geringer. Bei Meningitis findet eine Verschiebung im Gehalte der organischen und anorganischen Substanzen statt. Bei progressiver Paralyse ist dieses Verhalten ein entgegengesetztes. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 292. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.\* 1904. Breslau.] Wien.) PROSKAUER.

H. Rosin, *Über Fruchtzuckerdiabetes und über die Beziehungen des Fruchtzuckers zum Traubenzucker und anderen Kohlehydraten*. Vf. fand Fruchtzucker im Harn (ca. 25 g pro Tag Ausscheidungsmenge) u. im Blute eines Patienten. Durch Fruchtzuckereingabe war ein alimentärer Einfluss auf die Zuckerausscheidung nicht wahrzunehmen. Gleichzeitig wies Vf. nach, dass auch in Fällen von hochgradigem gewöhnlichem Diabetes neben Traubenzucker zugleich Fruchtzucker, wenn auch in bedeutend kleineren Mengen, im Harn mit ausgeschieden wird. Zum Nachweis der Lävulosurie ist unbedingt die Polarisation mit hinzuzuziehen. Findet sich ein Harn linksdrehend, so muss festgestellt werden, dass dies nicht durch gepaarte Glykuronsäuren hervorgerufen wird. Man führt dann die SELIWANOFFSche Rk. in der Weise aus, dass man gleiche Teile Harn, HCl u. einige Körnchen Resorcin erhitzt; schon bei etwa 90° tritt die charakteristische feuerrote Farbe ein. Beim Erkalten entsteht ein braunroter Nd.; beim Ausschütteln mit Amylalkohol geht in diesen nach dem Sättigen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein fluoreszierender rosaroter Farbstoff über. Die amyalkoh. Lsg. zeigt einen Doppelstreifen im Blaugrün u. Grün. Nach der Vergärung des Harns darf weder Linksdrehung, noch Reduktion, noch die SELIWANOFFSche Rk. mehr auftreten.

Die Ggw. des Fruchtzuckers im Organismus erklärt Vf. durch Umwandlung von Glykogen und von Traubenzucker infolge hydrolytischer Spaltungen. Das aus der Leber einer mit Fruchtzucker gefütterten Katze gewonnene Glykogen ging unter Einw. von Diastase zunächst in Traubenzucker über; nach mehreren Stunden fanden sich aber bereits große Mengen von Fruchtzucker vor. Die Entstehung der Lävulosedabetes aus der Traubenzuckerdiabetes könnte möglicherweise als eine individuelle Steigerung der hydrolytischen Prozesse, vielleicht besonders in der Leber, durch noch unbekannte Faktoren angesehen werden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 39—41. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Berlin.)

PROSKAUER.

Frank P. Underhill, *Einige Beiträge zum experimentellen Diabetes*. Bei lokaler Applikation von Piperidin, Nikotin etc. auf das Pankreas bei Hunden tritt regelmäßig Hyperglykämie auf. Da derselbe Erfolg auch bei der Applikation auf die Milz, bei intraperitonealer Injektion oder bei direkter Einführung ins Blut eintritt, erfolgt die Wrkg. dieser Substanzen wohl nicht direkt, sondern durch Vermittlung der Zirkulation. Die Hyperglykämie und Glucosurie, die durch Piperidin, Coniin, Nikotin, Curare, Ä., Chlf., Morphin, Kohlenoxyd, Pyrogallol etc. hervorgerufen wird, ist nach Vf. nicht etwa auf eine spezifische Aktion auf das Pankreas zurückzuführen, sondern darauf, dass diese Körper durch Reizung des Atemcentrums Dyspnoe erzeugen, die an und für sich Hyperglykämie und konsekutive Glucosurie zur Folge hat. Diese Überlegungen erklären jedoch den Adrenalindiabetes nicht. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 113—30. Okt. [10/8.] 1905. YALE-UNIV. The Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.)

RONA.

Eduard Pfüger, *Über die durch chirurgische Operationen angeblich bedingten Glucosurien*. (Als Nachtrag zu meiner zweiten Antwort an O. Minkowski.) (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 331; C. 1905. II. 1280; PFLÜGERS Arch. 110. 1; C. 1905. II. 1551 u. S. 583). Kritisch-polemische Betrachtungen über die Behauptung von MINKOWSKI, dass alle möglichen chirurgischen Operationen Glucosurie zu erzeugen vermögen. (PFLÜGERS Arch. 111. 144—51. 25/1. Bonn. Physiol. Lab.)

RONA.

Friedr. Necker, nach gemeinsamen Unterss. mit L. Scheuer, *Über einige konstante Befunde im Harn bei Pneumonien*. Bei der typischen krupösen Pneumonie fanden sich während regelmäßiger Albuminurie im Harn Pepton, eine ge-

rinnungsalterierende, mit NaCl fällbare Protalbumose und ein mit Essigsäure fällbares Nukleoprotein; dabei bestand Verminderung der Chlorauscheidung. Intensive Kalkfällungen bei Pneumonie machten wiederholt auf tuberkulöse Affektionen der Lunge aufmerksam. Bei kritischem Fieberabfall und n. Resolution schwand in der Regel kurze Zeit nach Entfieberung zunächst das Nukleoprotein aus dem Harn, ihm folgte am 3. oder 4. Tage die mit NaCl fällbare Protalbumose. Am längsten war das Pepton (5. oder 6. Tag nach der Krise) nachweisbar. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 42. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Wien. Pathol.-chem. Lab. k. k. Krankenanst. Rudolfstift.) PROSKAUER.

**Kumoji Sasaki**, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Ascitesflüssigkeit bei experimentell erzeugter Niereninsuffizienz*. In Übereinstimmung mit den Angaben von P. F. RICHTER (Berl. klin. Wchschr. 1905) konnte Vf. bei Kaninchen durch subkutane Urannitratinjektionen neben einer akuten, tödlich verlaufenden Nephritis experimentell Ascites und Pleuraergüsse hervorrufen. Die vergleichende Best. der elektrischen Leitfähigkeit des Bluteserums u. der Ascitesflüssigkeit zeigte, daß letztere dieselbe Leitfähigkeit wie das Bluteserum aufweisen kann, neben gelegentlichen geringen Abweichungen davon. Keineswegs kann die Ergußflüssigkeit als Elektrolytendepot in dem Sinne angesprochen werden, daß sie reicher an Elektrolyten als das Blut sein müsse. Weitere Verss. ergaben, daß bei der experimentell erzeugten Niereninsuffizienz eine irgendwie erheblichere Vermehrung der Elektrolyten, so weit man als Maßstab für sie den Chlorgehalt annehmen darf, in den Geweben des Körpers nicht auftreten muß. (VIRCHOWS Arch. 183. 180—88. 2/2. Berlin. Exper.-biolog. Abt. des kgl. patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

## Agrikulturrehemie.

**Wein**, *Die Ernährung der Gerste mit Kalium unter Berücksichtigung ihrer Qualität*. Vf. gibt als Schlußfolgerung theoretischer Ausführungen und praktischer Ergebnisse der wissenschaftlichen Felddüngungsverss., daß die Gerste neben  $P_2O_5$  und Stickstoff in II. Zustand auch II. Kalium braucht, das ihr durch die Düngung zuzuführen ist. Die Versorgung der Gerste mit allen drei Nährstoffen in der richtigen Form macht den Gerstenbau rentabel und verbessert die Qualität, wenn sie vorher zu wünschen übrig gelassen hat. War die Qualität vordem schon eine gute, so wird eine ansehnliche Erhöhung der Erträge die Folge der richtigen Düngung sein. Die Gerste ist überhaupt eine anspruchsvolle Feldfrucht, ganz besonders ist sie dies aber in jugendlichem Zustande, weshalb auch in den besseren Böden für II. Kalium gesorgt werden muß. Die Gaben an Kalium können verhältnismäßig klein sein, wenn die Vorfrucht reichlich mit gutem Stallmist gedüngt worden ist, sie müssen entsprechend gesteigert werden, wenn die Gerste in dritter oder vierter Tracht gebaut wird. Die Gerste bevorzugt den Kainit vor dem 40% ig. Kaliumdüngesalz, wird aber in schweren Böden richtiger mit letzteren gedüngt, um Verkrustung tunlichst zu vermeiden. Die Kaliumsalze werden am besten einige Zeit vor der Aussaat untergebracht. Ein u. derselbe Boden kann, je nach Umständen, als nicht kalihungrig und auch als kalihungrig sich erweisen, je nachdem man Höchsterträge durch  $P_2O_5$ -N-Düngung erzielen will oder mit geringen Erträgen zufrieden ist. Gegenüber einer Bemerkung von REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 863; C. 1905. II. 1821), Vf. stünde mit seinen Anschauungen über die Bedeutung der Kalidüngung recht vereinzelt da, führt Verfasser Äußerungen von WAGNER, SCHNEIDEWIND, STOKLASA an, die in der Schätzung der Kaliumdüngung



für Gersten mit dem Vf. völlig übereinstimmen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 26—32. 13/1. u. 41—46. 19/1. Weihenstephan.) Woy.

Friedrich Strohmer, *Bericht über die von der Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie im Jahre 1905 ausgeführten Düngungsversuche mit Kalkstickstoff zu Zuckerrüben*. Bei einem 15 Tage nach der Kalkstickstoffdüngung erfolgenden Anbau wurde die Anfangsentw. der Zuckerrüben nicht geschädigt, sondern eher begünstigt. Der Kalkstickstoff zeigte sich in seiner Düngewirkung dem Chilisalpeter zum mindesten gleichwertig und dem schwefelsauren Ammonium überlegen. Auch die Qualität der Zuckerrübe wurde durch den Kalkstickstoff in keiner anderen Weise beeinflusst, wie dies durch die anderen N-Dünger des Handels geschieht. Bei einem von MIENZIL unter ähnlichen Bedingungen wie die Parzellenverss. des Vfs. angestellten Feldvers., über den Vf. berichtet, zeigte sich sogar, daß die durch Kalkstickstoff erzielte Ertragssteigerung an Rüben u. Zucker mehrfach größer war, als die durch Chilisalpeter herbeigeführte. Der Kalkstickstoff vermag demnach bei richtiger und rechtzeitiger Unterbringung, passend dem Boden, entsprechender Witterung etc. als N-Dünger zu Zuckerrüben dasselbe zu leisten wie der Chilisalpeter. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 34. 661 bis 685. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

Georg Haase, *Die Braugerste, ihre Kultur, Eigenschaften und Verwertung*. Vf. bespricht feldmäßige Anbauverss., die auf seine Veranlassung in Schlesien angestellt worden sind, um den Einfluß verschiedener Düngung auf Ertrag und Güte der Gerste zum Ausdruck zu bringen, ferner die Bedingungen, unter denen man durch planmäßige Düngung ungünstige Witterungsverhältnisse ausgleichen kann, u. die Anforderungen, die an gute Braugerste zu stellen sind. Letztere werden dahin zusammengefaßt: Zwischen Stärke u. Eiweißgehalt in der Gerste bestehen Gesetzmäßigkeiten, und zwar in der Art, daß mit steigendem Eiweißgehalt der Extrakt proportional fällt. Der Eiweißgehalt ist der wichtigste Bestandteil in der Gerste. Die äußere Beurteilung der Gerste hat nur noch untergeordnete Bedeutung, da Spelzenbeschaffenheit, Farbe und Kornform keine sicheren Aufschlüsse über die Qualität der Gerste geben. (Wchschr. f. Brauerei 23. 35—40. 27/1. 1906. [10/11.\* 1905.] Breslau. Vortrag in der Ökonomischen Gesellschaft im Königreich Sachsen zu Dresden.) Woy.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. Sachs, *Der Kleinit, ein hexagonales Quecksilberoxychlorid von Terlingua in Texas*. Unter den von HILL ihrem Auftreten, von MOSES ihrer Zus. und physikalischen Beschaffenheit nach beschriebenen Quecksilbermineralien (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 16. 251—52. 253—63; C. 1903. II. 1083) befand sich ein wegen geringer Menge nicht genauer bestimmbares, das wahrscheinlich mit dem dem Vf. vorliegenden identisch ist. Dasselbe ist neu, sicher hexagonal und bildet meist 1—2 mm lange Säulen mit der Basis. Es ist schwefelgelb bis orangefarben, besitzt vorzügliche basale Spaltbarkeit, Härte 3—4, D. 7,441, sublimiert unter B. von Quecksilberchlorid und etwas Hg und liefert, mit der fünffachen Menge Soda geglüht, ein Sublimat von reinem Hg und eine NaCl-haltige Schmelze; in mäßig konz. HCl oder HNO<sub>3</sub> ist es l. 3 Analysen, von denen die eine 86,78 Hg, 7,94 Cl und 5,28 O ergab, führen auf die Formel  $\text{HgCl}_2 + 3\text{HgO} = \text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ . (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 1091—94. [21/12. 1905.\*] Breslau. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

J. Königsberger u. W. J. Müller, *Über die Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz alpiner Mineralklüfte*. Nach SORBY mufs in Flüssigkeitseinschlüssen das Volumenverhältnis der Libelle zur Fl. überall das Gleiche sein, spätere Unterss. bestätigen diese Annahme nicht, jetzt finden die Vf., dafs dieselbe bei Klufftmineralien des Biotitprotogins des Aarmassivs zutrifft, dafs die Analyse der Einschlüsse auf 1—2%, genau die Zus. der homogenen fl. Phase bei der Auskristallisation ergibt und die Temperatur der Auskristallisation auf etwa 15° genau berechnet werden kann. U. Mk. liefs sich erkennen, dafs die Libellen des in einem kleinen elektrischen Ofen liegenden Kristalls innerhalb eines Temperaturintervalls von 3—12° verschwanden, und zwar bei etwas über 200°. Auf etwa 1% genau erwies sich damit der gesamte Einschlufs als homogener Teil der fl. Phase, und war das Verhältnis von Libelle zu Fl. konstant. Das Verhältnis W. : CO<sub>2</sub> wurde im Quarz des Alpigengletschers zu 92 : 8 bis 91 : 9, im Quarz vom Bächistock zu 83 : 17 und 92 : 8 bestimmt, wobei etwa 1—2% CO<sub>2</sub> gebunden sind. Als Zus. der Einschlüsse im Quarz des Bächistockes wurden 83,4 H<sub>2</sub>O, 9,5 CO<sub>2</sub>, 2,0 Na, 0,7 K, 0,2 (?) Li, 0,3 Ca, 1,6 Cl, 0,5 SO<sub>4</sub>, 1,8 CO<sub>3</sub> gefunden. Die Ggw. von ziemlich viel (7%) Alkalisalzen ist für die Mineralbildung von höchster Bedeutung. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 72—77. 1/2. Freiburg i. Br. u. Mülhausen i. Els.) HAZARD.

