

## Apparate.

G. T. Holloway, *Eine einfache Anwendung von Linsen zur Erleichterung des Ablesens des Ausschlages von Wagen.* Die Linse wird an der Vorderwand der Wage angebracht, geht mit dieser während der vorbereitenden Handgriffe in die Höhe, um bei der eigentlichen Auswägung eine bequeme Beobachtung der Skala zu gestatten. (The Analyst 31. 39. Febr. 1906. [6/12. 1905.\*]) Woy.

A. Villiers, *Waschflaschen.* Um an der Eintrittsstelle des Gases in die Absorptionsfl. eine möglichst gleichmäßige u. feine Verteilung des Gases zu erzielen, empfiehlt Vf., das zugeschmolzene Ende des Zuleitungsrohres in horizontaler Ebene mit Metalldrähten zu durchstoßen, die man dann herauslöst. Je nachdem man die Stärke des Drahtes wählt, kann man die Verteilung des Gases verfeinern. Zur Verhinderung des Zurücksteigens der Fl. fügt Vf. in das Zuleitungsrohr ein eingeschlifenes Rückschlagsventil ein, das so leicht ist, daß es durch die zurücksteigende Fl. gehoben u. in den Schliff eingedrückt wird. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 56—58. 15/2.) Woy.

A. T. Lincoln, *Ein neuer Bürettenhalter.* Der vom Vf. beschriebene, im Original abgebildete Bürettenhalter unterscheidet sich von bekannten Bürettenhaltern dadurch, daß die Büretten leicht aus den Messingklammern herausgenommen und hoch und niedrig gestellt werden können, wenn der Meniskus durch die Klammern verdeckt oder durch das die Klammern tragende kleine Brett undeutlich wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1442—43. Nov. 1905. Urbana, Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

A. Wohl, *Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum. Erwiderung an E. Erdmann.* (S. 521.) Vf. hat in der Abhandlung mit LOSANITSCH auf die Umgehung der kostspieligen Öl- oder Hg-Pumpe bei der Vakuumdest. (vgl. S. 425) hingewiesen; VALENTINER und SCHWARZ erzeugen das Vakuum aber mit einer Hg-Pumpe. ERDMANN'S Anordnung war noch nicht publiziert, trifft auch nicht das Wesentliche von des Vfs. Abhandlung, nämlich die Erfahrung, daß zur Vakuumdest. für die allgemein chemischen Zwecke nur Wasserstrahlpumpe u. ein einfaches Kohlerohr in fl. Luft, mit oder ohne Vakuummessung nach MAC LEOD, nötig sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 513—14. 10/2. [31/1.]) BLOCH.

F. W. Küster und Fritz Abegg, *Chlorwasserstoffentwicklungsapparat.* Der App. (Fig. 26) zeigt viele Vorzüge bei der Darstellung von Chlorwasserstoffgas in einem gut regulierbaren Strom, wobei der Druck des Gases konstant und beliebig groß zu machen ist. Flasche A (jede der Flaschen hat ein Fassungsvermögen von 3—4 l) ist zur Hälfte mit konz., roher  $H_2SO_4$  gefüllt, C mit konz., roher HCl; in E wird nach Aufhören der Gasentnahme durch die Nachentw. ein Teil der  $H_2SO_4$  emporgedrückt. D ist in A eingeschliften, mit Bindfaden befestigt, und Schliff u.

Bindfaden sind mit einem dicken Umguß von Paraffin versehen; das Gleiche gilt für *F*. Am wichtigsten Teil, dem HCl-Zuführungsrohr *BB*, muß das Rohr über *J* zur genügenden und gleichmäßigen Ausbildung des Druckes entsprechend lang sein. *J* dient nur zum vollständigen Absperren des Säurezuflusses. Bei *H* ist die Glasröhre durch einen starken Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn unterbrochen. Hier erfolgt die Regulierung des Säurezuflusses. Bei *G* ist die Zufuß-

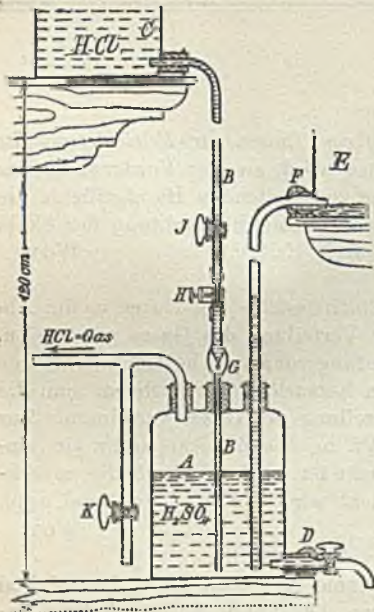


Fig. 26.

geschwindigkeit sichtbar. Von hier aus bis zum Ende ist die Röhre starkwandig, aber ganz eng. — Ist *A* mit  $H_2SO_4$  gefüllt, so schließt man *H* und gießt, während *J* offen ist, HCl in *C*, öffnet rasch *H* u. schließt es wieder, wodurch *BB* (außer *G*) mit HCl gefüllt ist. Man stellt dann einen Überdruck in *A* her, durch welchen *S*. nach *E* aufsteigt, und bringt die HCl-Flasche so hoch an, daß die *S*. im Steigrohr gerade *E* erreicht. (Druckhöhe der HCl zur Steighöhe der  $H_2SO_4$  = 1,8 [Vol.-Gew. der  $H_2SO_4$ ]: 1,2 [Vol.-Gew. der HCl].) Bildet sich am Ende des HCl-Zufußrohres eine HCl-Blase, so bleibt diese als schützendes Gaspolster zwischen HCl und  $H_2SO_4$ , u. die Wechselwrkg. der SS. hört auf; es findet fast keine Nachentw. statt. Die Unterbrechung des Gasstromes, resp. die Wiedereingebrauchnahme geschieht mittels *J* u. *H*, die Beseitigung des Überdruckes durch (das Steigrohr und) *K*. Die bei *D* zum Abfließen zu bringende verbrauchte *S*. (Gemisch von HCl und  $H_2SO_4$ ) ist zur  $H_2S$ -Darstellung zu verwenden. — Der

gleiche App. eignet sich wohl auch zur Darstellung von schwefliger Säure aus Sulfidflauge und  $H_2SO_4$ .

KÜSTER erwähnt dann, daß sein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat (Chem.-Ztg. 29. 158; C. 1905. I. 977) dem von BLTZ abgeänderten WINKLERSchen (Chem.-Ztg. 29. 809; C. 1905. II. 589) vorzuziehen ist, was Ausnutzung der Materialien, Seltenheit der Neufüllung, Durchsichtigkeit, Preis, Einfachheit, Leistungsfähigkeit und Druckregelung anbelangt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 89—93. 15/11. 1905.)

BLOCH.

Erich Ladenburg und Erich Lehmann, Über ein Glasmanometer nach dem Prinzip der Bourdonschen Spirale. Das Manometer dient zur Druckmessung bei Gasen, die wie Ozon oder Chlor Quecksilber und andere Metalle angreifen. Es besteht aus einem flachen,  $\Pi$ -förmig gebogenen Glasrohr, das in eine feine, zugeschmolzene rechtwinklig umgebogene Spitze endet. Dieser Spitze steht eine zweite feste Glasspitze gegenüber; die Entfernung beider wird mkr. gemessen. Mikroskop und Manometer sind auf derselben Grundplatte befestigt. Der Ausschlag beträgt 2—4 mm pro Atmosphäre. Die Konstanz des Nullpunktes ist vorzüglich. Der Versuchsfehler dürfte ca.  $\frac{1}{2}$  mm Hg betragen. Für größere Ausschläge muß man das Instrument eichen, weil die Bewegung der Spitze keine absolute Gerade ist. 3—4° Temperaturdifferenz sind unschädlich. Man kann das Instrument mit Spiegel-

ablesung versehen, wodurch die Genauigkeit sehr vergrößert wird (z. B.  $60^\circ$  pro Atmosphäre; also eine Bestimmbarkeit des Druckes bis auf ca.  $\frac{1}{30}$  mm.) Das Instrument kann auch zur Druckmessung von sehr geringen Gasmengen dienen. (Hersteller: BITTER, Charlottenburg, Pestalozzi-Str. 33.) (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 20—22. 15/2. [Jan.] Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

C. V. Boys, *Gaskalorimeter*. Das HARTLEY-JUNKERSSCHE Gaskalorimeter gibt zwar genaue Resultate, ist jedoch bei der Benutzung ziemlich unbequem. Da neuerdings z. B. in London das Leuchtgas auf seinen Verbrennungswert geprüft werden muß, so ist es wünschenswert, ein praktischeres Kalorimeter zu besitzen, und Vf. hofft, daß das von ihm entworfene allen Bedürfnissen genügt; es kann in wenigen Minuten zur Prüfung aller seiner Teile auseinander genommen werden. Die durch die Verbrennung des Gases erzeugte Wärme wird durch ein Wasserkalorimeter gemessen; die Einzelheiten der Konstruktion wurde durch eine Abbildung erläutert.  $\frac{1}{4}$  Stunde nach Anbrennen des Gases hat das W. bereits eine stationäre Temperatur angenommen, die um nicht mehr als  $0,15^\circ$  schwankt. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 122—30. 8/2. 1906. [7/12.\* 1905].) SACKUR.