A. Lacroix, *Das Tiefengestein gewisser Leukotephrite der Somma*. Bereits in seinem Werke „Les enclaves des roches volcaniques“ (S. 520) beschrieb Vf. Einschlüsse von olivinführendem Monzonit in Sommatuffen und vermutete, dafs sie als Tiefengesteine zu den Leukotephriten gehörten. Später (Nouvelles Archives du Muséum [4] 1. 189) führte er für dieselben den Namen *Sommaite* ein, und jetzt begründet er eingehend jene Meinung. Er fand die holokristallinen, mehr oder minder grobkörnigen, gabbroähnlichen Gesteine oft als sehr grofse Blöcke in vielen Schluchten der Somma. Apatit ist der älteste Gemengteil, ihm folgt Olivin, dann die Plagioklase, jünger sind Leucit, der oft mit den Plagioklasen ophitisch verwachsene Augit und Biotit, den Schlufs macht der alle anderen Mineralien einhüllende, nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingte Orthoklas. Nach alledem repräsentiert der Sommaite einen neuen Typus, einen olivinführenden Leucitmonzonit. Durch Analysen wurde sichergestellt, dafs die Sommaite das Tiefengestein, die mikrolithischen Leukotephrite das Ergufsgestein des nämlichen Magmas sind. Die Berechnung des prozentarischen Anteils der einzelnen Mineralien ergibt, dafs in beiden Gesteinstypen die Plagioklase und Erze den festen Bestand bilden, während Orthoklas und Leucit einerseits, Olivin u. Pyroxen andererseits je nach den Erstarrungsbedingungen schwanken. Die granitoide Form gewisser orthoklasfreier oder -armer mikrolithischer Leukotephrite der Somma wird einen Olivinmonzonit darstellen, welcher ohne Änderung der chemischen Zus. wachsende Leucitmengen in dem Mafse enthalten kann, wie der Olivin vor dem Augit weicht, u. der Orthoklas noch mehr abnimmt. Derartige granitoide Leukotephrite, die in der Hauptsache aus Plagioklas, Leucit und Augit bestehen, konnte Vf. tatsächlich auch von der Somma analysieren. Vf. vermutet, dafs die Sommaite im Inneren der Somma allenthalben anstehen, u. weist darauf hin, dafs die zahllosen metamorphen Kalksteinblöcke der

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
1.	50,10	0,97	10,93	2,65	4,65	6,60	9,75	2,03	4,21	0,57	0,75 <sup>1)</sup>
2.	50,20	1,19	18,80	1,79	4,62	5,55	8,77	1,71	6,07	0,31	1,37
3.	51,65	1,19	19,59	0,93	6,23	4,24	8,02	2,38	4,90	0,41	1,38
4.	50,39	nicht best.	19,43	3,83	7,10	2,33	9,13	2,45	4,91	nicht best.	0,80 <sup>2)</sup>
5.	47,61	1,26	16,12	0,91	6,22	7,27	12,45	1,76	4,75	0,38	1,50.

<sup>1)</sup> Mit Sp. Cl. — <sup>2)</sup> Mit 0,34 BaO, 0,14 SrO, 0,03 SO<sub>3</sub>.

Somma mineralisch vollkommen dem metamorphen Triaskalk im Kontakthof des Monzonits von Predazzo gleichen. Analysen: 1. grobkörniger, leucitarmer, olivinreicher Sommit, 2. an Leucit und Augit reicheres Gestein, 3. feinkörniges Ganggestein mit vorwaltendem Leucit u. Augit, 4. mikrolithischer Leukotephrit, gangförmig in Tuffen des Atrio del Cavallo, 5. granitoider Leukotephrit der Somma.  
C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1188—93. [26/12. 1905.\*.] HAZARD.

Deprat, *Trachyte und Hypersthenandesite carbonischen Alters in Korsika*. Die hellen, blasigen, sich rauh anführenden Gesteine sehen recenten Laven außerordentlich ähnlich. Die erste Generation wird von Sanidin, Andesinoligoklas, Hypersthen und spärlichem Augit gebildet, die zweite besteht aus vereinzelt Hypersthenmikrolithen, Augit, spärlichem Magnetit überwiegend Orthoklas, hin und wieder Plagioklas. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1249—50. [26/12. 1905.\*.] HAZARD.

A. F. Stahl, *Einige Bemerkungen zum Artikel Prof. H. Potonié: Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea*. Vf. polemisiert gegen POTONIÉ, der das Petroleum für ein Destillationsprod. aus Sapropel-(Faulschlamm-)gesteinen hält. Eine Erwärmung der zu der B. abbauwürdiger Ölfelder nötigen warmen Flächen von Sapropelgesteinen auf die 300° übersteigende Destillationstemperatur ist weder durch vulkanische Erscheinungen, noch durch die innere Erdwärme möglich. Ferner wäre die Dest. der harzigen (Asphalt-)Bestandteile des Rohpetroleums ohne Zers. und das Vorkommen von Sapropelgesteinen mitten in den ölführenden Schichten schwer erklärbar. — Nach Ansicht des Vfs. ist das Erdöl das Prod. einer chemischen Rk., wobei Fe, S, C und H in Betracht kommen (vgl. Chem.-Ztg. 29. 665; C. 1905. II. 787). (Chem.-Ztg. 30. 18. 10/1. Warschau.) BLOCH.

## Analytische Chemie.

A. Olig und J. Tillmans, *Über die Wiedergewinnung von Jod aus den Rückständen von der Jodzählbestimmung*. Die nach dem Titrieren der Jodzahlen erhaltene Fl. wird in einem größeren Scheidetrichter zur Trennung des Chlf. gesammelt, das Chlf. abgelassen u. die wss. Fl., nachdem größere Mengen gesammelt sind, in einer großen Porzellanschale mit überschüssiger (käuflicher) Soda stark eingedampft. Das ausgeschiedene HgO, das noch basisches Carbonat, unter Umständen auch etwas freies Hg enthalten kann, wird abfiltriert. Will man auch das Hg wieder gewinnen, so kann man diese Rückstände sammeln, sie in Königswasser lösen u. durch Kristallisation oder Sublimation zu reinigen versuchen. Das Filtrat vom Hg-Nd., das meist noch geringe Mengen von Hg enthält, wird zur Trockne verdampft und unter dem Abzuge zur Zerstörung des tetrathionsauren Natriums u. des vorhandenen überschüssigen Thiosulfats geglüht. Nach dem Erkalten wird die geglühte M. mit nicht zu viel W. ausgekocht und vom Unlöslichen abfiltriert. Die filtrierte Lsg., die jetzt frei von Hg ist, wird in große Erlenmeyerkolben gegeben, vorsichtig mit starker HCl angesäuert, etwas erwärmt und alsdann starke HCl und eine konz. Lsg. von Kaliumdichromat zugegeben, bis die über dem ausfallenden Jod stehende Lsg. nach einiger Zeit grünlich geworden ist. Nach dem Absitzen wird das ausgeschiedene Jod abfiltriert u. mit geringen Mengen W. ausgewaschen. Die Waschwässer werden zwecks Bindung des freien Jods mit Thiosulfat versetzt und mit den ursprünglichen Rückständen vereinigt. Zur weiteren Reinigung wird das Jod sublimiert. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 95—97. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischschau.) Wox.

**R. Nowicki**, *Über die Verwendung der Glasbehälter zum Aufbewahren und Transportieren der Gasproben und zwar speziell der in den Kohlengruben vorkommenden Gase*. Vf. beschreibt eine hauptsächlich für Bergwerkszwecke bestimmte, bequeme, dicht schließende Flasche „Aureol“ zur Probenahme von Gasen (besonders von Bergwerksluft), mit welcher sich bequem  $\text{CO}_2$ , O u.  $\text{CH}_4$  bestimmen lassen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 62—63. 3/2. Mährisch-Ostrau.) BLOCH.

**E. K.**, *Das Citronsche Gärsaccharoskop*. Der zur Best. des Zuckers im Harn bestimmte App. ist ein Aräometer, das die Änderung der Harndichte nach vollständiger Vergärung des Zuckers auf einer Skala anzeigt u. mit dem ROBERTSchen Faktor auf % Zucker umrechnet. Zur Ausführung der Analyse sind  $\frac{1}{4}$  l Harn nötig, das Ergebnis wird in etwa 2 Stunden erhalten. Vf. hat bei Vergleichsunters. mit dem Polarimeter zufriedenstellende Zahlen erhalten. Der App. ist zu beziehen durch RICHARD KALLMEYER & Co., Berlin. (Apoth.-Ztg. 21. 81—82. 31/1.) WOY.

**Robert Rosenthal**, *Über die Methodik der cytologischen Untersuchung*. Die zu untersuchende Cerebrospinalfl. wird nicht centrifugiert, sondern eine bestimmte Menge derselben nach Verdünnung mit Methylviolett in 4%ig. Essiglg. gefärbt; die sichtbar gewordenen Zellen werden mkr. gezählt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 292—93. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Wien.) PROSKAUER.

**Alfred C. Chapman und H. D. Law**, *Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. II. Die Bestimmung von Spuren Arsen nach der Marsh-Berzeliuschen Methode und die „Unempfindlichkeit“ des Zinks*. (cf. The Analyst 30. 306; C. 1905. II. 1573.) Die MARSHsche Probe zeigt ca.  $\frac{1}{500}$  mg As an, vorausgesetzt, daß das Zn mit der arsenigen S. reagiert. Zusatz von Platinchloridlg. ist unzulässig, ebenso Palladiumchlorid, Ni- und Co-Salze schwächen die Rk., Sn-, Pb- und Cd-Salze nicht. Die Stellung der Elemente in der Spannungsreihe entscheidet also nicht allein über das Zurückhalten von As. Entscheidend ist der Betrag der Überspannung, der für die einzelnen Metalle nötig ist, um  $\text{H}_2$  zu entwickeln. Die reduzierende Kraft ist der Überspannung proportional. Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Reduktionsvorgang folgt, daß die aktive M. des  $\text{AsH}_3$  der Menge der unreduzierten arsenigen S. und dem Potential des  $\text{H}_2$  proportional ist. Ist letzterer Wert hoch (wie beim reinen Zn), so bleibt sehr wenig As unreduziert ( $< \frac{1}{500}$  mg), ist der Wert, wie am platinieren Pb, niedrig, so bleibt mehr als 1 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  unreduziert. Fe gehört, entgegen TAFELS Angaben, zu den schwach reduzierenden Metallen. Doch fällt das Potential das Zn bei Zusatz eines Fe-Salzes nicht sofort, wenn man die Lsg. nicht stark schüttelt.

Die Vf. studieren die Wrkg. der zugesetzten Metalle, indem sie nicht Lsgg., sondern Legierungen des betreffenden Metalls mit Zn benutzen. Auch bei dieser Anordnung hält Fe viel As zurück. Unempfindliches Zn kann durch Zugabe eines nicht schädlichen Salzes (wie Cd-, Pb-, Sn-Salz) wieder empfindlich gemacht werden. Das unempfindliche Zn enthält oftmals Fe. Mg für sich läßt nicht alles As finden, und wird durch Zusatz von Ni oder Fe noch schlechter, durch Zusatz von Sn-, Cd- oder Pb-Salz so aktiv, daß kein As in Lsg. bleibt. Mit Arsensäure findet man dieselben Resultate wie mit arseniger S.

Die Vf. reduzieren Arsensäure u. arsenige S. elektrolytisch mit verschiedenen Kathoden. Mit Cu, Ag, Ni, Pt u. Fe finden sie keine quantitative Reduktion. As selbst scheint eine hohe Überspannung zu besitzen. Mit Arsensäure erhält man nie quantitative Ausbeuten, wohl weil stets etwas  $\text{AsO}_4'''$  zur Anode wandert und der kathodischen Reduktion entgeht. Schließlich werden die EMK. von Elementen des Typus  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{n. H}_2\text{SO}_4 | \text{Zn}$  mit und ohne Salzzusatz gemessen. Zusatz

von  $\text{CdSO}_4$  erhöht die EMK. etwas; Salze von Co, Pt u. Cu erniedrigen. Größere Mengen von  $\text{CdSO}_4$  erniedrigen ebenfalls.

In der Diskussion wird an die stark reduzierende Kraft selbst des molekularen  $\text{H}_2$  erinnert u. die Vermutung ausgesprochen, daß nicht elektrische Erscheinungen, sondern einfache Oberflächenveränderung die Unempfindlichkeit bewirken. In TAFELS Verss. kann das Fe passiv gewesen sein. Weitere Verss. mit Al sind anzustellen. Die reduzierende Kraft des molekularen  $\text{H}_2$  ist nur wenig verschieden von der des H-Ions an Platinschwarz. Arsenige S. kann man kaum mehr als S. rechnen; doch bildet sie komplexe SS. (The Analyst 31. 3—21. Jan. 1906. [6/12. 1905.\*].)

W. A. ROTH-Berlin.

C. Bender, *Zur Verkokungsprobe*. An der von CONSTANS und ROUGEOT mitgeteilten verbesserten Bochumer Methode (Z. f. angew. Ch. 17. 737; C. 1904. II. 165) fällt dem Vf. auf, daß ein durchbohrter Deckel benutzt wird, während sonst bei der Verkokungsprobe ein Erhitzen unter Luftabschluß verlangt wird. Wenn auch vielleicht bei dem schwer verbrennlichen westfälischen Koks hierdurch kein bemerkenswerter Fehler entsteht, so wird doch bei anderen Brennstoffen, die einen mehr porösen Koks hinterlassen, ein Weiterbrennen des Rückstandes stattfinden, so daß dann niedrigere Koksausbeuten erhalten werden. Es ist daher die Bochumer Methode nur mit Vorsicht anzuwenden. Was die Probenahme anbetrifft, so kann diese richtig nur beim Abladen oder Aufladen eines Wagens genommen werden, aber kaum vom beladenen Wagen selbst. (Z. f. angew. Ch. 19. 183. 2/2. 1906. [14/12. 1905.] Wiesbaden.)

WOY.

H. Matthes, *Über quantitative Bestimmungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers*. Der Vortrag von WAGNER (S. 91) veranlaßt den Vf. zu einer kritischen Besprechung, welche Genauigkeit man vom Eintauchrefraktometer bei quantitativen Bestst. überhaupt erwarten kann, ob insbesondere die von WAGNER angegebenen Vorteile bei der Zuckerbest. gesichert sind, und verneint dieses. Zur quantitativen Best. von Ndd. etc. ist das Eintauchrefraktometer weniger geeignet, da ein zu peinliches Arbeiten erforderlich ist, u. schon durch kleine Schwankungen im Reinheitsgrad u. in der Temperatur sehr erhebliche Fehler zu Stande kommen. (Chem.-Ztg. 30. 101—2. 3/2. Jena.)

WOY.

A. Kickton, *Versuche über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers in entfärbten und nicht entfärbten Lösungen und Nachprüfung der Formeln zur Berechnung von Fruktose und Glucose in den „Vereinbarungen“, Heft 1, S. 13*. Vf. hat vergleichende Unterss. über den Ausfall der Zuckerbest. in Weinen angestellt, je nachdem man unbehandelten oder durch Bleiessig geklärten u. entbleiten, oder mit Tierkohle behandelten Wein benutzte. Bei Süßweinen wichen die erhaltenen Werte für den Zuckergehalt bei den nicht entfärbten und den mit Tierkohle entfärbten Weinen mit Ausnahme des braunen Malaga nur wenig von den nach Entfärbung mit Bleiessig erhaltenen Werten ab, und zwar ergaben die direkten Bestst. etwas höhere, die Bestst. nach dem Entfärben mit Tierkohle etwas niedrigere Werte, als nach dem Entfärben mit Bleiessig. Bei braunem Malaga gab der mit Tierkohle entfärbte Wein erheblich geringere Werte, obwohl sich der auf dem Filter gebliebenen Tierkohle reduzierende Substanz durch sd. W. nicht entziehen ließ. Ungeklärte Rotweine filtrieren bei der Zuckerbest. so langsam, daß schon aus diesem Grunde eine Behandlung und Verdünnung nötig ist. Die Klärung mit Bleiessig ist ratsamer als die mit Tierkohle, da die völlige Entfernung des Zuckers aus der Tierkohle wegen der bei Beobachtung der Vorschriften in der amtlichen Anweisung erforderlichen Beschränkung des Auswaschens nicht immer gelingt. Die

Entfärbung mit Bleiessig wird in allen den Fällen angebracht sein, in denen es auf eine möglichst genaue Best. des Zuckers ankommt, wie z. B. bei Süßweinen mit geringem zuckerfreien Extrakt und bei an der Grenze des gesetzlich erforderlichen Extraktgehalts stehendem herben Rotwein. Herbe Weißweine ließen meist eine gute Übereinstimmung der direkten Fällung mit den nach dem Entfärben mit Bleiessig gefundenen Zahlen erkennen.

Vf. hat ferner die in den Vereinbarungen zur Berechnung von Fruktose und Glucose gegebenen Formeln an bekannten Mischungen nachgeprüft. Er fand, daß die von FRESSENIUS für die Polarisation bei 20° abgeänderten Formeln zur Berechnung der Fruktose und Glucose bei gleichem oder annähernd gleichem Gehalt an Fruktose und Glucose an sich mit genügender Genauigkeit verwertbar sind, während bei Lsgg. mit wesentlich voneinander verschiedenem Gehalt an Fruktose und Glucose nach diesen Formeln mit Hilfe der unter Benutzung der amtlichen Tabelle gewichtsanalytisch gefundenen Werte für den Gesamtzucker die Abweichungen von deren tatsächlich vorhandenen Mengen auf das verschiedene Reduktionsvermögen der beiden Zuckerarten zurückzuführen sind. Die Formeln geben aber ein in den meisten Fällen für die Feststellung des Verhältnisses zwischen den beiden Zuckerarten genügend klares Bild. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 65—72. 15/1. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) Woy.

Hermann Matthes und Fritz Müller, *Der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Stärkesirup unter besonderer Berücksichtigung der steueramtlichen Methode.* Vf. fassen das Ergebnis ihrer Arbeit dahin zusammen: Die Best. der Polarisation in Fruchtsäften, Marmeladen etc. vor der Inversion ist wertlos, da in derartigen säurehaltigen Prodd. die Saccharose in mehr oder weniger invertierter Form vorhanden ist. Die bis jetzt angewendete steueramtliche Methode zum Nachweis des Stärkesirups ist daher unhaltbar; hingegen gibt die von JUCKENACK und PASTERNAK (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 8. 10; C. 1904. II. 734) ausgearbeitete Methode gute Resultate und führt rasch und sicher zum Ziele. Man hat nur die D. des alkoholfreien Saftes und die Polarisation nach der Inversion zu bestimmen. Eine quantitative Zuckerbest. ist nur in Ausnahmefällen nötig. Die Polarisationsergebnisse sind nicht in willkürlich festgesetzten Lsgg. anzugeben, sondern stets auf die spezifische Drehung der Trockensubstanz zu berechnen, d. h. ausgedrückt in Kreisgraden, bezogen auf 100 g Extrakt in 100 ccm im 100 mm-Rohr. Die dadurch erzielte Einheitlichkeit erleichtert die Übersicht und die Beurteilung des Analysenbildes wesentlich. Die Methode dieses Stärkesirupnachweises läßt sich außerdem auch auf andere zuckerhaltige Früchterzeugnisse übertragen. Bei Benutzung der Formel  $y = \frac{100(M + J)}{(J + St)}$  und  $x = 100 - y$  kann man allgemein den

quantitativen Nachweis von Stärkesirupen in exakter Weise führen, wenn die spezifische Drehung der invertierten Saccharose  $J$  und des Stärkesirups  $St$  bekannt sind. Es bedeuten:  $y$  der %-Gehalt des Extrakts an Stärkesirup,  $x$  desgleichen an Invertzucker,  $M$  die gefundene spezifische Drehung des invertierten Extrakts. Vf. setzen als Mittelwerte für  $-J$ :  $-20^\circ$  und für  $+St$ :  $+126^\circ$  ein, wodurch die Formel  $y = \frac{100(M + 20)}{146}$  wird. Will man von vornherein den Gehalt des Sirups

an wasserhaltigem Stärkesirup berechnen, so lautet die Formel  $y = \frac{122(M + 20)}{146}$

bei Annahme von 18% W. im Stärkesirup. Vf. geben eine Tabelle, die für die spezifischen Drehungen des Extrakts von  $-20$  bis  $+126^\circ$  reicht und den Gehalt des Extrakts an Stärkesirup direkt abzulesen gestattet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm.

11. 73—81. 15/1. 1906. [16/11. 1905.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) Woy.

**A. Olig und J. Tillmans**, *Zum Nachweis von fremden Farbstoffen in Fetten*. Nach der amtlichen Anweisung soll man die Ggw. fremder Farbstoffe durch Auflösen des geschmolzenen Fettes in etwa der doppelten Menge absol. A. erkennen. Bei künstlich gefärbten Fetten bleibt die erkaltete alkoh. Lsg. deutlich gelb oder rötlichgelb gefärbt. Diese Prüfung kann irreführen. Vf. haben beobachtet, daß aus Speck selbst ausgelassenes Fett sich durch Anbraten der Schrieven gelb färbte, und diese Farbe in die alkoh. Lsg. übergang. Durch das Ausschmelzen des Fettes über freiem Feuer entstehen also offenbar durch Zers. der Proteinkörper Stoffe, die in A. mit gelber Farbe l. sind. Australischer Talg soll meist über freiem Feuer ausgeschmolzen sein. Auch beim Verf. von SPRINKMEYER und WAGNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 9. 598; C. 1905. II. 78) gehen diese gelben Farbstoffe in den Eg. über, so daß auch hier eine weitergehende Unters. nötig ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 11. 94. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischschau.) Woy.

**Max Vogtherr**, *Über den gegenwärtigen Stand der Butterprüfung*. Vf. gibt eine Übersicht über die neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der Butterunters. und führt aus, wie sich eine Butteranalyse unter Berücksichtigung der neueren Methoden gestaltet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 5—21. 4/1. Berlin.) Woy.

**P. Soltsien**, *Die Sesamölreaktionen*. Gegenüber SPRINKMEYER und WAGNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 10. 347; C. 1905. II. 1291) betont Vf., daß er und andere Forscher, wie z. B. KERP (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 2. 473; C. 99. II. 228) gezeigt, daß auch reinstes Furfurol mit HCl Färbungen gibt. Das Ausbleiben der Furfurolrk. ist nicht beweisend für die Abwesenheit von Sesamöl, u. auch das schwächere Auftreten der Rk. deutet nicht immer eine geringere Menge an, was namentlich bei *Margarineunterss.* zu beachten ist. Bei alten Sesamölen tritt die Rk. manchmal gar nicht mehr ein, manchmal wird sie aber nur sehr wenig schwächer. Besonders nachteilig wirkt anscheinend auf die Rk. die Ggw. anderer Fette und außerdem Wärme und besonders der Einfluß des Lichtes. Zum Nachweis von Sesamöl empfiehlt es sich, dasselbe schnell ohne überflüssige Erwärmung und Belichtung abzuschneiden. Vf. löst das soeben geschmolzene, einigermaßen durch Absetzen geklärte Margarinefett im gleichen oder mehrfach Volumen Bzn. u. filtriert, ohne daß das Bzn. verdunstet, in einen Messzylinder, aus dem dann das der Verdünnung entsprechende Quantum behufs Prüfung entnommen wird. *Käsefette* extrahiert Vf. mit Aceton, und zwar Weichkäse direkt, andere nach Mischen mit gewogenen Mengen indifferenten Materials. Hiermit läßt sich auch bequem die Best. von W. und Nichtfett vereinigen. *Farbstoffe* wirken, entgegen SPRINKMEYER und WAGNER, auf die Zinnchlorürrk. nicht störend, wofern die Lsg. in richtiger Stärke u. mit genügend wirksamem Chlorür verwandt wird. Die Zinnlsg. muß sich möglichst schnell absetzen, was man bei festen Fetten dadurch erreicht, daß man sie zuvor in ebensoviel Bzn. löst. Für die Praxis ist die Zinnchlorürrk. empfindlich genug. Mit Furfurolsalzsäure geben, außer gewissen Farbstoffen, auch andere Öle, wie *Olivenöle*, ferner *Bariöl*, Rotfärbungen, u. wird man daher stets die Zinnchlorürreaktionen wenigstens zur Kontrolle heranziehen müssen. Man kann die Rkk. oft auch in einer einzigen Ölprobe ausführen, indem die Furfurolsalzsäure und auch die BISHOPsche Rk. durch Zinnchlorür aufgehoben und der auf Zinnchlorür reagierende Stoff anscheinend durch die vorherige Behandlung mit Furfurolsalzsäure nicht verändert wird. Störend auf die Zinnchlorürrk. ist nur *Kakaorot* (vgl. IV. Be-

richt des hygienischen Inst., Hamburg 1900—1902, S. 84) u. die Ggw. freier Fettsäuren. Entgegen SPRINKMEYER u. WAGNER ist die Färbung mit Zinnchlorür bei Ausschluss von direktem Sonnenlicht tagelang haltbar. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 7—9. Jan. und 28—30. Febr. Görlitz.)  
ROTH-Breslau.

Robert Cohn, *Beitrag zu der Hydrolyse von Seifen*. Vf. ist von SCHWARZ (Z. f. öffentl. Ch. 11. 301; C. 1905. II. 1133) völlig missverstanden worden. Dafs Seifen in wss. Lsg. hydrolytisch gespalten sind, hat Vf. niemals in Abrede gestellt, sondern nur behauptet, dafs die in wss. Lsg. eintretende Hydrolyse auf das als Indikator angewandte Phenolphthalein nur so schwach rötend einwirkt, dafs der Farbenumschlag von Dunkelrot in Rosa bei dem Neutralisationspunkte scharf zu erkennen ist, falls man in nicht zu verd. Lsg. arbeitet. Die Hydrolyse des Nalpalmitinats hat Vf. S. 21 eingehender behandelt. Es läfst sich in einer Seifenlsg. der Gehalt an Gesamtalkali durch direkte Titration mit S. unter Anwendung von Methylorange quantitativ feststellen. Ist überschüssiges freies Ätzalkali vorhanden, so kann man dessen Menge durch Titration mit S. unter Anwendung von Phenolphthalein ermitteln. Wendet man beide Indikatoren gleichzeitig an, so gelingt es, in ein und derselben Lsg. sowohl das freie Ätzalkali, wie das Gesamtalkali quantitativ zu bestimmen.