M. U. Schoop, *Über einen neuen elektrischen Ofen mit Kryptolheizung*. Das für die Aufnahme des Kryptols bestimmte „Strombett“ hat hier die Form eines der Länge nach geteilten Zylinders, läßt sich aber auch beliebig anders gestalten. Zur Stromleitung dienen zwei aus einem Kohlenzylinder für Primärelemente gesägte Stücke, die an geeigneter Stelle in den Ofen eingemauert sind, u. zur Vermeidung allzugroßer Erhitzung an den Klemmen auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Länge verkupfert werden. Da die Hauptmenge des aus Leitern 1. und 2. Klasse zusammengesetzten körnigen Gemisches „Kryptol“ Graphit ist, so scheint es zweckmäßig, für vollständigen Luftabschluß zu sorgen, um eine Verbrennung der Kohle zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  zu vermeiden. Die Temperaturregulierung erfolgt rationell durch Wegnahme von Kryptol, bequemer durch Regulierung der angelegten Spannung, am einfachsten, wenn man mit einer Akkumulatorenbatterie arbeitet und nach Bedarf Zellen zu- oder abschaltet. Vf. hat den Ofen zur Reduktion von Eisenoxydstaub verwendet, den er in einer pendelnd aufgehängten, mit Thermometereinrichtung versehenen Trommel aus 2—4 m starkem, emaillierten Eisenblech erhitzte. (Elektrochem. Ztschr. 12. 221—23. Febr. Paris.) LEIMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Über die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden*. Die in einem binären System vom eutektischen Punkte nach dem höchstschmelzenden Stoffe verlaufende p-T-Linie muß in der Nähe des Tripelpunktes nicht nur ein Druck-, sondern auch ein Temperaturmaximum haben. Vf. diskutiert die p-x-Durchschnitte vom Tripelpunkte aus bei etwas höheren Temperaturen an der Hand von komplizierten Diagrammen. Die Ausführungen entziehen sich einer Wiedergabe. (Z. f. physik. Ch. 54. 498—509. 30/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Smits, *Beitrag zur Kenntnis der P-x- und P-T-Linien für den Fall, daß zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissoziiert*. (Cf. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß hinsichtlich der Phasenlehre das Eigentümliche einer Verb. erst dann hervortritt, wenn sie einigermassen in ihre Kompo-

nennten zerfällt. Das Eigentümliche liegt darin, daß sich der Tripelpunkt zu einer Linie ausdehnt, u. daß die dissociierende Verb. also nicht einen Dreiphasenpunkt, sondern eine Dreiphasenlinie besitzt. Der F. unter dem Dreiphasendruck ist nicht die höchste Dreiphasentemperatur, sondern liegt ein wenig unter der Maximaldreiphasentemperatur. Für den Fall, daß die Dampfspannung der Verb. unterhalb derjenigen der Komponenten liegt, wird sich eine Dreiphasenlinie mit einem Minimum und zwei Maximis realisieren lassen. Eine eingehende Wiedergabe ist bei der Kompliziertheit der besprochenen Diagramme nicht möglich. (Z. f. physik. Ch. 54. 513—31. 13/2. 1906. [Sept. 1905.] Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. der Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

Philip Blackman, *Lösung: Fraktionierte Extraktion*. Wenn ein Stoff in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln l. ist, dann kann eine bestimmte Menge von ihm, die in dem einen Lösungsmittel gelöst ist, leichter aus der Lsg. extrahiert werden, wenn man das andere Lösungsmittel in einzelnen Portionen, anstatt auf einmal, zum Ausschütteln anwendet. Dieser Satz wird durch eine mathematische Rechnung bewiesen. (Chem. News 93. 72. 16/2. East London. Technical College.) SACKUR.

J. v. Zawidzki und M. Centnerszwer, *Über retrograde Mischung und Entmischung*. Für kritische Gleichgewichte nimmt das Phasengesetz die Gestalt an: „Zahl der Freiheiten = Zahl der Komponenten  $- 1 -$  Zahl der Phasen“ aus der sich sofort eine Analogie zwischen kritischen Gleichgewichtserscheinungen in Systemen aus 2 Komponenten und 2 Phasen und in Systemen aus 3 Komponenten und 3 Phasen ergibt. Am meisten charakteristisch für binäre Systeme sind die von KUENEN beobachteten Erscheinungen der retrograden Kondensation u. Verdampfung. Ihnen entsprechen in ternären Systemen (bestehend aus zwei teilweise mischbaren Fl., in denen ein dritter Stoff aufgelöst ist) ganz analoge Erscheinungen der retrograden Mischung u. Entmischung, die im folgenden bestehen: In binären Systemen ist die kritische Mischungstemperatur ( $t_k$ ) zugleich ihre höchste Entmischungstemperatur ( $t_m$ ), dagegen in ternären Systemen sind diese beiden Temperaturen voneinander verschieden. Für jede Temperatur  $t_z$ , die unterhalb  $t_m$  liegt, existieren in binären Systemen je zwei korrespondierende, aber verschieden zusammengesetzte Gemenge, die sich bei derselben entmischen. In einem dieser Gemenge erscheint dabei die neue fl. Phase oben, in dem anderen unten (normale Entmischung). Die ternären Systeme zeigen dasselbe Verhalten nur bei Temperaturen, die unterhalb  $t_k$  liegen. Dagegen in dem Temperaturintervall  $t_m - t_k$  äußert sich die Entmischung derart, daß in beiden korrespondierenden Gemengen die neue fl. Phase nur oben oder nur unten erscheint. Dies ist die retrograde Entmischung erster oder zweiter Art.

Bei konstanter Temperatur und veränderlichem Volumen äußert sie sich darin, daß die bei Volumenvergrößerung des Systems auftretende zweite fl. Phase nur bis zu einem gewissen Betrage zunimmt, um bei weiterer Volumenvergrößerung abzunehmen und wieder zu verschwinden. (Ann. der Physik [4] 19. 426—31. 8/2. 1906. [21/12. 1905.] Riga. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

Earl of Berkeley u. E. G. J. Hartley, *Bestimmung des osmotischen Druckes von Lösungen durch die Messung ihres Dampfdruckes*. Die Vff. haben schon früher den osmotischen Druck von Rohrzucker in W. direkt gemessen (Proc. Royal Soc. London 73. 436; C. 1904. II. 387) und hoffen, bald neue Zahlen, die mit einem verbesserten App. gefunden wurden, veröffentlichen zu können. Da ihre Werte stark von den aus den Gasgesetzen berechneten abweichen, haben sie zur Kontrolle Dampfdruckmessungen nach der Methode von OSTWALD u. WALKER ausgeführt. Bei ihrer Prüfung zeigte es sich, daß das 2. Absorptionsgefäß stets an Gewicht

verlor. Die Ursache dieses Fehlers beruht wahrscheinlich auf einer Ausdehnung der Luftblasen infolge Verringerung des hydrostatischen Druckes im 2. Gefäß und einer hierdurch bedingten Aufnahme von W. durch diese. Dieser Fehler wird vermieden, wenn man die Luft nicht durch die Fl., sondern über sie hinwegstreichen läßt. Die schließliche gewählte App.-Form wird durch eine Abbildung erläutert. Zur Absorption des Wasserdampfes wurde  $H_2SO_4$  benutzt u. die endgültigen Verss. mit aller erdenklicher Vorsicht bei 12—19° ausgeführt. Die Konzentration des Rohrzuckers wurde zwischen 285 u. 660 g in 1000 ccm W. variiert; der osmotische

Druck  $P$  wurde nach der Gleichung  $P = \frac{A \cdot \rho}{\sigma} \cdot \ln \frac{p}{p_1}$  berechnet, wenn  $p$  und  $p_1$

den Dampfdruck von W. und Lsg.,  $\sigma$  die D. von W. bei der betreffenden Temperatur,  $A$  den Barometerstand und  $\rho$  die Dampfdichte des W. bedeutet. Setzt man nach ARRHENIUS an Stelle der D. des W. die der Lsg., so erhält man nicht unbedeutende Differenzen (bis zu 30%) mit den direkt bestimmten Werten, nach der ersten Berechnungsweise jedoch gute Übereinstimmung bis auf etwa 5%. Für verd. Lsgg. gehen beide Formeln ineinander über, für konzentrierte ist es jedoch korrekter, wie der Vf. theoretisch ableitet, die D. des W. einzuführen. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 156—69. 8/2. 1906. [7/12.\* 1905.]) SACKUR.