Von einer Hydrolyse der Seife nach der quantitativen Ausfällung als Bariumsalz kann keine Rede sein, und somit ist auch eine Vermehrung des ursprünglich vorhandenen freien Ätzalkalis durch hydrolytisch abgespaltenes Alkali unmöglich. Gegenteilige Ansichten von SCHEMATOLLA (Chem.-Ztg. 28. 212; C. 1904. I. 1174) und BRAUN (Allgemeine Chem.-Ztg. 1905. 706) sind irrig. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 21—27. 30/1. 1906. [27/11. 1905.] Berlin.)  
WOY.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Pikrotoxins*. (Vergl. S. 290 u. 403.) Ein Gemisch von Pikrotoxin und  $KJO_3$  wird durch einen Tropfen  $HCl$  intensiv u. beständig gelb gefärbt unter Entw. eines starken Jodgeruchs. — Der Trockenrückstand einer Verreibung von Pikrotoxin mit  $FeCl_3$ -Lsg. wird durch einen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte allmählich entfärbt; beim Erwärmen färbt sich diese klare Fl. vom Rande her beständig schwarzbraun. Beide Rkk. können zur Unterscheidung des Pikrotoxins von Morphin dienen. — Ein Gemisch von Pikrotoxin und  $Cu_2Cl_2$  geht auf Zusatz von einem Tropfen konz.  $H_2SO_4$  zunächst in eine rötlichschwarze, später in eine hellblau gefärbte M. über. — Eine Mischung von Pikrotoxin und Ammoniumheptamolybdat wird durch konz.  $H_2SO_4$  erst hellgrünlich, darauf hellblau gefärbt; Ammoniumpersulfat ruft einen Farbenumschlag in Gelb hervor. — Eine Verreibung von Pikrotoxin mit Ammoniumpersulfat und konz.  $H_2SO_4$  färbt sich beim Erwärmen vorübergehend gelb. —  $SbCl_3$  reagiert mit dem Pikrotoxin nicht. — Die bekannte ziegelrote Färbung, welche ein Gemisch von Pikrotoxin, Salpeter und konz.  $H_2SO_4$  auf Zusatz von Natronlauge annimmt, scheint durch Ggw. von Rohrzucker verhindert zu werden. — Pikrinsäure gibt keine besonders charakteristische Rk. — Bringt man Pikrotoxinkriställchen in die dunkel gelbbraune Verreibung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol mit konz.  $H_2SO_4$ , so färben dieselben sich fast augenblicklich tief schwarzbraun, wobei sich gleichzeitig um die dunkle M. ein heller, fast farbloser Ring bildet. Auf Zusatz von konz.  $HNO_3$  nimmt diese dunkle M. eine gleichmäfsige, gelbe Farbe an, die beim Erhitzen in Schwarzbraun übergeht. — Ein Gemisch von Pikrotoxin mit Kobaltnitrat wird durch einen Tropfen Natronlauge anfangs dunkelblau, späterhin silbergraublau gefärbt; auf weiteren Zusatz von je einem Tropfen Natronlauge geht diese Mischfarbe jedesmal vorübergehend in Hellblau über. — Ein Gemisch von Pikrotoxin mit  $HgCl_2$  bleibt auf Zusatz von einem Tropfen konz.  $H_2SO_4$  unverändert, ein solches mit Merkuro-



nitrat färbt sich dagegen dunkelgelb. — Gemische von Pikrotoxin mit basischem Wismutnitrat oder Wismutchlorid färben sich beim Befeuchten mit  $\text{HNO}_3$ , bezw. W. in der Wärme vorübergehend gelb. — Der gelbe Trockenrückstand einer Verreibung von Pikrotoxin mit Natriumvanadat u. W. wird durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nacheinander gelb, braun und dunkelgrün gefärbt. — Ferner wird eine Rk. mit Eisenrhodanid eingehend beschrieben. (Chem.-Ztg. 30. 109—11. 7/2.) DÜSTERBEHN.

**Bernhard Kirsch**, *Über die technisch-physikalische Prüfung der Schmiermaterialien*. Von einer maschinellen Ölprüfung sieht man meist ab, hauptsächlich weil es an geeigneten App. bisher fehlt. Wichtig für die Beurteilung eines Schmieröles ist a) der Arbeitsverbrauch im Öl, bezw. die innere Reibung. b) Verhalten in der Kälte (Stockpunkt), bezw. beim Erhitzen (Flamm- u. Zündpunkt). c) Angriff auf die geschmierten Flächen (Säuregehalt u. anderes). d) Viskosität. e) Haftung an den Schmierflächen u. f) Reinheit, bezw. Zus. der Öle. Gegen die Viskositätsbest. nach ENGLER wird mit Recht eingewendet, daß das Fließen in so dickem Strahle — die kreisrunde Ausflußöffnung hat im ENGLERSchen App. ca. 2,8 mm Weite — nicht mit dem in den Schmierschichten zu vergleichen sei, weil deren Dicke nach Hundertstelmmillimetern zähle, so daß Kapillarwirkgg. zur Geltung kämen. PETROFF führte deshalb zur Beurteilung der im Lager zur Geltung kommenden Viskosität das Durchfließen von Kapillarrohren ein, während KLAUDY in einem den wirklichen Zuständen geschmierter Maschinenlager noch mehr entsprechenden, aber für die Praxis wohl zu umständlichen Verf., das Öl zwischen zwei ebenen Flächen durchstreichen läßt, deren Abstand durch direkte Messung und Mechanismen festgestellt wird. In Dampfzylindern ist ebenso wie an offenen Gleitflächen das Abfließen nicht von der Kapillarviskosität, sondern von der ENGLERSchen abhängig. Vf. schlägt daher vor, *Cylinderöle* auf ihre Viskosität nach ENGLER zu prüfen u. ferner Reinheit, Flammpunkt und Zündpunkt zu bestimmen. Bei *Maschinenöl* ist dagegen die wichtigste Prüfung der Schmierwert, ferner kommen in Frage die Kapillarviskosität wegen des Ölverbrauches, Reinheit, Flamm- u. Zündpunkt, Kältebeständigkeit, Wärmeentw. Bei *Spindelölen* ist ebenfalls am wichtigsten der Schmierwert, ferner die Wärmeentw., Flamm- u. Zündpunkt, Reinheit u. Kapillarviskosität. Zur Prüfung des Schmierwertes von Ölen sind neuerdings Maschinen von KAPFF (Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. 1898), von DETMAR (Elektrotechn. Zeitschr. 1899, Heft 22 und 23, 1902 Heft 34) und von GEBR. KÖRTING-Elektrizität-Berlin empfohlen worden, doch geben diese Maschinen kaum verlässliche Zahlen. Vf. hat daher, vom KAPFFschen App. ausgehend, durch Umgestaltung desselben einen App. geschaffen, bezüglich dessen Einrichtung auf das Original verwiesen sei, und der zu antiken Prüfungen von Schmierölen auf Schmierfähigkeit dienen soll. Die Einheit, in der die Arbeitsverluste im Öl vom Vf. angegeben werden, beträgt 0,0001 PS. für die 1 qm große Oberfläche. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 16. 5—51. Vers.-Anst. für Bau- u. Maschinenmaterial.) ROTH-Breslau.

**J. Bleiberg**, *Zur Bestimmung des Ölgehaltes in Paraffinschuppen*. Die von NEUSTADTL (S. 609) mitgeteilte Acetonmethode ist diesem vom Vf. direkt angegeben worden. (Chem.-Ztg. 30. 102. 3/2. [25/1.] Drohobyecz.) WOY.

**P. Uhlenhuth**, *Der forensische Blutnachweis*. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 511—13. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Greifswald. — C. 1904. I. 1160.) PROSKAUER.

**O. Beumer**, *Über den forensischen Blutnachweis*. Vf. bespricht die Verwendung der biologischen Methode (WASSERMANN-UHLENHUTH) am Knochengewebe. Je X. 1. 52

mehr die Flamme oder das Kochen von Knochen die eiweißartige Substanz ausgetrieben hatte, um so weniger war die Best. der Herkunft der Knochen möglich, während es gelang, an Knochen, die lange Zeit in der Erde, an der Luft gelegen hatten, durch die biologische Rk. Resultate zu erzielen.

Um mit dem biologischen Verf. sichere Erfolge zu haben, ist es nötig, opaleszierende Sera nicht zu verwenden; das Serum soll von starker Wirksamkeit sein, d. h. es soll in den gewöhnlichen Blutverdünnungen von 1 : 1000 sofort oder nach 2—3 Minuten eine deutliche Trübung hervorrufen bei Zusatz von 0,1 ccm Antiserum auf 2 ccm der Blutlsg. Diese Forderung wird erfüllt, wenn die Wertigkeit des Serums 1 : 20000 beträgt, d. h. die charakteristische Trübung muß auch hier noch auftreten bei solch erheblicher Verdünnung. Zur Auflösung des blutverdächtigen Materials soll man sich der physiologischen NaCl-Lsg. bedienen. Unter diesen Kautelen bleiben die heterologen Trübungen aus. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 513—15. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Greifswald.)

PROSKAUER.

Hugo Marx, *Über die Bedeutung der Hämolyse und Hämagglutinine für die forensische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.* Diese in Gemeinschaft mit Ehrenrooth ausgeführten Unters. haben Folgendes ergeben. Sehr alte Blutflecke werden für den Nachweis 48—72 Stdn. mit 0,6%ig. NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur ausgelaugt. Die Agglutinine und Lysine für Menschenblutkörperchen halten sich im eingetrockneten Tierblute jahrelang in deutlicher Wirksamkeit. Für ältere Blutflecke empfiehlt sich eine Verlängerung der Beobachtungszeit der Rk. von 15 auf 30 Min. Die hämolytischen Erscheinungen treten namentlich bei Lsgg. älterer Blutflecken oft deutlicher hervor, als die Agglutination. Hier ist unter Hämolyse nicht nur der durch die heterologe Blutlsg. bewirkte Hämoglobinaustritt aus den Erythrocyten, sondern auch die bis zur Unkenntlichkeit gehende Deformierung der roten Blutzellen zu verstehen. Das Verf., das auf den von LANDOIS studierten Eigenschaften der Sera beruht, die Blutkörperchen anderer Spezies zu verklumpen u. aufzulösen, soll nur als Vor- oder Hilfsprobe für das Präzipitinverf. dienen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 515—16. 23/11. 1905. [18.—24/9.\* 1904. Breslau.] Berlin.)

PROSKAUER.

## Technische Chemie.

Ed. Donath, *Die Reinigung der Abwässer der Mineralölraffinerien.* Die Abflüsse aus Mineralölraffinerien sind je nach der Art des Betriebes, sehr verschieden. Es kommen folgende Abwässer in Betracht: 1. Abwässer, die entstehen, wenn man die verschiedenen Fraktionen der Dest. nach event. Luftkühlung durch W. kondensiert. — 2. Die Kondenswässer der Betriebsmaschinen. — 3. Waschwässer, die nach erfolgter chemischer Reinigung der verschiedenen Destillate, also des Kerosens und der Schmieröle mit konz.  $H_2SO_4$ , resultieren. — 4. Die Wässer, welche nach dem Laugen der mit  $H_2SO_4$  behandelten und vorgewaschenen Öle mit NaHO entstehen und 5. W. von der Reinigung der verschiedenen Gefäße. Dazu würden noch Abwässer kommen, die sich event. bei Unterstützung der Außenfeuerung durch Dampfeinleitung und Kondensation dieses Dampfes mit den betreffenden Destillaten bilden („Destillationskondenswässer“). Dann würden auch die in manchen galizischen Rohölen enthaltenen Grubenwässer in Betracht kommen, die in einzelnen konsistenten Ölen bis über 5% betragen; W. entzieht dem Rohöl viel mehr Stoffe als irgend einem der gewonnenen Destillate.

Die unter 1. u. 2. erwähnten Wässer bedürfen der Reinigung nicht. Dagegen sind die Waschwässer von der Schwefelsäurereinigung in erheblichem Maße unreinigt; sie enthalten außer geringen Mengen von KW-stoffe des Erdöles Fett-

säuren und Petrolsäuren (Naphtencarbonsäuren), Sulfosäuren, freie  $H_2SO_4$  und  $SO_2$ , ferner die Sulfate der Pyridinbasen der Rohöle. Noch erheblicher sind die Laugenwässer verunreinigt, da die Lauge mit den Fett- u. Petrolsäuren l. Salze bildet u. letztere KW-stoffe emulgiert. Die bei eventueller Dest. des Kerosens, sowie der Schmieröle mit Dampf sich kondensierenden WW. enthalten jedenfalls eine gewisse geringe Menge an l. Stoffen (KW-stoffen, flüchtigen Fett-, Petrolsäuren u. vielleicht aromatischen Säurephenolen, eventuell auch Spuren org. Basen). Sie sind mit der Reinigung zu unterziehen. Die unter 5. jeweilig abfließenden WW. kommen wenig verunreinigt zum Vorschein. Man hat zu verlangen, daß das in die Abwässer hineingelangte Rohöl oder irgendwelche beim Betriebe sich ergebende Destillationsprodd. entfernt und die Abwässer mit neutraler, bzw. nur schwach alkal. Rk. abgeföhrt werden. Überneutralisierung mit Kalk ist zu vermeiden. Die unter 3. und 4. erwähnten Abflüsse sollten für sich gereinigt werden. Sie sollen in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen gesammelt u. zur Herbeiföhrtung einer sauren Rk. behufs Zers. der Salze, bzw. Seifen mit einer genügenden Menge  $H_2SO_4$  versetzt werden; dadurch wird ihre Fähigkeit, KW-stoffe zu emulgieren, aufgehoben. Die Abscheidung der Petrol-, Fettsäuren, Phenole u. KW-stoffe aus dieser Fl. wird durch Einleiten von Dampf beföhrt; es bildet sich dann an der Oberfläche der Fl. eine ölige zusammenhängende Schicht, von der das W. durch Ablassen sich gut trennen läßt. Durch dieses Verf. kann man mehr erreichen, als durch die von GINTL empfohlene Verdünnung. Dieselbe Behandlung erfahren die Destillationskondensw. So gereinigt werden die beiden Arten von Fl. mit den Kühl- und Kondenswässern gemischt abgelassen. Nach Passieren von Syphons zur Zurückhaltung von Schwimm- und Sinkstoffen erfolgt die Neutralisation in Kammern, die mit porösem Kalkstein geföhlt sind, oder durch Zusatz zur Neutralisation ausreichender Mengen von Kalkmilch. Der Kalkstein läßt die Abwässer schwach sauer; er findet dort Anwendung, wo er beschaffbar ist und die Verhältnisse der Vorflut die schwach saure Rk. vertragen. Vf. regt noch die Frage an, ob nicht die Wiedergewinnung des  $Na_2SO_4$  aus den alkal. Waschwässern der Mineralölfabriken lohnend sein würde. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 5—8. 1/1. Brünn.)