P. S. Barlow, *Über den osmotischen Druck verdünnter, wässriger Lösungen.* (Vgl. S. 455.) Die vorliegenden Verss. haben den Zweck, festzustellen, ob man den osmotischen Druck verd., wss. Lsgg. genügend genau nach der direkten Methode messen kann. Dies gelingt nicht, denn stets wird das W. der Außenzelle aus der Luft und vor allem aus der Tonzelle Verunreinigungen aufnehmen, die ihm seinerseits einen osmotischen Druck geben. Der Gleichgewichtszustand stellt sich erst nach mehreren Wochen ein; stärkere Rohrzuckerlsgg. können daher nicht gemessen werden, weil sie in diesem Zeitraum zum Teil invertiert sind. 0,002-n. Rohrzuckerlsgg. gaben auch noch mehrere Wochen einen viel zu niedrigen Wert, desgleichen sehr verd. Lsgg. von  $K_2SO_4$ . Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, daß unter allen Umständen das Aufsenwasser selbst bei Abschluß der Luft Verunreinigungen aufgenommen hatte; auch die Leitfähigkeit von mit reinem Kaolin behandeltem W. nahm zu. Man mißt daher nicht den wahren osmotischen Druck der Lsg., sondern nur seine Differenz gegen den der Außenlsg. Wir sind also nach wie vor für verd. Lsgg. auf Bestst. des Siede- oder Gefrierpunktes angewiesen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 229—40. [27/11.\* 1905.]) SACKUR.

J. Hunt Wilson, *Einige Konzentrationszellen in Methyl- und Äthylalkohol.* Es liegen noch keine Messungen über Konzentrationsketten in nicht wss. Lsgg. vor; doch ist deren Unters. wichtig, besonders zur Entscheidung der Gültigkeit der Ionentheorie für nicht wässrige Lösungen. Vf. untersucht Ketten von der Form  $Ag | AgNO_3, 0,1\text{-n.} | AgNO_3, 0,01\text{ n.} | Ag$  in *Methyl- und Äthylalkohol* und prüft die

Gültigkeit der NERNSTschen Formel:  $T = 0,0002 \frac{2v}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2}$ . Die Gegen-

wart von Feuchtigkeit wurde nach Möglichkeit ausgeschlossen. Die Verss. wurden bei 0 und 25° ausgeführt, da die Dissociation unvollkommen und auch unbekannt ist, sind die osmotischen Drucke  $p_1$  und  $p_2$  nicht bekannt. Nach der Ionentheorie  $p$  jedoch ist das Verhältnis gleich dem Quotienten der Leitfähigkeiten, die von JONES und BASSETT (Amer. Chem. J. 32. 420; C. 1905. I. 71) gemessen wurden. Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist durchaus befriedigend; die Differenzen sind mit sehr wenigen Ausnahmen geringer als 5 Millivolt. (Amer. Chem. J. 35. 78—84. Jan. 1906. [20/7. 1905.] Easton Pt.) SACKUR.

**W. A. Douglas Rudge**, *Versuche über die Zurückhaltung einer elektrischen Ladung durch Gase*. Wenn eine gewöhnliche Vakuumröhre oder Glühlampe teilweise mit Zinnfolie überzogen wird, so wirkt sie als Kondensator, indem die Zinnfolie die Rolle des einen, die in der Röhre zurückgebliebene Luft die Rolle des andern Konduktors übernimmt. Vf. fand, daßs man auch einen Kondensator erhält, wenn man die Zinnfolie durch ein zweites Vakuum ersetzt, mit dem man die erste Vakuumröhre als Mantel umgibt. Ähnlich wie Luft wirkte auch ein Rückstand von  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $SO_2$ .  $H_2$  hielt die Ladung nicht so lange wie die anderen Gase zurück. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 194—96. 31/1. 1906. [27/11. 1905.\*] St. Johns College.) LEIMBACH.

**Emil Bose**, *Blitzröhren*. Einer Prioritätsreklamation von OTTO NAIRZ gegenüber, der Blitzröhren durch 10 Minuten lange Einw. eines Hochspannungslichtbogens auf Sand erhalten hat, bemerkt der Vf., daßs die Verhältnisse bei seinen Verss. (cf. S. 304), denen des Blitzes weit ähnlicher waren, da nur sekundenlange oscillatorische Entladungen benutzt waren. Daßs ein Lichtbogen Quarz schmilzt, war ja längst bekannt. (Physikalische Ztschr. 7. 136.) W. A. ROTH-Berlin.

**J. F. Davidson**, *Bemerkungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen*. Vf. zerstäubt Salz-Lsgg. in einer gewöhnlichen Bunsenflamme und mißt den von 400 Volt erzeugten Strom mittels eines D'ARSONVALSchen Galvanometers. Die bisher über Leitfähigkeit von Flammen publizierten Unterss. werden rekapituliert. Vf. nimmt als Kathoden wasserdurchspülte Röhren. Wenn die Anode die Flamme überhaupt berührt, ist ihre Temperatur, ihre Fläche und ihr Material ohne Einfluß. Ebenso ist die Temperatur der Kathode irrelevant, nur die der Flamme von Einfluß. Änderung der Flächengröße oder Lage der Kathode ändert die Stromstärke. Enthält eine Elektrode (z. B. ein Holzkohlestab, ein unreines Pt-Blech) Alkali, so steigt die Stromstärke sofort. Im Kegel einer reinen Flamme bilden sich zahlreiche Ionen, die sich aber direkt über dem Kegel wieder vereinigen. Die Wrkg. der Salz- und der Flammenionen superponiert sich. Überzieht man die Kathode mit Salz, so erhält man mit 300 Volt weit stärkere Ströme als mit Salzflammen (z. B. mit  $KCl$   $\frac{1}{40}$  Amp., mit Na-Salzen  $\frac{1}{60}$  Amp., mit Ca-Salzen, die relativ langsam abbrennen,  $\frac{1}{300}$  Amp.) WEHNELT (Ann. der Physik [4] 14. 425; C. 1904. II. 580) hatte mit elektrisch geheizten Kathoden, die mit Alkalisalz überzogen waren, kleine Ströme erhalten. Die Kathode muß die Flammentemperatur annehmen, damit das Salz der Pt-Oberfläche ionisiert werden kann. Pt hält die Salze besonders lange fest. Die Lage der Anode ist bei salzübergogener Kathode nicht gleichgültig. Nähern der Elektroden verstärkt den Strom. Überzieht man die Anode, so wiederholen sich die beschriebenen Erscheinungen, aber die Stromstärke ist nur ca.  $\frac{1}{4}$  so groß wie bei überzogener Kathode. Vf. gibt eine Methode an, mit einem mit  $CaO$  überzogenen Pt-Draht als Kathode u. einem zweiten daneben in der Flamme befindlichen Draht als Anode einen Wechselstrom gleichzurichten. (Cf. S. 725 WEHNELT.)

Vf. schließt, daßs die Stromstärke um so größer ist, je näher die Elektroden, besonders die Kathoden, mit dem Sitz der Ionisation verbunden sind. Nur die Temperatur der Flamme, bzw. des Salzes ist von Belang. (Physikalische Ztschr. 7. 108—12. 15/2. 1906. [25/11. 1905.] Berkeley. Kalif. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

**Aug. Becker**, *Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen*. Bemerkung zu der Arbeit von A. RIGHI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 207; C. 1905. II. 1214). Die von RIGHI nicht sicher nachgewiesene Leitfähigkeitserhöhung von festen Isolatoren beim Bestrahlen

mit Ra hat Vf. früher schon (Ann. der Physik [4] 12. 124) einwandfrei konstatiert. Der Leitungsstrom ist der Spannung angenähert proportional u. von der Richtung des Stromes unabhängig. Sie steigt während des Bestrahleins an und sinkt nach dem Aufhören allmählich auf Null ab. Die  $\beta$ -Strahlen (d. h. schnelle Kathodenstrahlen) scheinen der wirksame Teil der Strahlung zu sein. Auf Gasbläschen im Inneren des Dielektrikums, z. B. des Paraffins läßt sich der Leitfähigkeitzuwachs nicht zurückzuführen, wie RIGNI meint. (Physikalische Ztschr. 7. 107—8. 15/2. 1906. [2/12. 1905.] Kiel) W. A. ROTH-Berlin.

Georges Meslin, *Über die Messung magnetischer Konstanten.* (Ann. Chim. Phys. [8] 7. 145—94. Febr. — C. 1905. I. 649. 1080. 1294; II. 5. 370.) SACKUR.

André Broca, *Über die Dauer der Entladung in Röntgenröhren.* Nach einem Verf., dessen Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, gelingt es dem Vf., die Dauer einer einzelnen Entladung in einer Röntgenröhre zu bestimmen, u. er erhält folgende Tabelle:

Länge der äquivalenten Funkenstrecke in cm	Zeit in Sek.
6	0,000 67
8	0,000 58
9	0,000 54
10	0,000 5.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 271—73. [29/1.\*])

SACKUR.

J. J. Thomson, *Einige Versuche mit Kanalstrahlen.* Aus vorliegender Arbeit sei nur erwähnt, daß die vom Radium ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen als Kanalstrahlen von sehr großer Geschwindigkeit betrachtet werden müssen. Die kleinste Geschwindigkeit, die ein  $\alpha$ -Teilchen besitzen kann, wenn es noch imstande ist, eine positive Ladung festzuhalten, ist  $v = 1,4 \cdot 10^8$  cm/sec. Eine Metallplatte, die lange Zeit unter der Wrkg. von Kanalstrahlen steht, verwittert. Ein Na-Salz strahlt, von den Kanalstrahlen getroffen, gelbes Licht aus, in dem die D-Linie sehr glänzend ist. Diese Linie wird nicht erhalten, wenn die Strahlen auf Na-Metall fallen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 212—14. 31/1. 1906. [27/11. 1905].) LEIMBACH.

J. Stark, *Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektren der positiven Atomionen.* Die positiven Atomionen eines chemischen Elementes können dessen Linienspektren emittieren. Da nach W. WIENS Unterss. die Teilchen der Kanalstrahlen positiv geladene chemische Atome oder Atomgruppen von großer Geschwindigkeit sind, so ist zu erwarten, daß das Licht, welches Kanalstrahlen in einem Gas zur Emission bringen, zum Teil ein Linienspektrum besitzt und an seinen sämtlichen Linien den Doppler-Effekt beobachten läßt. Bei der Wiedervereinigung von positiven Atomionen der Kanalstrahlen mit negativen Elektronen des von den Kanalstrahlen ionisierten Gases zu neutralen Atomen kommt ein Bandenspektrum zur Emission, dessen Träger nicht die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen besitzt, und dessen Spektrallinien, im Gegensatz zum Linienspektrum, die gleiche Lage und Breite haben, mögen sie normal oder parallel zu den Kanalstrahlen beobachtet werden, also den Doppler-Effekt nicht zeigen. Die B. eines Bandenspektrums neben dem Linienspektrum ist für  $H_2$  und  $N_2$  experimentell bestätigt worden, ebenso auch der Doppler-Effekt für die Linien des Serienspektrums von Wasserstoff ( $H\beta$ ,  $H\gamma$  . . .), wogegen sich der Doppler-Effekt in keinem der zahlreichen Spektrogramme des Bandenspektrums zeigte. Doppler-Effekt zeigten außerdem noch Linie  $\lambda = 3995,3$  des Stickstofflinienspektrums, während das

Bandenspektrum des  $N_2$  auch bei großer Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unveränderte Lage bewahrte, ferner die Hg-Linien 5461,0 — 4358,6 — 4046,8 — 3650,3, wenn auch nur in geringem Maße, dann die erste Nebenserie des Na und die Linie  $\lambda = 4044,29$  des violetten Duplets der Hauptserie des K.

Vf. kommt zu nachstehenden Folgerungen: die Träger der Linien des zweiten  $H_2$ -Spektrums und des Bandenspektrums von  $N_2$  sind nicht positive Atomionen. Der Träger aller Linien der  $H_2$ -Serie ( $H\alpha$ ,  $H\beta$  . . .) ist das einwertige positive Wasserstoffion. Einwertige, positive Atomionen sind auch Träger der Hauptserie und ersten Nebenserie der Alkalien und des Hg, u. entsprechendes läßt sich nach Analogie für die andern Elemente annehmen. Die Best. der Valenzzahl des Ions der einzelnen Serie bleibt der speziellen Unters. vorbehalten. Aus dem Vorzeichen des Zeeman-Effekts, den die Serienlinien zeigen, ist zu folgern, daß ihre Emissionszentren negative Elektronen sind, die sich also in den positiven Atomionen neben der positiven Ladung befinden müssen und in dem elektrischen Feld der positiven Ladung Schwingungen unter Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen ausführen. Aus der Tatsache, daß Serienspektren der chemischen Elemente positive Atomionen als Träger haben, erklärt sich auch ungezwungen die bekannte Erscheinung, daß Serienlinien durch Druckveränderungen verschoben werden, und es läßt sich sogar umgekehrt schließen, daß alle Linien eines chemischen Elementes, welche durch Druck verschoben werden können, positive Atomionen zu Trägern haben.

Zum Schluß gibt Vf. noch einen historischen Überblick. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. Mathemat. physikal. Klasse 1905. 459—71. [5/11. 1905]. Göttingen.)

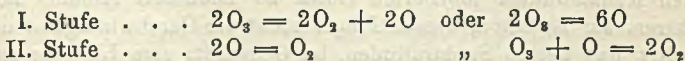
LEIMBACH.

George Senter, *Katalyse durch Fermente. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Euler.* (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 420; C. 1905. II. 1572.) Vf. zählt die Gründe auf, warum er, entgegen der Ansicht von EULER, bei der Meinung bleibt, daß die Katalyse durch Katalasen eine heterogene Rk. ist, deren Geschwindigkeit durch Diffusion bedingt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 126—28. 10/2. [4/1.] London.)

RONA.

## Anorganische Chemie.

Stephan Jahn, *Beiträge zur Kenntnis des Ozons.* II. Über die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei verschiedenem Druck. (Siehe auch Z. f. anorg. Ch. 42. 203; C. 1905. I. 4.) Nach einer Vermutung von NERNST konnte die bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons umgekehrt proportional sein der Konzentration des anwesenden Sauerstoffs. Vf. hat auf NERNSTs Anregung diese Ansicht experimentell zu stützen gesucht, und dabei gefunden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der ersten Potenz des  $O_2$ -Druckes umgekehrt proportional ist, und es sich wahrscheinlich um die Rk.  $O + O_3 = 2O_2$  handelt. Wenn man den als bimolekular erwiesenen Gesamtvorgang,  $2O_3 = 3O_2$ , in Einzelkk. auflöst, so sind verschiedene Auffassungen möglich:



Hieraus wird unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes u. der chemischen Dynamik folgendes abgeleitet: 1. Je nachdem sich die Zerfallsgeschwindigkeit unabhängig von dem während des Prozesses herrschenden Sauerstoffdruck zeigt, oder mit seiner Abnahme in zweiter Potenz ansteigt, mißt man in der Reaktionskonstante die Geschwindigkeit der primären Ozonspaltung oder den Quotienten

$\frac{k_2}{K_1^2 [O_2]^2}$ , in welchem  $K_1^2$  als Quadrat des Gleichgewichtskoeffizienten der Rk.



$O_3 = O_3 + O$  definiert ist. 2. Wächst die Geschwindigkeit der Desozonisation verkehrt proportional mit dem Sauerstoffdruck, so wird die Geschwindigkeitskonstante durch den Ausdruck  $\frac{2k_4}{K_1[O_2]}$  definiert, und man misst den durch die Rk.  $O_3 + O = 2O_2$  verursachten Umsatz.

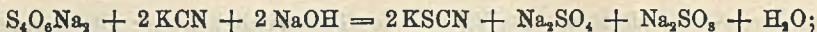
Die Analyse des Ozonzerfalles besteht also darin, daß man die Konstante der Geschwindigkeit als Funktion des  $O_2$ -Druckes zu ermitteln sucht; ist dabei eine Abhängigkeit nicht zu erkennen, so misst man eine nur durch die  $O_3$ -Konzentration bestimmte primäre Rk. Erweist sich aber die Konstante der ersten oder zweiten Potenz des  $O_2$ -Druckes verkehrt proportional, so misst man entweder eine durch das oben als viertes oder als drittes angegebene Schema versinnbildlichte sekundäre Rk. Der Vers. hat zu Gunsten des ersteren (4.) entschieden. Vf. diskutiert, warum diese Rk. wahrscheinlich ist, untersucht, inwiefern durch das Ergebnis der Arbeit quantitative Beziehungen in der Kinetik des Sauerstoffs aufgedeckt werden können, und zeigt, daß im Gasraum, falls katalytische Wrkgg. ausgeschlossen sind, die  $O_3$ -B. aus atomistischem O mit merklicher Geschwindigkeit erst eintreten kann, wenn die Ozonkonzentration, resp. deren Potential, einen vom Partialdruck des  $O_2$  abhängigen Überspannungswert angenommen hat. Eine Best. der Dissociation des  $O_3$  würde auch gestatten, ein Maß der Vereinigungsfähigkeit von freiem O zu  $O_3$  aufzustellen. Bei den experimentellen Verss. zeigte sich schliesslich, daß bei der Temperatur von  $127^\circ$  eine, wenn auch langsame, Oxydation des Stickstoffs stattfindet.

Die Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des  $O_3$  geschahen nach einem dynamischen und einem statischen Verf. bei  $127^\circ \pm 0,2$ .