PROSKAUER.

Albert Neuburger, *Die Verwertung des Luftstickstoffs*. Vf. bespricht die Geschichte, den heutigen Zustand u. die Aussichten der Bemöhungen, den Luftstickstoff industriell zu verwerten. Die vier Wege dazu, in progressiver Reihenfolge ihrer Wichtigkeit angeordnet, sind: 1. die Herst. von Nitriden; 2. von Ammoniak und Ammoniumverbb.; 3. von Cyanverbb. und ihren Derivaten; 4. von Stickoxyden und den aus ihnen sich ableitenden Verbb., in erster Linie von Salpetersäure und salpetriger Säure. Nach dieser Einteilung werden neuere, noch wenig beschriebene Verf. erörtert. 1. Zwecks Herst. von Nitriden setzt MEHNER O-Verbb. von Elementen, wie B, Si, Mg, Ti, V etc., die bei hoher Temperatur N binden, mit Kohle gemengt unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von N oder Luft der Hitze des elektrischen Ofens aus. KAISER leitet N über die Hydrüre dieser Metalle, wodurch Nitride entstehen, die beim Überleiten von H in  $NH_3$  u. wieder in Hydrüre übergehen:  $3MgH + 3N = Mg_3N_2 + NH_3$ ;  $2Mg_3N_2 + 9H = 3MgH + 2NH_3$ . Die Nitride geben durch Feuchtigkeit,  $CO_2$ , im Boden etc. leicht ihren N als  $NH_3$  ab.

2. LAMBILLY leitet Luft und Wasserdampf abwechselnd über weißglühenden Koks, entfernt aus dem Gasgemisch in einem Falle  $CO$ , im zweiten  $CO_2$  und vereinigt die Gase in mit porösen Körpern geföhnten Röhren; er erhält so im 1. Falle Ammoniumcarbonat,  $(N + H_3 + CO_2 + H_2O = CO \begin{matrix} \text{ONH}_4 \\ \text{OH} \end{matrix})$ , im 2. Falle Ammoniumformiat  $(N + H_3 + CO + H_2O = HCO_2NH_4)$ . — MACKEY u. HUTCHESON blasen einen erhitzten Luftstrom in einen Ofen, der mit Kohle und  $K_2CO_3$  (oder

einer Ba-, Sr- u. Ca-Verb.) beschickt ist; dabei entsteht *Cyankalium*, das durch einen Dampfstrahl in  $\text{NH}_3$  und Alkalicarbonat zerlegt wird. — MEHNER erhitzt Carbonat und Kohle in einem elektr. Glühofen unter Hindurchleiten von Luft und zersetzt die Cyaniddämpfe ebenso. — NITHACK sättigt W., mit Luft unter hohem Druck und elektrolysiert diese Lsg. unter Zuleitung von N zu konzentrierterem  $\text{NH}_3$ . — WOLTERECK leitet ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemenge eines H-enhaltenden Gases mit O und N, bezw. Luft, über ein dunkelrotglühendes, als O-Überträger wirkendes Metalloxyd. Dieses Verf. wird in England praktisch erprobt mit Torf (statt des Metalloxyds), dessen Verbrennungsprodd. bei der Umwandlung von N in  $\text{NH}_3$  eine tätige Rolle zu spielen scheinen. — SCHLUTIUS setzt ein Gemisch von 14 Vol.-% H, 43 Vol.-% N, 39 Vol.-%  $\text{CO}$ , 4 Vol.-%  $\text{CO}_2$  gemischt mit Dampf oder eine Mischung von Wassergas und N bei Ggw. von feuchtem Platin der dunklen Entladung aus und erhält so über  $80^\circ$  Ammoniumformiat ( $2\text{N} + 3\text{H} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_2\text{NH}_2$ ), unter  $80^\circ$  Ammoniak.

3. Vf. beschreibt die Darst. von *Kalkstickstoff*, die Darst. von *Blausäure* aus Acetylen (1 Vol.) und N (2 Vol.) im elektr. Lichtbogen nach HOYERMANN, von Blausäure beim Durchschlagen von kleinen Flammenbändchen durch DOWSON nach GRUSKIEWICZ, aus Leuchtgas (bezw. Kohlengas) und Luft im elektr. Lichtbogen nach O'NEILL, die Darst. von *Aceton* und anderen Prodd. aus Bariuncyanamid durch die Ampère-Electrochemical-Comp., die Darst. von Cyanverb. aus Luft, Kohle und Alkali oder Erdalkali in der Weise, daß man einen Wärmeträger durch den Reaktionsraum laufen läßt, der demselben die erforderliche Wärme bringt und die Darst. von *Cyan* durch Elektrolyse einer feuerfl. Cyanidschmelze unter Regenerierung des Cyanids durch Zufuhr von N u. Wärme zur Kohlekathode, beides nach MEHNER.

4. Die Anbahnung der techn. Gewinnung von  $\text{HNO}_3$  aus N (mittels Funkenentladung) rührt wohl von Madame LEFÈVRE (1859) her. Vf. bespricht dann die verschiedenen neueren Verff. (PRIM, gleichzeitige Funkenentladung und dunkle Entladung; SIEMENS & HALSKE, dunkle Entladung; MAC DOUGALL, Lichtbogenentladung; COHN und GEISENBERGER, Elektrolyse von in Elektrolyten gelöster Luft, sowie die in praktischen Versuchsbetrieben stehenden Verff. der Atmospheric Products Company, von KOWALSKI und MOSCICKI und von BIRKELAND und EYDE (vgl. S. 409). — Zur Darst. von *salpetriger Säure* leitet HELBIG einen Strom von 3000—4000 Volt Spannung durch fl. Luft; so entsteht das *Salpetrigsäureanhydrid* als schwach himmelblaues, bei  $-110^\circ$  schm. Pulver. — PAULING erhitzt ein Gemisch von Luft und Wasserdampf oder von Luft und Wassergas so hoch, daß Dissociation des Wasserdampfes und B. von NO auftritt. — Vf. beschreibt dann noch die Verff. von OSTWALD u. MARSTON zur Darst. von Stickoxyden aus  $\text{NH}_3$  + Luft, resp. aus Luft, H und oxydierbaren Substanzen und bespricht die wissenschaftlichen Leistungen auf diesem Gebiet, die noch keine Klärung des Prozesses der Oxydation von N zu  $\text{HNO}_3$  zu bringen vermochten. (Z. f. angew. Ch. 18. 1761—66. 10/11. 1810—14. 17/11. 1843—52. 24/11. [21/8.] 1905. Berlin.) BLOCH.

Max Bodenstein, *Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft*. (Vortrag vor dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker.) Redner demonstriert, wie die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze auf technische Prozesse sich, entgegen NEUBURGERS Annahme (vgl. vorst. Referat), gerade bei diesem Problem einfach und fruchtbringend gestaltet und hier Schlüsse zieht, die durch die Praxis bestätigt werden. Die wissenschaftliche Klärung der Umwandlung von Stickstoff in *Stickoxyd* ist durch MUTHMANN und HOFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 438; C. 1903. I. 556) durch NERNST (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 261; C. 1904. II. 1368) und BRODE (Über die Oxydation des N in der Hochspannungs-

flamme, Halle 1905) tatsächlich erfolgt; sie zeigt in Übereinstimmung der Praxis, daß das Gleichgewicht:  $\frac{C_{NO}^2}{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} = K$  (oder  $\frac{M_{NO}^2}{M_{O_2} \cdot M_{N_2}} = K$ ) unabhängig ist von Volumen und Druck, daß nach  $C_{NO}^2 = K \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2}$  die Menge des NO am größten ist, wenn  $C_{O_2} = C_{N_2}$  ist, daß daher eine künstliche Anreicherung der Luft mit O wünschenswert, wenn auch nicht gerade von erheblichem praktischem Nutzen ist, daß der Prozeß ein rein thermischer ist, daß, je höher die Temperatur, um so höher die im Gleichgewicht befindliche Menge NO ist. Die Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen hat NERNST festgestellt; sie stimmen mit den nach:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{R \cdot T^2} \quad \text{und} \quad \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{2 \cdot q(T_1 - T_2)}{4 \cdot 584 T_1 \cdot T_2}$$

berechneten überein.

Temperatur	% NO gefunden	% NO berechnet
1538°	0,37	0,35
1760°	0,64	0,67
1922°	0,97	0,98
2927°	5	4,4.

Zu einer guten Ausbeute an NO, resp. zur Vermeidung von dessen raschem Zerfall bei der abfallenden Temperatur muß die Abkühlungszeit möglichst abgekürzt, die Abkühlungsfläche relativ groß werden; das gelingt bei den technisch in Betracht kommenden Verff. dadurch, daß die Flammenbogen aus den Gasen genommen werden. Ist der Prozeß ein rein thermischer, so läßt sich berechnen, daß man bei einem Bogen, der 4200° heiß ist, bei Annahme von 10% NO im Gleichgewicht pro Kilowattstunde 134 g HNO<sub>3</sub>, bei einem Bogen von 3200° 93,5 g HNO<sub>3</sub> pro Kilowattstunde erhalten kann; die besten Ausbeuten der Atmospheric Products Comp. (88 g) und von BIRKELAND und EYDE (102 g) sollen teilweise noch über diese theoretischen hinausgegangen sein, was nicht unmöglich ist. Trotzdem sind Verbesserungen im Verf. noch erwünscht. (Z. f. angew. Ch. 19. 14—21. 5/1. 1906. [3/12.\* 1905.] Leipzig.)

BLOCH.

L. Grimbert, *Gegenwart von Chlorat in Natriumnitrat*. Vf. fand in 3 verschiedenen, chloridfreien Proben von Natriumnitrat Chlorat, während die untersuchten Proben von Kaliumnitrat chloratfrei waren. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 98—100. 1/2.)

DÜSTERBEHN.

Rudolph Seldis, *Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation*. Vf. gibt in kurzen Umrissen die jetzt bei der Kalksandsteinfabrikation üblichen Verff. und erklärt dann den Härteprozeß folgendermaßen: Durch den in dem Härtekessel herrschenden Druck, bezw. die Temperatur wird ein Teil der SiO<sub>2</sub>, und zwar derjenige, welcher sich von Natur aus leicht aufschließen läßt, in den gelatinösen, bezw. kolloidalen Zustand übergeführt. Auf diese SiO<sub>2</sub> wirkt nun unter gleichzeitiger Bindung von W. das im Formling vorhandene Kalkhydrat ein, und es entsteht ein Calciumhydrosilikat, CaH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, welches die Härte des Steines verursacht. Hiernach ist der Kalkzusatz abhängig von der Menge der in dem Sande enthaltenen l. SiO<sub>2</sub>, und es ergibt sich ferner, wie durch Verss. bestätigt wurde, daß der beste Stein ein solcher ist, in dem die Mengen des Kalkhydrats und der aufschließbaren SiO<sub>2</sub> in molekularem Verhältnis stehen. Reiner Quarzsand ist unbrauchbar, am besten geeignet Feldspatsand, der durchschnittlich 5—7%

l. SiO<sub>2</sub> enthält. Hartes W. wirkt schädlich. Die einmal angebahnte chemische Rk. soll nicht mehr unterbrochen werden, weshalb darauf Gewicht zu legen ist, daß der Dampfdruck in dem Härtekessel keine Schwankungen erfährt. (Z. f. angew. Ch. 19. 181—83. 2/2. 1906. [29/12. 1905.] Berlin.) Woy.

**B. Kirsch**, *Eine Methode zur Bestimmung der Wärmedurchlässigkeit von Baumaterialien*. Man hat zwischen Wärmedurchlässigkeit und Wärmeleitung zu unterscheiden. Letztere beruht darauf, daß die Wärme von Element zu Element in materiellen Körpern weiter wandert, während die erstere den ganzen Komplex von Erscheinungen umfaßt, der beim Durchgang des Wärmestromes und dessen Übergängen beim Ein- u. Austritt in die wärmedurchlassende Wand und aus derselben sich abspielt. Der *Wärmeleitungskoeffizient* ist nach Vf. die Wärmemenge, die bei gleichmäßiger Strömung durch eine Fläche von 1 qm bei 1° Temperaturgefälle auf 1 m Länge in 1 Stde. hindurchtritt. Nach der Formel  $k = \frac{lx}{FA}$  läßt sich nach Vf. die Wärmedurchlässigkeitszahl in einem Kasten aus dem betreffenden Probestoff bestimmen, indem man die zugeführte Kalorienzahl  $x$ , die Oberfläche  $F$  u. die Dicke  $l$  ermittelt und hierauf das Temperaturgefälle  $\Delta$  nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes bestimmt. Man kann natürlich diese Bestst. noch vereinfachen, indem man das Verhältnis von zwei Materialien bezüglich ihrer Wärmedurchlässigkeit bestimmt oder diese Konstanten auf eine Einheit, wie z. B. Holz, bezieht. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 16. 52—63.) ROTH-Breslau.