A. Dynamisches Verfahren. Hierbei benutzte Vf. die von CLEMENT angegebene Versuchsanordnung mit für diese vorliegende Arbeit angebrachten erforderlichen Modifikationen. Zur Berechnung dienten Formeln, die sich von denen CLEMENTS nicht wesentlich unterscheiden. (Ann. der Physik 13. 1080; C. 1904. II. 79.) Vgl. auch das Original. Da CLEMENT und WARBURG für die Zerfallskonstante  $\beta$  bei Atmosphärendruck je einen verschiedenen Wert gefunden hatten, so kam es zunächst darauf an, den zutreffenderen bei konstantem Druck zu ermitteln. In guter Übereinstimmung mit WARBURG fand Vf.:  $\beta_{127^\circ} = 1,24 \cdot 10^{-6}$  ( $1,19 \cdot 10^{-6}$ ). Ebenso konnte WARBURGS Beobachtung über den Einfluß der Feuchtigkeit bestätigt werden. Nach weiteren Verss. bei vermindertem Druck ergab sich nun die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, indem bei einem mittleren Druck von  $p = 761$  die Reaktionskonstante  $= 1,24$ , bei  $p = 300$  die Konstante 3,22 gefunden wurde. Dasselbe Resultat wurde auch bei Verss. gewonnen, in denen eine Verdünnung des ozonisierten  $O_2$ -Stromes durch Luft bewirkt wurde.

B. Das statische Verfahren, welches WARBURG schon benutzt hatte, verwendete Vf., um noch weiter seine Beobachtung über den Zerfall in ihrer Abhängigkeit vom Druck des  $O_2$  zu stützen. Es gelang denn auch hier nach Überwindung gewisser Schwierigkeiten, die erste Beobachtung zu bestätigen. Die Nebeneinanderstellung der nach dem Gesetze der bimolekularen und monomolekularen Rk. berechneten Konstanten lehrt, daß bei dem größeren hier angewendeten Druck bis 73,6 mm Hg, die Rk. so gut wie bimolekular verläuft. Vgl. die Berechnungen und Tabellen im Original. (Z. f. anorg. Ch. 48. 260—93. 15/2. 1906. [31/12. 1905.] Göttingen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

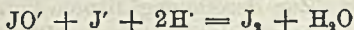
A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Natriumtetrathionat und -dithionat.* (III. Mitteilung, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1728 und 3277; C. 1905. I. 1524; II. 1620.) Aus 1 Mol. Natriumtetrathionat und KCN in alkal. Lsg. entstehen 2 Mol. Kaliumrhodanat u. je 1 Mol. Natriumsulfat u. Natriumsulfid:



also weder Cyanat, noch Dithionat, wie erwartet werden konnte; die Tetrathionsäure zerfällt hier im Sinne der Gleichung:  $S_4O_6 = SO_2 + SO_3 + S_2$ ; die B. von Sulfat ist so zu erklären, daß die 2 Atome S an das KCN addiert werden, u. der O sich an das eine Mol. Sulfit anlagert, wobei es zu Sulfat wird. — Auf *Dithionate* und auf Kaliumsulfid wirkt KCN weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen, auch nicht bei Ggw. von überschüssiger NaOH ein. — Auf diese Tatsachen läßt sich vielleicht ein Nachweis oder eine quantitative *Bestimmung von Natriumthiosulfat* bei Ggw. von Natriumsulfid gründen; denn der Nachweis geringer Mengen Thiosulfat neben größeren Mengen von Sulfiten ist wegen der Löslichkeit des S in  $SO_2$ , resp. angesäuertes Sulfitlg., nicht sicher. — Über den qualitativen Nachweis von Sulfit, Sulfat u. Rhodanat, sowie über die Unters. des quantitativen Verlaufes der Rk. siehe das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 509—13. 10/2. [31/1.])

BLOCH.

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. I. und II.* Nach Potentialmessungen nimmt die Stärke der 3 SS. vom Typus  $HXO_3$  in der Reihenfolge ab  $HClO_3$ ,  $HBrO_3$ ,  $HJO_3$  und die Oxydationsgeschwindigkeit in der gleichen Reihenfolge zu. Es müssen bei der Reduktion der SS. also Zwischenrkk. auftreten. — Die Methodik der Unters. von Zwischenrkk. wird besprochen. Im zweiten Teil behandelt Vf. die primäre Oxydation des Jodions. (Isolierungsverss.) Die Annahme der B. der Hypojoditstufe ist bei einigen Rkk. die einzig plausible Erklärung, in fast allen Fällen ist sie wahrscheinlich. Vf. nimmt also als primäre (momentane) Rk. an:  $Oxydans + J' = JO' + Oxydans$  reduziert, und als Folgerk. (langsam):  $3JO' = JO_3' + 2J'$ . In einer Natriumbicarbonat-Kohlensäure-Lsg. oder in einer Borsäurelg. entsteht kein Jodat, sondern nur Jod. Die Rk.:



verläuft nahezu vollständig. Durch Zusatz einer schwachen S. kann man die Menge des Jodats in der Lsg. zu jeder Zeit bestimmen.

Ist die Bicarbonatlg. mit  $CO_2$  gesättigt (Rk. mit Phenolphthalein farblos, also  $H' > 1 \times 10^{-9}$ ), so läßt sich Jod und Hypojodit scharf mit Thiosulfat titrieren. Das Hypojodit oxydiert das Thiosulfat wahrscheinlich zu Sulfat. Man kann also Jod + Hypojodit u. nach Zusatz von S. das Jodat für sich titrieren. — Vf. untersucht folgende Oxydationen: 1.  $MnO_4'$  u.  $J'$  bildet in neutraler Lsg. nicht momentan  $JO_3'$ , wohl aber sehr rasch. Verdünnung verlangsamt die B. von  $JO_3'$ . In einer Borsäure-Borax-Lsg. entsteht überhaupt kein Jodat. In neutraler Lsg. ist also folgendes Schema anzunehmen: primär rasch:  $MnO_4' + 2J' = MnO_3' + 2JO'$ ; sekundär rasch:  $MnO_4' + 3MnO_3' + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH'$ ; sekundär langsam:  $3JO' = JO_3' + 2J'$ . 2.  $HClO + J'$ . Auch hier ist die Jodatbildung langsam, während die  $HClO$  in einer momentanen Rk. verbraucht wird. In Borsäurelg. findet sich sehr wenig Jodat, das stets sekundär entsteht. 3.  $S_2O_8'' + J'$ . Jodat bildet sich nur in alkal. Lsgg. Bei der Oxydation von  $AgJ$  durch  $(NH_4)_2S_2O_8$  in saurer Lsg. zu  $AgJO_3$  wird sich ebenfalls intermediär das sehr zersetzliche Silberhypoiodit bilden. 4.  $O_3 + J'$ . Es bildet sich Jodpentoxyd (weißer Nebel). Kann das Ozon auf das vorhandene Jod einwirken, so bildet sich mehr  $JO_3'$ , als wenn die Berührung beider nach Möglichkeit vermieden wird. Bei langsamer Zugabe des Ozons (in Borax-Borsäure-Lsg.) wird nur ca. 1% des  $J'$  zu  $JO_3$  oxydiert, so daß auch hier die sekundäre B. des  $JO_3'$  höchst wahrscheinlich ist. 5. Bei der Rk.  $Cl + J'$  entsteht, wie bei  $O_3$  und  $HClO$ , Jodat durch Einw. des Chlors auf nicht dissociertes Jod. Das Jodat nimmt mit abnehmender  $J'$ -Konzentration und zunehmender Menge des freien Jods zu. Auch bei dieser Oxydation des Jods ist  $HJO$

als Zwischenstufe wahrscheinlich. 6. Bei der momentan verlaufenden Reaktion  $\text{HClO}_2 + \text{HJ}$  ist eine direkte Oxydation zu Jodat annehmbar, aber nicht unbedingt sicher.

Vf. stellt die einschlägigen kinetischen Unterss. fremder Autoren zusammen. Die Rkk. zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{J}'$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{J}'$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{J}'$ , sowie zwischen  $\text{JO}_3'$  und  $\text{J}'$  sind, wenn man die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Beziehungen annimmt, nicht leicht anders zu erklären, als durch Annahme einer primären Oxydation zu  $\text{HJO}$ . Für die drei Rkk.,  $\text{BrO}_3' + \text{J}'$ ,  $\text{ClO}_3' + \text{J}'$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{J}'$ , ist die Annahme ebenfalls die einfachste.

Es gibt „Nichtmetalljodide“, die durch Hydrolyse primär  $\text{HJO}$  bilden, z. B. Jodylsuccinimid. Beim Reduzieren von Jod ist eine Zwischenrk.:



wahrscheinlich. Das  $\text{HJO}$  oxydiert dann die reduzierende Substanz.  $\text{HJO}$  ist dann also der aktive Bestandteil der Jodlsg. Da die  $\text{HJO}$ -Konzentration der  $\text{H}'$ - und der  $\text{J}'$ -Konzentration umgekehrt proportional ist, werden  $\text{H}'$  und  $\text{J}'$  die Rk. verzögern.