**Sergius Kern**, *Über Lagermetalle mit Blei und Zinn*. In einem großen Werk St. Petersburgs bewährte sich eine Legierung von ca. 72% Pb, 21% Sn, 7% Sb zur Lagerung schwerer Schiffsmaschinenteile. F. der Legierung ist 255°, Erstarrungspunkt 242°. Zwei früher gebrauchte Legierungen mit 70, resp. 77% Pb, 15, resp. 0% Sn, 15, resp. 22% Sb und größerem Schmelzintervall waren weniger gut. Vf. gibt Legierungen mit Sn als Basis, vor allen solchen mit Pb den Vorzug und teilt beispielsweise folgende Zus. mit: Sn 84%, Sb 2,15%, Pb 6,25%, Cu 7% mit F. 225° u. Erstarrungspunkt 221°. (Chem. News 93. 47. 2/2. Petersburg.) MEUSSER.

**Wilhelm Gredinger**, *Über die Verarbeitung gefrorener und wieder aufgetauter Rüben*. Vf. erörtert die bei derartigen Zuckerrüben auftretenden Schwierigkeiten, die zu ihrer Überwindung Erfolg versprechenden Maßnahmen und seine hierbei gemachten Beobachtungen. Die Einzelheiten lassen sich im kurzen Auszug nicht wiedergeben. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 34. 700—4.) MACH.

**Friedrich Strohmayer**, *Über die von der Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie in der Campagne 1904/05 durchgeführten Versuche, betreffend das Dr. O. Friedrichsche Verfahren zur Gewinnung von reinem Rübenzuckersaft unter Anwendung von Formaldehyd*. Das genannte Verf. (DRP. 146 871; C. 1903. II. 1404) wurde in einer österreichischen u. in einer ungarischen Fabrik im Vergleich zu der normalen Arbeit durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse der unausgelaugten Diffusionsschnitte u. der einzelnen Fabriksprodd. werden tabellarisch wiedergegeben. Da das verarbeitete Rübenmaterial kein ganz normales war, ist ein abschließendes Urteil über den Wert des Verf. nicht möglich. Besonders auffallende u. sich unterscheidende Erscheinungen haben sich bei der *Formaldehydarbeit* nicht gezeigt. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 34. 685—99. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

**A. Gröger**, *Über die Nichtzuckerbewegung im Raffineriebetriebe*. Da über diesen

Gegenstand relativ wenige Beobachtungen vorliegen, teilt Vf. das Ergebnis einiger orientierender Bestst. über das Verhältnis von Asche: organischen Nichtzucker in den verschiedenen Abläufen der Raffinerie und der Raffineriemelasse mit, wie es sich aus der direkten Polarisation, der Polarisation nach HERLES, der Polarisation nach CLERGET und dem Rohrzuckergehalt berechnete. Vf. weist in seinen Erörterungen besonders darauf hin, daß der Ermittlung des Nichtzuckers, als aus der Differenz auf 100 bestimmter, große Unsicherheit anhaftet, und daß in ihr alle prinzipiellen Fehler der Zuckerbest. zum Ausdruck kommen. Auch die quantitative Beschaffenheit des Nichtzuckers ist von erheblichem Einfluß; vielleicht ist hierin zum Teil die Erklärung für die verschiedenen großen Trockensubstanzverluste der Raffinerien zu suchen. Vf. erörtert schliesslich die Ausführung der *Trockensubstanz-* und *Aschebestst.* in *Zuckerfabriksprodd.*, wie sie sich nach seinen Beobachtungen als zweckmäßig zeigt hat. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. 34. 705 bis 712. Prerau.) MACH.

Ch. Coffignier, *Über die Theorie der Firnisse.* Vf. wendet sich gegen die von TIXIER (Mon. scient. [4] 18. 413; 19. II. 576; C. 1904. II. 573; 1905. II. 721) aufgestellte Theorie und auch gegen einzelne von diesem gemachte tatsächliche Angaben. So widersprechen die angeführten FF. den Daten anderer Forscher und den eigenen Erfahrungen des Vfs., da er z. B. nie Harze von Zanzibar oder Madagaskar, F. 178 und 144°, beobachtet hat. Entgegen TIXIER konnte Vf. in dem Trockenrückstand von Lacken, die in demselben enthaltenen Öle durch Behandlung mit Amylalkohol nachweisen und quantitativ wieder abcheiden. Auch die von TIXIER aufgestellte Regel, daß die Kopale um so weniger Leinöl aufnehmen, je kondensierter dasselbe ist, widerspricht der Praxis des Vfs. Ferner spielt nach Vf., entgegen TIXIER, die Anwendung exotischer Terpentine bei der Darst. der englischen Lacke offenbar eine Rolle. Auch lassen sich nach Vf. mit *Holzöl* unter geeigneten Bedingungen gute Prodd. erzielen. Hinsichtlich anderer experimenteller Tatsachen bestehen noch Widersprüche zwischen den Angaben einzelner Forscher, die erst zu klären wären, bevor man eine allgemeinere Theorie über Firnisse u. Lacke aufzustellen vermag. (Mon. scient. [4] 20. I. 106—7. Febr.)

ROTH-Breslau.

H. v. Jüptner, *Zur Theorie des Wassergases.* Wassergas entsteht durch die Rkk.  $C + H_2O = CO + H_2$  und  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ . Bei hoher Temperatur überwiegt Rk. 1, bei niederer Rk. 2. Die kalorische Ausnutzung des Brennstoffes C ist annähernd die gleiche, da gleiche Volumina CO und  $H_2$  ungefähr denselben Brennwert besitzen. Die Ggw. des nicht brennbaren  $CO_2$ , welches mit erwärmt werden muß, vermindert jedoch den Heizeffekt des nach Gleichung 2 entstehenden Gasgemisches. Die entstehenden Gase stehen untereinander im Gleichgewicht gemäß der Gleichung:  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ . Das Massenwirkungsgesetz liefert hierfür:  $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = k \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}}$ . In Verbindung mit der ebenfalls stets

erfüllten Gleichung:  $CO_2 + C = 2CO$  folgt, daß das Verhältnis  $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$  wächst,

wenn der Druck abnimmt. Der Gehalt des Wassergases an brennbaren Gasen wird also mit sinkendem Druck steigen. Daher ist es nicht vorteilhaft, die Dampfspannung bei der Erzeugung des Wassergases zu groß zu machen. Unterhalb 4 Atmosphären ist es nicht notwendig, die Temperatur von 1000° zu überschreiten. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Erzeugung des Generatorgases, d. h. in Fällen, in denen das Wassergasgleichgewicht noch nicht erreicht ist. Die wirkliche Gaszusammensetzung wird sich der idealen um so mehr nähern, je höher die

Kohleschicht, u. je langsamer die Dampfgeschwindigkeit ist, ferner je feinstückiger und poröser die Kohle ist, und je höher die Temperatur liegt. Es ist zweckmässig, den Dampf bei den wenigst erhitzten Kohlenpartien einströmen zu lassen, so dass der CO-Gehalt des Gases im Weiterstreichen zunimmt. Hierbei ist der schädliche Zerfall des CO in CO<sub>2</sub> u. C ausgeschlossen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 121—24. [19/9.\* 1904.] Breslau. Wien.) SACKUR.

H. Becker, *Über die Giftigkeit der Chromverbindungen und die sich daraus für die Lederindustrie ergebenden Folgerungen.* Wenn auch bei dem sogen. Zweibadverf. in der *Chromlederindustrie* die giftigen Chromate verwandt werden, so liegt darin doch kaum eine grössere Gefahr, da weder von einem Verstäuben, noch von einem Verspritzen derselben die Rede sein kann. Im Leder findet sich das Chrom nur noch als Oxyd oder Oxydhydrat und scheidet damit aus der Zahl der giftigen Chromverbb. aus; das Chromoxyd ist als feiner Nd. zwischen den Lederfasern verteilt und vermag keine Wunden mehr hervorzurufen. Durch Unterweisung der Arbeiter, Reinlichkeit und nötigenfalls auch Anwendung von Respiratoren mit Watte, die mit Wismutlsg., unterschwefligsaurem Zink oder Kalk getränkt ist, Schutzmassregeln, die sich bei der Fabrikation von Chromaten bewährt haben, wird man den Forderungen der Hygiene völlig entsprechen. (Collegium 1906. 35—36. 27/1. und 37—44. 3/2. Frankfurt a/M.) ROTH-Breslau.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 167137 vom 16/1. 1904. [9/1. 1906].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren.* Bei dem Verf. werden als Ausgangsmaterialien zur Darst. von *Aldehyden, Alkoholen* und *Säuren* die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff und ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten *Ölen* oder *Fetten* entweichenden flüchtigen Destillate, bezw. Kondensate benutzt. Über die Beschaffenheit der als Nebenprodd. kaum beachteten, flüchtigen Blaseprodd. der Öle, welche ihres lästigen Geruchs wegen zumeist ohne vorherige Kondensation direkt in die Feuerung geleitet und verbrannt werden, ist bisher nur festgestellt worden, dass diese flüchtigen Prodd. Fettsäuren enthalten. Die dem vorliegenden Verf. zugrunde liegenden Unterss. haben nun ergeben: 1. dass die bei dem Blaseprozess entstehenden flüchtigen Prodd. ausser aus SS. zum grossen Teile aus Alkoholen und Aldehyden bestehen, die — wie die SS. — der Fettreihe angehören, und zwar sind es besonders die bisher ziemlich schwierig u. kostspielig zu beschaffenden Derivate von mittlerem Kohlenstoffgehalt, etwa von C<sub>6</sub> ab aufwärts. Der Rest besteht aus geringen Mengen Estern, Kondensationsprodd. der Aldehyde u. Metallsalzen der SS. (letztere gebildet aus dem Metall der Destillationsgefässe u. den SS. des Destillats); 2. dass auffallender Weise die Kpp. des grössten Teils der auf diese Weise gewonnenen Prodd. wesentlich über der Temperatur liegen, bei der die Öle und Fette mit Luft behandelt worden sind.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verarbeitung von 10 kg Blasedestillat aus *Ricinusöl* (hergestellt durch Einleiten von Luft bei 160°, wobei Selbsterwärmung bis 220° eintritt) auf etwa 1 kg Fettsäuregemisch, das durch fraktionierte Dest. in 0,2 kg *n-Capronsäure*, Kp. 200—205° u. 0,8 kg *n-Heptylsäure*, Kp. 200—225°, zerlegt

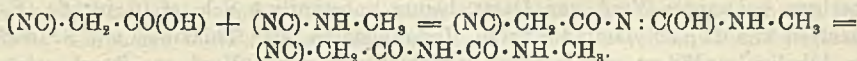


wird. sowie 3 kg *Önanthol*, Kp. 150—160°, und 2,5 kg Alkoholgemisch, das aus gleichen Mengen sek. *Heptylalkohol*, Kp. 165—169°, und sek. *Oktylalkohol*, Kp. 179 bis 180°, besteht. Ferner ist beschrieben die Verarbeitung des Blasedest. von *Rüböl* auf Fettsäuren, Kp. 195—250°, Alkohole vom Kp. 150° und höher, und Aldehyde vom Kp. 150° und höher; schließlic gibt das Kondensat aus *Leinöl* SS. vom Kp. 190° und höher, Alkohole und Ester, sowie Aldehyde vom Kp. 150° und höher.

Gemäß den Beispielen erfolgt die Abtrennung der Aldehyde durch Schütteln der Kondensate mit Bisulfitleg., Zusatz von Benzin zur schleimigen M. und Einleiten von schwefeliger S. bis zur Schichtenbildung.

Kl. 12 o. Nr. 167138 vom 6/12. 1904. [26/1. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs.** Es wurde die Beobachtung gemacht, daß *Cyanessigsäure* oder Halogenessigsäuren sehr leicht mit *Cyanamid* oder dessen Monoalkylderivaten reagieren. Die Rk. beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Komponenten mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels zusammenbringt. Unter Wasserabspaltung tritt dabei B. der entsprechenden Acidylcyanamidderivate ein. So entsteht z. B. aus *Cyanessigsäure* und *Cyanamid* das *Cyanacetylcyanamid*,  $(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ , F. 93°. In manchen Fällen, z. B. bei Anwendung von *Methylecyanamid*, bildet sich direkt das entsprechende Harnstoffderivat:



So gibt *Methylecyanamid* mit *Cyanessigsäure* in äth. Lsg. *Cyanacetylmethylharnstoff*, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 206°, der beim Behandeln mit Alkalien in *3-Methyl-2,6-dioxy-4-iminopyrimidin* übergeht. Aus *Methylecyanamid* und *Chloressigsäure* entsteht *Chloracetylmethylharnstoff*,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ .

Kl. 12 p. Nr. 167139 vom 22/11. 1904. [12/1. 1906].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Phenylnaphtimidazols.** Läßt man Nitroderivate des Benzaldehyds auf o-Naphtylendiaminsulfosäuren einwirken, behandelt die entstandenen Nitrobenzylidenverb. zunächst mit SS. und dann mit Reduktionsmitteln, bezw. vereinigt diese beiden Operationen in einer einzigen, so entstehen *Aminophenylnaphtimidazolsulfosäuren* der Formel:  $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{C}_{10}\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ . Es hat sich nun gezeigt, daß diese Sulfosäuren beim Verschmelzen mit Ätzalkalien ihre Sulfogruppen, bezw. eine derselben gegen die Hydroxylgruppe austauschen und in Oxyaminoderivate übergehen. Die als Ausgangsmaterial dienenden o-Naphtylendiaminsulfosäuren lassen sich erhalten durch Einw. von Diazoverbb. auf solche Naphtylaminsulfosäuren, bei welchen die Azogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt, u. darauffolgende Reduktion des Azofarbstoffes. Die Imidazolverb. aus *1,2-Naphtylendiamin-5,7-disulfosäure* und *m-Nitrobenzaldehyd* ist ein sandiges graugelbes Pulver, das bei der Reduktion *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure* liefert, ein gelbliches Pulver, zll. in W. und in Alkalien, aus saurer Lsg. aussalzbar; beim Verschmelzen mit Alkali entsteht *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure*, in W. wl., die Lsg. in Alkalien gibt beim Ansäuern mit Essigsäure die freie S. Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Darst. von *4-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure*, sowie von *3-Aminophenyl-5-oxy-2,3-naphtimidazol-7-sulfosäure* und von *3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure*.