Bei den Rkk. des  $\text{J}'$  mit sauerstofffreien Oxydationsmitteln ist die primäre B. von  $\text{HJO}$  unwahrscheinlich. Das für Jod Gesagte gilt wahrscheinlich auch für Chlor und Brom. Die B. von  $\text{HClO}$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Cl}_2$ , von  $\text{KClO}$  als Zwischenprod. bei der B. von Chlorat ist bekannt.

Schließlich berechnet Vf. die EMK. von Oxydations- und Reduktionsrkk. (bei  $25^\circ$  und auf den OSTWALD'schen Nullpunkt bezogen).  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{HClO}$  und  $\text{Cl}_2$  sind stärkere Oxydationsmittel als  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{HJO}$  und  $\text{J}_2$ .  $\text{JO}_3'$  ist innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes ein stärkeres Oxydationsmittel als eine Hypojoditlsg. gleicher Konzentration. Es scheint, als wenn der Weg der Rk. bedingt ist, als durch den chemischen Charakter der reagierenden Substanzen. (Z. f. physik. Ch. 54. 463—97. 30/1.)

W. A. ROTH-Berlin.

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen*. III. *Zur Kenntnis des Chlordioxyds* (cf. vorst. Ref.).  $\text{ClO}_2$  ist vielfach quantitativ aus  $\text{HClO}_2$  durch Reduktion oder Zers. dargestellt worden; doch konnte nie bewiesen werden, daß es primär entsteht. Vf. stellt die bisher über  $\text{ClO}_2$  u. Chlorit publizierten Unterss. mit ihren oft widerspruchsvollen Angaben zusammen. Die Unterss. des Vfs. beschränken sich auf die wss. Lsg. des  $\text{ClO}_2$ . Mit  $\text{HJ}$  reagieren sie quantitativ unter Jodabscheidung. Mit  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{SO}_2$  lassen sie sich nicht titrieren.

Vf. stellt das  $\text{ClO}_2$  — mit  $\text{CO}_2$  gemischt — aus einem feuchten, vor Licht geschützten Gemenge von  $\text{KClO}_3$  und Oxalsäure dar. Es wird in W. von  $0^\circ$  gelöst (ca. 1  $\text{ClO}_2$  in 5 l). Beim Herst. aus  $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ist es stets durch Chlor verunreinigt. Mit Alkali erhält man ungefärbte, alkal. reagierende, beständige Lsgg. von  $\text{KClO}_3 + \text{KClO}_2$ , die kaum Chlorid enthält. Ganz reine  $\text{HClO}$ -freie Lsgg. von  $\text{HClO}_2$  scheinen, den bisherigen Angaben zuwider, beständig zu sein.  $\text{HClO}_2$  oxydiert im Gegensatz zu ihren alkal. Lsgg. sehr stark. Beim Titrieren des gel.  $\text{ClO}_2$  mittels Thiosulfat muß man auf die Flüchtigkeit des  $\text{ClO}_2$  achten und nach dem Zusatz von  $\text{KJ}$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. kurze Zeit warten, bis alles Jod ausgeschieden ist. Das Ergebnis der Titration ist von der Konzentration der Lsgg. und der Reihenfolge der Mischung unabhängig. Da  $\text{Cl}_2$  in saurer und neutraler Lsg. gleich viel Jod frei macht,  $\text{ClO}_2$  aber in saurer ca. 5 mal so viel als in neutraler (genauer 4,8), so kann man  $\text{Cl}_2$  und  $\text{ClO}_2$  angenähert nebeneinander bestimmen; doch kann man kleine  $\text{Cl}_2$ -Mengen neben viel  $\text{ClO}_2$  so nicht nachweisen. Da bei der Rk. von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{ClO}_2$   $\text{ClO}_3'$  entsteht, kann man mit  $\text{FeSO}_4$  nicht titrieren.

Aus Lsgg., die  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  enthalten, vertreibt ein Luftstrom leicht alles  $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ . Die Lsgg. von  $\text{ClO}_2$  bilden im Dunkeln langsam, im Licht schneller  $\text{HCl}$  und  $\text{HClO}_2$ .  $\text{Cl}_2$  enthalten sie, wenn aus  $\text{KClO}_3$  und Oxalsäure dargestellt, so gut wie gar nicht. Vf. verwendet stets mehrere Titrationsmethoden, die einander kontrollieren.

Verteilungsverss. von  $\text{ClO}_2$  zwischen W. und  $\text{CCl}_4$  bei 0 und  $25^\circ$  zeigen, daß  $\text{ClO}_2$  in beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht hat.  $\frac{C_{\text{CCl}_4}}{C_{\text{HO}}}$  wird bei  $0^\circ$  zu 1,17—1,27, bei  $25^\circ$  zu 1,60—1,69 gefunden. Die wss. Lsg. ist also praktisch nicht dissociiert (Änderung der Konzentration im Verhältnis 1:100). Da verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{KClO}_3$ -Lsgg. ohne Einfluß auf die Verteilung sind, findet keine merkliche Hydrolyse statt.

Die Gefrierpunktserniedrigungen (für Gehalt an  $\text{CO}_2$  und S. korr.) sind die für Formel  $\text{ClO}_2$  berechneten (0,197 und 0,225 statt 0,221). Dasselbe ergibt sich für reinere Lsgg. in einem größeren Konzentrationsintervall. Der kryohydratische Punkt des Hydrats ist  $0,790^\circ$  (0,40 molar.), der Umwandlungspunkt  $18,2^\circ$  (1,6 molar.). Die Anwendung eines zweiten Hydrats ist nicht anzunehmen. Die Löslichkeit des Hydrats nimmt mit steigender Temperatur zu, die des fl.  $\text{ClO}_2$  ab. Einen wahren F. hat das Hydrat nicht. Bei ca.  $15^\circ$  ist der Gasdruck der Lsg. eine Atmosphäre. Die Zus. des Hydrats, die schwer zu bestimmen ist, ist  $\text{ClO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} (+1\text{H}_2\text{O})$ . Die Analogie mit dem Brom- und dem Chlorhydrat ist groß. Mit  $\text{CCl}_4$  scheint das Hydrat eine Verb. zu bilden.

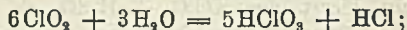
In saurer Lsg. tritt mit  $J'$  die Rk. ein:  $\text{ClO}_2 + 5J' = 5J + \text{Cl}' + \text{H}_2\text{O}$ , in neutraler:  $3\text{ClO}_2 + 5J' = 2\text{JO}_3' + 3\text{Cl}' + 3J$ , in Bicarbonat-Kohlensäure-Lsg.:  $\text{ClO}_2 + J' = \text{ClO}_2' + J$ . Das  $\text{ClO}_2'$  reagiert mit  $\text{H}'$  weiter, so daß die Bruttork. 2. herauskommt. Vielleicht existieren noch weitere Zwischenrkk. Ein Chlorit ist in einer Bicarbonat-Kohlensäure-Lsg. beständig.

Mit  $\text{Zn}$  in neutraler Lsg. tritt primär die Rk. ein:

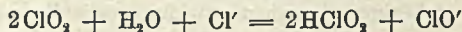


Durch  $\text{NO}_2'$  wird  $\text{ClO}_2$  nicht glatt zu  $\text{Cl}'$  reduziert; es scheint sich  $\text{ClO}_2'$  zu bilden, unter primärem Auftreten von  $\text{KClO}_2$ . Vf. kann in der Tat in einer Bicarbonat- $\text{CO}_2$ -Lsg. 70—80% der theoretischen  $\text{KClO}_2$ -Menge nachweisen. Die primäre Rk. ist:  $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2' = \text{NO}_3' + 2\text{HClO}_2$ ; die Folgereaktion:  $\text{HClO}_2 + 2\text{NO}_2' = 2\text{NO}_3' + \text{Cl}' + \text{H}\cdot\text{HClO}_2$  scheint auch bei der Rk. mit  $\text{FeSO}_4$  aufzutreten, wenn Vf. auch nur  $\text{HClO}_2$  nachweisen kann. Mit Arsenit reagiert  $\text{ClO}_2$  nicht der einfachen Formel entsprechend; es wird mehr  $\text{ClO}_2$  verbraucht; also scheint eine Zwischenstufe vorhanden zu sein ( $\text{HClO}_2$ ).

Mit W. tritt bei 0 und  $60^\circ$  folgende Rk. ein:



$\text{HCl}$ , vor allem aber Chlorion beschleunigt die Rk. Die Rk.:



wird, der Theorie entsprechend, in Bezug auf  $\text{Cl}'$  monomolekular und in Bezug auf  $\text{ClO}_2$  bimolekular gefunden. Chlorat hat keinen Einfluß. Wasserstoffionen beschleunigen die Rk., aber nicht ihrer Menge proportional. Der Temperaturkoeffizient:

$\frac{K_t + 10}{K_t}$  berechnet sich zu 2,25.