Kl. 12p. Nr. 167140 vom 7/3. 1905. [12/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164424 vom 25/5. 1904; vgl. C. 1905. II. 1474.)

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat.** Zur Herst. des l. Doppelsalzes von Theobrominbarium mit Natriumsalicylat kann man auch so verfahren, daß man die B. des Theobrominbariums und eines Teiles des zur Entstehung der l. Verb. erforderlichen Natriumsalicylats in der Weise in einer Operation vereinigt, daß man *Theobrominnatrium* in wss. Lsg. mit der äquivalenten Menge *salicylsaurem Barium* zusammenbringt. Es bildet sich dabei Theobrominbarium und 2 Moleküle salicylsaures Natrium. Da nun, wie in dem Hauptpatent gezeigt ist, zur Gewinnung des l. Doppelsalzes auf 1 Molekül Theobromin 2 Moleküle Natriumsalicylat erforderlich sind (also auf 1 Mol. Theobrominbarium,  $(C_7H_7N_4O_2)_2Ba$ , 4 Mol. Natriumsalicylat), so muß man zu dem oben angegebenen Ansatz aus Theobrominnatrium (2 Mol.) und Bariumsalicylat (1 Mol.) noch 2 Mol. salicylsaures Natrium hinzufügen, um die wss. Lsg. des gewünschten Doppelsalzes zu erhalten, die durch Eindampfen im Vakuum leicht in trockene Pulverform übergeführt werden kann.

Kl. 22e. Nr. 167012 vom 22/1. 1905. [10/1. 1906].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.** Das Wesentliche des von dem bisherigen bekannten Verf. zur Darst. blauer substantiver Schwefelfarbstoffe (Verschmelzen von Diphenylaminderivaten, Indophenolen oder Thiazinen mit Schwefel oder Alkalipolysulfiden) grundsätzlich verschiedenen neuen Verf. zur Darst. solcher Schwefelfarbstoffe besteht darin, daß zum Aufbau derselben zwei heterogene Molekülgruppen, die beide bereits den zur B. des Farbstoffmoleküls erforderlichen Schwefel enthalten, miteinander kondensiert und die so erhaltenen Zwischenprodd. durch Behandlung mit Alkalien oder Schwefelalkalien in die Farbstoffe, bezw. deren Leukoverbb. übergeführt werden. Diese beiden Komponenten sind einerseits *geschwefelte Chinone, bezw. Hydrochinone*, andererseits die bekannten *mono- oder asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfosäuren*, bezw. die entsprechenden Mercaptane und Disulfide. Unter geschwefelten Chinonen werden hier alle diejenigen Verb. verstanden, welche aus Benzochinon oder Halogenderivaten desselben (Chloranil, Dichlorchinonen etc.) durch Einw. von Thiosulfaten, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkalien oder anderen zur Einführung von Schwefel in Chinone geeigneten Mitteln entstehen. Es ist nicht notwendig, diese zumeist amorphen Thioderivate der Chinone gesondert darzustellen und abzuschneiden, sondern man kann die Herst. derselben mit der Farbstoffbildung in einer Operation vornehmen. Danach wird das neue Verf. derart ausgeführt, daß man 1. *Benzochinon* oder Halogenderivate desselben, 2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel in Chinone geeignete Mittel, 3. mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfosäuren, bezw. die entsprechenden Mercaptane oder Disulfide in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läßt. Man erhält bei dieser Rk. zunächst, je nachdem sie in neutraler, saurer oder alkal. Lsg. vorgenommen worden ist, und je nach dem angewendeten Schwefelungsmittel, eine farblose bis braun gefärbte Lsg., bezw. Suspension. Die Farbstoffbildung vollzieht sich sodann bei deren Behandlung mit Alkalien oder Schwefelalkali. In ersterem Fall erhält man direkt den Farbstoff, in letzterem Fall in der Regel zugleich dessen Leukoverb., welche durch Luft oder dergl. zum Farbstoff oxydiert wird. Da die unter 3. genannten Verb. aus den entsprechenden Paradiaminen durch Thiosulfat bei Ggw. eines Oxydationsmittels entstehen, so erhält man die blauen Farbstoffe auch durch Kondensation der

unter 1. bezeichneten Verbb. mit den genannten Paradiaminen und Thiosulfat, eventuell unter Mitverwendung eines Oxydationsmittels, sofern man so viel Thiosulfat verwendet, das dessen Menge zur Darst. sowohl des geschwefelten Chinonderivats, als auch der Thiosulfosäure des p-Diamins ausreicht. — Die so erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkal. Bade in blauen bis blaugrünen Nuancen an. Die Färbungen besitzen hervorragende Waschechtheit und Säurekochechtheit, sind sehr lichtecht und zeigen eine für Farbstoffe dieser Klasse bemerkenswerte Chlorenchtheit. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Farbstoffe aus *Chloranil* oder *2,6-Dichlorchinon* oder *Benzochinon* und *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit und ohne intermediäre Abscheidung des geschwefelten Chinons.

**Kl. 22. Nr. 167159** vom 14/3. 1903. [6/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe*. Die photographische Platte für gelbes und rotes Licht sensibilisierende, im Benzolkern methylierte Farbstoffe der Cyanreihe werden nun erhalten, wenn man entweder die *Halogenalkylate des m- oder p-Toluchinolin*s mit denen des *Chinaldins*, bezw. des *m- oder p-Toluchinaldins*, oder die *Halogenalkylate des Chinolin*s mit denen des *m- oder p-Toluchinaldins* in alkoh. Lsg. mit Ätzalkali erhitzt. So wurden z. B. folgende neue Cyaninfarbstoffe unter Verwendung der von m- und p-Toluchinolin und m- und p-Toluchinaldin sich ableitenden Ammoniumbasen hergestellt: *Chinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin*, *Chinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin*, *m-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin*, *m-Toluchinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin*, *m-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin*, *p-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin*, *p-Toluchinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin*, *p-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin*. Die neuen Cyanine, besonders diejenigen, die Derivate des p-Toluchinaldins sind, und unter diesen speziell das *p-Toluchinaldinchinolinmetylcyanin* u. das *p-Toluchinaldin-p-toluchinolinäthylcyanin*, zeigen das gewünschte Sensibilisierungsvermögen für Rot und verleihen der photographischen Platte eine  $2\frac{1}{2}$ - bezw.  $1\frac{1}{2}$ -mal so große Empfindlichkeit für Rot als das alte Chinaldinchinolinocyanin. Das Jodid des letzteren wird aus *Toluchinaldinjodäthylat* und *p-Toluchinolinjodäthylat*, aus W. und A. umkristallisiert, als dunkelgrüne, glänzende Prismen (ll. in h. A., schwerer l. in h. W., swl. in k. W. mit rotvioletter Farbe) erhalten, das Jodid des ersteren aus p-Toluchinaldinjodmethylat und *Chinolinjodmethylat*, aus A. in feinen, blaugrünen Nadeln; aus Methylalkohol erhält man zunächst die gleichen Kristalle, die sich bei einigem Stehen in der Mutterlauge in derbe, messingglänzende Prismen verwandeln. Der Farbstoff ist zwl. in absol. A. und W., ll. in verd. A. mit rotvioletter Farbe, und hat eine etwas gelbere Nuance als der vorige.

**Kl. 22r. Nr. 167172** vom 19/2. 1904. [12/1. 1906].

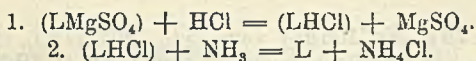
Henry William de Stucklé, Dieuze, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink*. Die Darst. geschieht durch Zers. von *Bariumzinkat* mit *Schwefelbarium* in Ggw. von metallischem *Zink*; um hierbei ein *Schwefelzink* von fettartiger Beschaffenheit u. großer Zerreiblichkeit zu gewinnen, arbeitet man in der Weise, das man nach der B. einer bestimmten Menge von Bariumzinkat in die Lsg. eine derartige Menge einer wss. Lsg. von Schwefelbarium einführt, das das gebildete Bariumzinkat nicht vollständig umgesetzt wird, zum Zwecke, die Lsg. des metallischen Zink während der Fällung von Schwefelzink aufrecht zu erhalten; durch den hierbei entwickelten Wasserstoff erhält das Schwefelzink fettartige Beschaffenheit u. leichte Zerreiblichkeit. Dabei kann die Entw. von Wasserstoff dadurch begünstigt werden, das man in einen App. aus gegen die Reaktionsprodd. indifferentem Material eine

gewisse Menge eines Metalles, wie z. B. Eisen, in mehr oder weniger fein verteiltem Zustande einführt und, wenn das Metall mit einer Sulfidschicht bedeckt ist, durch eine neue Menge frischen Metalles ersetzt.

Kl. 22: Nr. 166904 vom 30/8. 1904. [12/1. 1906].

W. Ssadikow, Petersburg, *Verfahren zur Reinigung von Leim*. Das Verf. bezweckt, die verschiedenen zahlreichen Verunreinigungen des Leims aus demselben zu entfernen u. beruht auf folgenden bisher unbekanntem Eigenschaften des Leimstoffs. Der Leim ist in gesättigten Neutralsalzlsgg. von solchen Neutralsalzen, welche nicht zu den Fällungsmitteln des Leims gerechnet werden, in der Kälte l., wie z. B. in NaCl, MgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Rhodansalzen etc. Der Leim ist ferner unter geeigneten Konzentrationsbedingungen ebenfalls in solchen Neutralsalzlsgg., welche als Fällungsmittel betrachtet worden sind, in der Wärme l., wie z. B. in 25 % ig. MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl etc. Aus seinen Neutralsalzlsgg. wird der Leim durch Ansäuern in der Kälte ausgefällt. Der Leim ist in 70 % ig., saurem A. l. Der Leim ist aus seiner sauren, alkoh. Lsg. durch die Neutralisation ausfällbar. Damit ein möglichst reiner Leim gewonnen wird, muß demnach folgendermaßen vorgegangen werden: Der Leim wird in der gesättigten Lsg. eines Neutralsalzes (25 % MgSO<sub>4</sub>, 30 % NaCl oder KCl u. anderen) gel., daraus durch Ansäuern ausgefällt und mit k. W. gewaschen. Man bringt alsdann den Leim in eine saure, alkoh. Lsg. und fällt ihn hieraus durch Neutralisation mit Alkali. Bei Anwendung von Magnesiumsulfat verfährt man z. B. folgendermaßen: Die mit k. W. gefüllte gequollene Leimmasse wird mit kalter, 25 % ig. Magnesiumsulfatlsg. gewaschen u. dann in einer solchen Lsg. unter Erwärmen gel. und h. filtriert. Beim Abkühlen trübt sich das Filtrat und scheidet Flocken aus. Man versetzt die k., trübe Lsg. mit 0,5 % ig. Salz- oder Schwefelsäure, welche in 25 % ig. Magnesiumsulfatlsg. gel. ist; es entsteht eine weiße, flockige Fällung, welche sich gut absetzt, gut filtrieren und auswaschen läßt. Sollten in der Salzlsg. noch Leimreste geblieben sein, so werden sie durch Aussalzen mit MgSO<sub>4</sub> gewonnen. Die ausgewaschene, schleimige, breiartige M., welche in k. W. unl. ist, wird in h. W. gel. und die abgekühlte, aber noch nicht erstarrte Lsg. wird mit so viel alkoh., schwacher Salzsäure versetzt, daß eine 1 % ig. Lsg. derselben entsteht, worauf man 2—3 Raumteile starken A. (Äthyl- oder Methylalkohol) hinzufügt und die saure, alkoh. Lsg., falls sie nicht klar ist, unter Anwendung von Tierkohle filtriert; der Leim wird aus dieser Lsg. durch die Neutralisation mit Ammoniak niedergeschlagen und mit A. oder W. gewaschen. Auf diese Weise sind alle Verunreinigungen vom Leim geschieden: Verseifungs- u. Zersetzungsprodd., reduzierende Substanzen u. andere Stoffe werden von k. W. aufgenommen, während der Leim selbst in letzteren unl. bleibt. Die Proteine u. Proteide sind teilweise aber beim Auflösen des Leims in h. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. und beim Ausfällen des Leims durch Ansäuern entfernt, wobei die Proteine etc. entweder in h. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. ungel. bleiben oder von SS. nicht ausgefällt werden. Sollten noch andere Beimengungen im Leime vorhanden sein oder noch kleine Reste von den oben erwähnten, ebenfalls Salze, gebundene oder beigemischte, zurückgeblieben sein, so werden diese durch Lösen des Leims in saurem A. und Ausfällen des Leims durch Neutralisation entfernt, wobei alle diese Beimengungen entweder in saurem A. unl. sind oder bei der Neutralisation in alkoh. Lsg. (Salze: CaCl<sub>2</sub>, Reste von MgSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) zurückbleiben. Auf diese Weise erhält man ganz reinen, fast aschefreien Leimstoff. Die chemischen Vorgänge, welche bei der Reinigung sich abspielen, können in der Weise erklärt werden, daß eine Verb. zwischen dem Leimstoff und dem Neutralsalz und zwischen dem Leimstoff und der S. eintritt. Leimstoff-Salz-Verb. ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in neutraler, k. gesättigter Salzlsg., wie Kochsalz u. dergl., l. ist, beim schwachen Ansäuern aber ausfällt, in dem Säure-

überschusse, in Alkali und bei der Ggw. von wenig A. sich wieder in Salzlg. löst. Mit S., wenn letztere im Überschusse genommen wird, setzt sich Leimstoff-Salz-Verb. in Leimstoff-S.-Verb. um, welch letztere in 70 % ig. A. l. ist; bei der Neutralisation der alkoh. Lsg. wird sie zers. und der Leimstoff als solcher ausgefällt. Man kann diese Rk. durch folgende Gleichung veranschaulichen, wo *L* die Leimstoffmolekel bedeutet:



**Kl. 22i. Nr. 166947** vom 26/1. 1905. [2/1. 1906].

**Max Elb**, G. m. b. H., Dresden-Löbtau, *Verfahren zur Herstellung eines leimartigen Stoffes durch Eindampfen von Sulfitzelluloseablaugen*. Um das durch Salzabscheidungen bewirkte Stoßen u. andere Übelstände beim Eindampfen von Sulfitzelluloseablaugen zwecks Gewinnung eines leimartigen Stoffes zu vermeiden, werden nunmehr den Ab-laugen vor dem Eindampfen *Aldehyd (Formaldehyd, Paraformaldehyd, Acetaldehyd, z. B. etwa 3—5% einer 40%ig. wss. Formaldehydls.)* zugesetzt. Worauf die Wrkg. dieses Zusatzes zurückzuführen ist, ist nicht ganz klar; einige Wahrscheinlichkeit liegt vor, daß sich der Aldehyd sowohl mit den schwefligsauren Salzen als auch mit den in der Lsg. enthaltenen Ligninsubstanzen zu nicht oder schwer kristallisierbaren Stoffen verbindet, welche sich beim Eindampfen nicht ausscheiden. Das erhaltene Prod. kann nach bekannten Methoden weiteren Reinigungsprozessen unterzogen werden, es kann durch Alkalien entfärbt werden, so daß eine neutrale, zu verschiedenen Zwecken brauchbare Substanz entsteht.

**Kl. 23a. Nr. 166866** vom 16/11. 1904. [15/1. 1906].

**Paul Piek**, Liverpool, *Verfahren zum Raffinieren und Konservieren von Fetten, Ölen u. dgl.* Das Raffinieren und Konservieren von Fetten und Ölen geschieht durch eine Behandlung mit getrockneten, h., indifferenten Gasen, beispielsweise Kohlensäure, worauf die freien Fettsäuren mittels trockenem, gasförmigem Ammoniak neutralisiert werden. Dadurch, daß die Fette und Öle durch die Vorbehandlung völlig entwässert und die Neutralisierung mittels gasförmigen Ammoniaks bewirkt wird, wird ein schleimiges oder unvollständiges Ausscheiden der Seife vermieden; außerdem läßt sich ein etwaiger Überschufs an Neutralisierungsmittel nach dem Entfernen der gebildeten Ammoniakseife durch einfaches Erhitzen aus dem Fett leicht und völlig entfernen.

**Kl. 23a. Nr. 166610** vom 7/6. 1903. [20/1. 1906].

**C. Dreymann**, Turin (Italien), *Verfahren zur Darstellung fester Fettsäuren*. Die Gewinnung *fester Fettsäuren* aus ungesättigten Fettsäuren oder deren Glyceriden geschieht durch Behandeln mit konz. Schwefelsäuren bei 60—120°, Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure durch Auswaschen mit W. oder Salzlg. und Überdestillieren des so erhaltenen Prod. im Vakuum mittels Wasserdampfes. Hierbei entsteht ein unreines, gefärbtes Prod. infolge Anwesenheit geringer Mengen nicht auswaschbarer Schwefelsäure. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß diese S. vor dem Destillieren mittels eines Oxyds, Carbonats oder eines anderen Bindungsmittels neutralisiert wird.

**Kl. 23a. Nr. 167107** vom 30/3. 1904. [16/1. 1906].

**Alexander de Hemptinne**, Geut, Belgien, *Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure oder dergl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkte*. Das Wesentliche des Verf. besteht darin, die bekannte Umwandlung der ungesättigten Säuren

oder der Glyceride in gesättigte Prodd. durch Anlagerung von Wasserstoff, z. B. die Umwandlung von *Ölsäure* in *Stearinsäure* gemäß der Gleichung:



dadurch zu bewirken, daß man *elektrische Glimmentladungen* auf eine äußerst fein verteilte und in Bewegung erhaltene Ölsäureschicht einwirken läßt.

**Kl. 24e. Nr. 166867** vom 15/9. 1903. [13/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. C. 1904. II. 1178.)

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt**, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Wassergas gemäß Patent 153840*. Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin verbessert, daß beim Warmblasen an den Eintrittsstellen der Luft zunächst Generatorgas erzeugt wird, u. an den Austrittsstellen unter nochmaliger Einführung von Luft eine vollständige Verbrennung des Generatorgases u. sofortige Abführung stattfindet, um für den Eintritt des Dampfes einen heißeren Wärmeherd zu bilden als für den Austritt des Wassergases. Dabei wird beim Gasen nach Abkühlung des Wärmeherdes für den Dampfeintritt eine Umkehrung der Dampfführung vorgenommen.

**Kl. 24e. Nr. 166868** vom 23/1. 1904. [13/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. vorstehend.)

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt**, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Gaserzeugung aus bitumenreichem Brennstoff*. Bei Verarbeitung von bitumenreichem Brennstoff nach dem Verf. des Hauptpat. gehen wertvolle leichte KW-stoffe (*Methan*) durch Zersetzung verloren; um dies zu vermeiden, wird das Verf. des Hauptpat. nun in der Weise ausgeführt, daß nach dem Aufgeben einer neuen Schicht frischen, bitumenreichen Brennstoffes, das in dem einen Wärmezentrum gebildet und durch die frische Beschickung hindurchgeführte Gas so lange, bis aus der neuen Schicht die schweren KW-stoffe ausgetrieben sind, nach dem durch Hauptpat. geschützten Verf. mit diesen durch das zweite Wärmezentrum hindurchgeleitet, alsdann aber die die leichten KW-stoffe in unzersetztem Zustande enthaltenden Gase unmittelbar, nachdem sie die frische, von den schweren KW-stoffen befreite Beschickungsschicht durchströmt haben, oberhalb der Beschickungsoberfläche abgeleitet werden. Bei Verwendung zweier Gaserzeugungskammern wird in der auf das Gasen nach dem Verf. des Hauptpat. folgenden Arbeitsperiode durch Einblasen von Luft oder Luft mit Dampf in beide Gaserzeugungskammern ein die leichten KW-stoffe enthaltendes Generator- oder Mischgas erzeugt; oder es wird in der auf das Gasen folgenden Arbeitsperiode durch Einblasen von Dampf in beide Gaserzeugungskammern ein die leichten KW stoffe enthaltendes Wassergas erzeugt, u. es folgt auf diese Arbeitsperiode eine Aufblaseperiode, bei welcher die Luft zu den Dampfeintrittsdüsen beider Gaserzeugungskammern eingeführt wird u. die Verbrennungserzeugnisse nach einem kurzen Wege durch den Brennstoff im unteren Teile der Gaserzeugungskammern abgeleitet werden.

**Kl. 24e. Nr. 166869** vom 16/2. 1904. [13/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. oben.)

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt**, Kalk b. Köln, *Verfahren und Gaserzeuger zur Herstellung von Wassergas*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die mittlere kühlere Brennstoffschicht durch eine Schicht von bei der Erwärmung Kohlensäure abgebenden Stoffen ersetzt oder ergänzt wird, um neben Anreicherung des Gases mit Kohlenoxyd auch durch Vermeidung zu starker Erwärmung der Mittelschicht dieselbe länger und besser für die Zers. des Restdampfes wirksam

zu erhalten. Dazu dient ein Gaserzeuger, bei welchem zwischen zwei Koks- oder Kohlenkammern eine dritte Kammer angeordnet ist, welche mit den ersteren durch Kanäle derart verbunden ist, daß beim Aufblasen die Abhitze aus den beiden Kammern durch diese dritte Kammer abgeleitet u. beim Gasen das Dampf-Wassergasgemisch auf seinem Wege zwischen den beiden Kammern durch diese dritte Kammer quer hindurchgeführt wird.

Kl. 26 a. Nr. 166380 vom 25/11. 1903. [3/1. 1906].

Wilhelm Heinemann, Bochum, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Ammoniak aus Koksofengasen durch Einleiten der Gase in konzentrierte Säure unter ununterbrochener Abführung des auf der Oberfläche der Säure sich abscheidenden Teers*. Um den Teer dauernd abzuführen, werden die ammoniakhaltigen Gase, z. B. mittels eines Dampfstrahlgebläses unter einem solchen Winkel dem Säurebad zugeführt, daß sie die Teerschicht fortblasen und zum Abfluß bringen. Dabei kann dem Strahlgebläse so viel S. zugeführt werden, wie dem Gehalt des Gases an Ammoniak entspricht. Das Säuregefäß kann ferner quer durch einen Überlauf geteilt werden, über welchen der abgeblasene Teer in einer besonderen Abteilung zum Abfluß gelangt.

## Bibliographie.

- Ahrens, F. B., Lehrbuch der chemischen Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. Grundzüge der Fabrikation von Zucker, Stärke, Alkohol, Bier u. Essig. Berlin 1905. gr. 8. VI und 356 SS. mit 129 Abbildungen. geb. Mark 9.
- Baly, E. C. C., Spectroscopy. London 1905. 8. 580 pg. with 168 illustrations. cloth. Mark 10,80.
- Bauer, E., Abriss der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik, mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie. Als Anhang zu den gärungstechnischen Untersuchungsmethoden des Verfassers. Braunschweig 1905. gr. 8. IX und 63 SS. mit 26 Figuren. Mark 3.
- Gärungstechnische Untersuchungsmethoden. 1891. 428 SS. mit 40 Fig. Mark 14.
- Baumhauer, H., Die neuere Entwicklung der Kristallographie. Braunschweig 1905. 8. VIII u. 184 SS. mit 46 Figuren. Mark 4.
- Bogorodski, A., Materialien zur Elektrochemie der anorganischen Verbindungen im sogenannten feuerflüssigen Zustande. Teil I: Präparative Untersuchungen, Elektrolyse und Leitfähigkeit. (Russisch.) Kasan 1905. gr. 8. X u. 371 SS. mit 7 Tafeln. Mark 6.
- Brode, J., Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle 1905. gr. 8. 63 SS. mit 19 Abbildungen. Mark 2,50.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 598 und 1038 SS. Mark 39.
- Browning, P. E., Index to the Literature of Indium, 1863—1903. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1905. roy. 8. 15 pg. Mark 1,50.
- Byrom, T. H., Physics and Chemistry of Mining. London 1905. 8. 172 SS. cloth. Mark 3,80.
- Cain, J. C., and Thorpe, J. F., Synthetic Dyestuffs and intermediate Products from which they are derived. London 1905. 8. 422 pg. cloth. Mark 16,50.

- Czapek, F.**, Biochemie der Pflanzen. Band II. Jena 1905. gr. 8. XII u. 1026 SS. Mark 25.
- Dammann, H.**, Über den Wasserhaushalt des Bodens. Berlin 1905. 8. 75 SS. Mark 1,80.
- Doelter, C.**, Physikalisch-chemische Mineralogie. Leipzig 1905. gr. 8. X und 272 SS. mit 66 Figuren. Mark 12.
- Eder, J. M.**, Geschichte der Photographie. 3. umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Halle 1905. gr. 8. XVI und 484 SS. mit 12 Tafeln und 148 Abbildungen. Mark 12.
- Findlay, A.**, The Phase Rule and its application. London 1904. 8. 378 pg. with 118 figures. bd. Mark 5.
- Fisher, W. W.**, Class-book of elementary Chemistry. 5. edition, revised and enlarged. Oxford 1905. 8. 342 pg. with 59 figures. cloth. Mark 5.
- Foerster, F.**, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1905. gr. 8. XVII u. 507 SS. mit 121 Figuren. Mark 20.
- Friedländer, P.**, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten u. mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente zusammengestellt. Teil VII: 1902—1904. Berlin 1905. Lex. 8. VI und 834 SS. Mark 32.  
Teil I—VI: 1877—1902. Mark 244.
- Goech, F. A., and Walker, C. F.**, Outlines of Inorganic Chemistry. London 1905. 8. cloth. Mark 7,50.
- Handbuch der Physik.** Unter Mitwirkung von R. ABEGG, P. DRUDE, K. EXNER, H. KAYSER u. a. herausgegeben von A. Winkelmann. 2. Auflage (6 Bände). Band IV: Elektrizität u. Magnetismus, Teil 1. 2. Hälfte. Leipzig 1905. gr. 8. XIV u. 730 SS. mit 140 Figuren. Mark 29.  
Band IV, jetzt vollständig, 1028 SS. mit 282 Fig. Mark 32. — Ferner erschien bisher: Band VI (Optik). 1. Hälfte. 1904. 440 SS. mit 170 Figuren. Mark 14. — Band I wird enthalten: Allgemeine Physik; Band II: Akustik; Band III: Wärme; Band V: Elektrizität, Teil 2.
- Haselbach**, Die Radioelemente u. die Stoffhypothese. Klagenfurt 1905. 8. 25 SS. mit 2 Tafeln. Mark 1.
- Herrmann, P.**, Verlustbestimmung und Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. Mit Vorwort von H. CLAASSEN. Magdeburg 1905. gr. 8. mit 72 Abbildungen. Mark 15.
- Hinds, J.**, Inorganic Chemistry, with the Elements of Physical and Theoretical Chemistry. 2. edition, revised. New-York 1905. 8. VIII and 651 pg. with figures. cloth. Mark 15.
- Immenkötter, T.**, Über Heizwertbestimmungen, mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. München 1905. gr. 8. VII u. 97 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 3.
- Osann, A.**, Beiträge zur chemischen Petrographie. Teil II: Analysen der Eruptivgesteine aus den Jahren 1884—1900. Mit Anhang: Analysen isolierter Gemengteile. Stuttgart 1905. kl. 4. VI und 266 SS. Mark 16.  
Das Werk schließt zeitlich an J. ROTHS „Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteine“ an; von Zeit zu Zeit sollen Fortsetzungen erscheinen. Teil I. 1903. 5 SS. mit 101 Tabellen. Mark 9.