$\text{HClO}_2$  ist, da bei ihrer Zers. eine höhere u. eine niedrigere Oxydationsstufe von Chlor ( $\text{HClO}_2$  und  $\text{HCl}$ ) entstehen, ein „Primäroxyd“. Sie ist, wie viele Primäroxyde, unbeständig.

Vf. stellt die physikalischen Eigenschaften der Halogene und Chloroxyde zusammen. Die des  $\text{ClO}_2$  fallen meist zwischen die des Chlors und des Broms. Ebenso sind die Rkk. mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}'$  und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  denen des Chlors analog. (Z. f. physik. Ch. 54. 569—608. 13/2. Leipzig. Phys.-chem. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur R. Ling u. Theodore Rendle, *Zur Entfernung von Arsen aus Salzsäure bei der Marsh-Berzelius-Probe*. Bei der von der englischen Kommission angenommenen Methode von ROHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 31; C. 1901. I. 475), bei der das Arsen nach Zusatz von  $\text{HBr}$  abdestilliert wird, stört außer der langen Arbeitszeit und den großen Verlusten an S. der Umstand, daß schon eine sehr reine S. anzuwenden ist. Die Methode von REINSCH in ihrer Anwendungsweise von THORNE ist auch auf weniger reine S. anwendbar. Das Verf. von CANTONI und CHAUTEYS (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 364; C. 1905. I. 1481) hat dagegen völlig versagt, führte aber zu folgender, sehr brauchbarer Arbeitsweise: Zu etwa 1,5 Liter Handlssalzsäure etwa der D. 1,1 gibt man 40 ccm Holzgeist und 5—10 g As-freies Zink. Die Flasche verbindet man durch einen Korkstopfen mit einem Rückfluschkühler und befestigt in den Korken durch einen Glasstab eine Rolle elektrolytischen Kupfers, die etwa 120 Quadratzoll Oberfläche hat. Den Rückfluschkühler schließt man an eine Luftpumpe an u. erhitzt den Flascheninhalt etwa 3 Stdn. lang, in welcher Zeit die Kupferrolle wenigstens einmal auszuwechseln u. zu reinigen ist. Das Arsen wird auf diesem Wege völlig entfernt. (The Analyst 31. 37—38. Febr. 1906. [6/12. 1905.\*]) Woy.

W. Ternent Cooke, *Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium*. Man hatte bisher keinerlei Verbb. von Argon und Helium mit anderen Elementen erhalten; da solche Verbb., wenn sie überhaupt möglich sind, wahrscheinlich stark endotherm sind, so erschien es wünschenswert, neue Verss. bei hohen Temperaturen anzustellen, besonders da dem Vf. größere Mengen beider Gase zur Verfügung standen (die Gase wurden dem Vf. von Sir WILLIAM RAMSAY überlassen). Daher wurden Dampfdichtebest. verschiedener Elemente in beiden Gasen bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300° ausgeführt. Höhere Werte für die Dampfdichte können als Anzeichen einer Verb. angesehen werden, selbst wenn diese sich nur teilweise gebildet hat. Der benutzte App. war dem VICTOR MEYERschen nachgebildet, die Erhitzung wurde durch einen Widerstandsofen vorgenommen und die Temperatur mit einem Platin/Platinrhodiumelement gemessen. Die benutzten Gase Argon und Helium wurden durch die spektroskopische Analyse als völlig rein befunden u. in ihnen die Dampfdichten von Zn, Cd, Hg, S, Se u. As bestimmt; infolge der geringen Dimensionen des App. konnten stets nur etwa 3 mg Substanz angewendet werden. Außerdem wurden Vergleichsbest. in einer Atmosphäre von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  ausgeführt. Die D. des Zn ist in Argon etwa 12% höher als in  $\text{N}_2$ , ebenso die D. des Cd in Helium höher als in  $\text{H}_2$ . Die Werte für Hg sind unsicher, doch scheint den Mittelwerten zufolge Neigung zur Vereinigung mit beiden Gasen vorzuliegen; dasselbe gilt für Se, während As und S sich völlig indifferent verhalten. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 148—55. 8/2. [25/1.\*]) SACKUR.

J. R. Roebuck, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung; die Geschwindigkeit der inversen Reaktion und das Gleichgewicht zwischen beiden*. II. (Vgl. The Journ. of Physical Chem. 6. 365; C. 1902. II. 1380.) Die Verss. wurden im allgemeinen nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode ausgeführt, es wurde jedoch nicht in schwefelsaurer, sondern in jodwasserstoffsaurer Lsg. gearbeitet, wodurch einfachere Verhältnisse erzielt werden. Für die Geschwindigkeit der direkten Rk. wurde die

früher gewonnene Gleichung für alle Konzentrationen exakt bestätigt. Für die umgekehrte Rk. gilt die Gleichung:  $\frac{dx}{dt} = k[As_2O_3][KJ]^a \cdot [HJ]^b$ . Für sehr verd. Lsgg. sind  $a$  und  $b = 1$ . Für größere Konzentrationen von KJ und freier S. wachsen  $a$  und  $b$  gleichmäßig. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wächst bei Anwachsen an das Gleichgewicht und bei Verminderung der  $As_2O_3$ -Konzentration. Wahrscheinlich verläuft diese Rk. in 2 Stufen, und zwar mit Geschwindigkeiten von der gleichen Größenordnung. Die Gleichgewichtskonstante wurde im Mittel zu  $1,5 \cdot 10^5$  gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Wert  $1,4 \cdot 10^5$ , der den Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten darstellt. Dieselbe gute Übereinstimmung zeigt der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichts mit den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten. Konz.  $H_2SO_4$  beschleunigt nicht ihrer Konzentration proportional die beiden Geschwindigkeitskonstanten und verändert dementsprechend auch das Gleichgewicht. Diese Übereinstimmung ist als die beste bisher bekannte Bestätigung der Theorie des kinetischen Gleichgewichts aufzufassen. (The Journ. of Physical Chem. 9. 727—63. Dez. [Juli] 1905. Chem. Lab. d. Medizin. Fakultät. MC GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

William A. Bone und Richard V. Wheeler, *Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung mit heißen Oberflächen*. Die Vff. untersuchten die langsame Verbrennung von  $H_2$  bei der Berührung mit h. Oberflächen von porösem Porzellan, Magnesia, Gold, Silber, Platin, Nickel und von reduzierbaren Oxyden, wie Eisen-, Nickel- und Kupferoxyd. Das feuchte Gasgemisch wurde an den auf konstanter Temperatur vorbeigeleiteten Oberflächen vorbeigeleitet, und zwar in dem von den Vff. früher benutzten Zirkulationsapp. Da der gebildete Wasserdampf sich rasch kondensierte, konnte die Verbrennungsgeschwindigkeit durch die Druckänderung gemessen werden. Die Geschwindigkeit ist weder von der Ordnung der Rk., noch von Diffusionsvorgängen abhängig. Auch eine intermediäre Rk. mit dem Katalysator kann die Erscheinungen nicht erklären. Die katalytische Kraft einer frischen Oberfläche nimmt zunächst zu, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. In diesem ist die Geschwindigkeit proportional dem Drucke des elektrolytisch entwickelten Knallgases; die Rk. scheint also monomolekular zu verlaufen. Ist eins der Gase im Überschuss, so ist die Geschwindigkeit nahezu proportional dem Partialdrucke des  $H_2$ . Bei Kupferoxyd jedoch ist der Partialdruck des  $O_2$  maßgebend, bei Silber wird mit wachsendem  $H_2$ -Druck eine maximale Geschwindigkeit erzeugt. Vorherige Behandlung mit  $H_2$  erhöht die katalytische Kraft von Porzellan, Magnesia und der Metalle. Der  $H_2$  wird gewissermaßen durch die Katalysatoren aktiviert und gleichzeitig okkludiert. Mit Ag scheint jedoch eine innigere Vereinigung, d. h. die B. eines instabilen Hydrids, vor sich zu gehen. Kupferoxyd scheint dagegen den Sauerstoff zu aktivieren. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 146—47. 8/2. 1906. [7/12.\* 1905.]) SACKUR.

O. W. Richardson, *Die Wirkung des Wasserstoffs auf die Entladung von Elektrizität aus heißem Platin*. Vf. sucht weitere Aufklärung für die deutliche Fähigkeit des  $H_2$ , die negative Ionisation von heißen Metallen zu verstärken, und bedient sich dabei der Methode, den Sättigungsstrom von der Außenseite einer h. Pt-Röhre zu einem umgebenden Zylinder in Luft zu messen, sowohl wenn  $H_2$  von innen durch die Röhre diffundierte, als auch, wenn es nicht diffundierte. Da die umgebende Luft den  $H_2$  oxydieren muß, sobald er herauskommt, bleibt die Oberfläche konstant, und eine Änderung des Abfalls müßte vom Wasserstoff und nicht von einer Änderung der Pt-Oberfläche herrühren. Verss. leiteten zu dem Schluß, daß das in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtete Anwachsen der Ioni-

sation nicht von der Ggw. des Wasserstoffs im Metall als Wasserstoff, sondern von einer Änderung herrührt, die er auf der Metalloberfläche hervorrufft.

Bei Verss., in denen man Wasserstoff durch die Pt-Röhre diffundieren liess, fand man für alle Temperaturen, daß der Wasserstoff den positiven Abfall verstärkte, wobei die Verstärkung grösser wurde, je höher die Temperatur war. Bei 1200° war das Verhältnis zwischen dem Abfall, wenn Wasserstoff bei Atmosphärendruck und dem, wenn Luft in der Röhre war, sehr nahe 2,2. Bei konstanter Temperatur war die Verstärkung im Abfall proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des Wasserstoffs in der Röhre, d. h. direkt proportional der Menge Wasserstoff, die hindurchdiffundierte, so daß die Wrkg. des diffundierenden Wasserstoffs auf den positiven Abfall einen sehr deutlichen Gegensatz zu der Wrkg. auf den negativen Abfall bildet. Daraus scheint hervorzugehen, daß das Wasserstoffatom innerhalb des Metalls positiv geladen ist. Nur eine geringe Menge ( $10^{-7}$ ) Wasserstoff tritt in Ionenform aus; doch wird das meiste davon beim Entwässern aus dem Metall entladen werden. Auf alle Fälle wird geladener Wasserstoff grössere Schwierigkeit haben bei niederen Temperaturen vom Metall zu entweichen, was als Grund dafür angesehen werden kann, daß der Wasserstoff aus dem Pd nicht ionisiert in Freiheit gesetzt wird. Damit steht im Einklang, daß positiv geladener, elektrolytischer Wasserstoff fähig ist, in einige Metalle, z. B. Eisen bei gewöhnlicher Temperatur zu diffundieren. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 192 bis 193. 31/1. 1906. [27/11. 1905.\*]. Trinity College.)

LEIMBACH.

Charles E. Fawsitt, *Einige elektrische Messungen an Metallen*. Die mechanische oder thermische Behandlung der Metalle ruft eine tiefgreifende Veränderung aller ihrer Eigenschaften hervor. BEILBY hat gezeigt, daß die Metalle in einem kristallinen und in einem amorphen Zustande vorkommen, also 2 verschiedene Phasen bilden können (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 462; C. 1905. II. 1153). Dann müssen diese auch, in die Lsg. eines Elektrolyten getaucht, eine Potentialdifferenz besitzen, und zwar muß das amorphe Metall negativ gegen das kristallinische sein. Am deutlichsten wurde dies für Silber bewiesen, und zwar für 2 Silberstäbe in Lsgg. von  $\text{AgNO}_3$ . Zuerst wurden beide Stäbe auf Rotglut erhitzt; nach dem Abkühlen gaben sie keine EMK. Dann wurde der eine poliert und wurde dadurch 0,008—0,020 Volt negativer als der andere. Diese EMK. bleibt längere Zeit konstant und wird auch durch einen tagelangen Kurzschluss nicht wesentlich vermindert. In verd. Lsgg. von  $\text{NaNO}_3$  und von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war die EMK. der Theorie entsprechend angenähert dieselbe wie in  $\text{AgNO}_3$ . Durch Behandeln des polierten Stabes mit  $\text{HNO}_3$  und Trocknen bei 200° wird die EMK. zum Verschwinden gebracht, offenbar weil die glasige Oberflächenschicht aufgelöst wird. Dieselbe Wrkg. hat Erhitzen auf Rotglut. Silber, das zu einer dünnen Folie ausgehämmt ist, hat dieselbe EMK. wie das polierte. Durch Erhitzen von Gold ist es nicht möglich, 2 Stäbe von gleicher EMK. zu erhalten, doch gelang dies durch Kurzschliessen. Wurde dann der eine Stab poliert oder gehämmt, so wurde er ebenso wie das Silber negativ gegen den anderen, doch waren die Zahlenwerte nicht reproduzierbar. Ähnliche Resultate wurden mit Platin erzielt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 26. I. Febr. 1906. [20/11.\* 1905.] Univ. Glasgow. Sep. vom Vf.)

SACKUR.

R. W. Wood, *Die Fluoreszenz des Natriumdampfes bei Erregung mit monochromatischem Lichte*. (Cf. Philos. Mag. [6] 10. 513; C. 1905. II. 1658.) Vf. benutzt eine HERAEUSSCHE Quarzlampe mit Cd als Lichtquelle und zerlegt das Licht mit dem FUESSCHEN App. Das Aussehen des Fluoreszenzspektrums bei Erregung durch das direkte Licht der Cd-Röhre, das auf das Fenster der Na-Retorte konz. werden muß, ist vollständig verschieden von dem durch weisses Licht erregten

Fluorezenzlicht: Die Linien sind scharf und glänzend und nicht kanelliert. Die violette Cd-Linie 4676 erregt gelbes und violettes Fluorezenzlicht, die blaue 4799 blau bis gelbgrünes u. die grüne 5085 blaugrün bis gelbes. (Physikalische Ztschr. 7. 105—6. 15/2. 1906. [27/12. 1905.]) W. A. ROTH-Berlin.

Fréd. Wallerant, *Über eine innerhalb zweier Temperaturintervalle beständige kristallinische Modifikation*. Geschmolzenes Ammoniumnitrat bildet beim Erkalten reguläre Kristalle, welche bei 125° tetragonal positiv werden. Diese Modifikation ist bis herunter zu 82° beständig, erscheint dann wieder bei -16°, um nun bis zu den niedrigsten Temperaturen beständig zu bleiben. Bei 82° werden die Kristalle monoklin und bei 32° rhombisch (pseudotetragonal). Durch leichten Druck erhält man aus der tetragonalen direkt die rhombische Modifikation. Bei Ammoniumnitrat, welches eine geringe Beimengung von Cäsiumnitrat enthält, ist die aus den regulären Kristallen entstandene quadratische Modifikation sowohl bei gewöhnlicher als sehr niedriger Temperatur beständig; jedoch genügt der Druck eines spitzen Gegenstandes zur Umwandlung in die rhombische. Mit dem Aufhören des Druckes kehrt der ursprüngliche Charakter zurück, das läßt sich oft und an beliebiger Stelle wiederholen. Bei noch geringerem Cäsiumzusatz bleibt die Druckstelle rhombisch, wird aber durch Hitze oder Kälte wieder quadratisch. Diese Erscheinungen, welche an das Verhalten des Nikotins zum W. erinnern, werden, wie durch den direkten Vers. festgestellt wurde, durch Kontraktion hervorgerufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 217—19. [22/1.\*]) HAZARD.

S. A. Tucker und J. B. Whitney, *Einige Beobachtungen bei Darstellung von metallischem Calcium durch Elektrolyse*. Für die Darst. nach GOODWIN (Proc. Am. Phil. Soc. 43. 381) benutzen Vff. als Anode einen aus einer ACHESONSchen Graphit-elektrode gedrehten Graphittiegel. Der Fassungsraum für den Elektrolyten hat 10 cm im Durchmesser und ist 10 cm tief. Der nur 3 mm dicke Boden wird durch eine Scheibe aus Kupferrohr, durch die während des Prozesses W. zirkuliert, gekühlt. Auf den Boden des Tiegels wird zuerst eine Schicht Flußspat gebracht. Als Kathode dient ein Eisenrohr, das gleichfalls durch im Innern zirkulierendes W. gekühlt werden kann. (Die Vorrichtung zur Kühlung der Kathode ist im Original abgebildet.) Durch einen Schraubenmechanismus kann die Kathode nach Belieben gehoben oder gesenkt werden. Als Rohmaterial für den Elektrolyten dient käufliches geschmolzenes CaCl<sub>2</sub>. Dieses wird zunächst in einem anderen Tiegel unter dem Gebläse geschmolzen. Das vollkommen wasserfreie Material wird auf die im Tiegel befindliche Flußspatschicht gegossen, bis der Tiegel nahezu gefüllt ist, die Kathode sofort eingesenkt und die Stromverbindung hergestellt. Durch Kühlung des Bodens während des Prozesses wird bewirkt, daß der Boden durch eine feste Schicht des Elektrolyten geschützt wird. Sowie das während des Eingießens wieder fest gewordene Chlorid geschmolzen ist, scheidet sich rings um die Eisenkathode Ca ab. Die Kathode wird allmählich herausgeschraubt, um das Metall vor dem oxydierenden Einfluß des h. Bades zu schützen. Die günstigsten Resultate lieferte der angewandte App. bei zwischen 125 u. 150 Amp. liegenden Stromstärken. Sehr wesentlich ist es, daß die Temperatur des Bades konstant erhalten wird. Durch pyrometrische Messungen wurde festgestellt, daß bei 720° die Oxydation des Metalles beginnt. Die Temperatur der Kathode wird deshalb am besten auf ca. 715° erhalten, was durch geeignete Regulierung der Wasserkühlung erreicht werden konnte. Auf diese Weise wurde eine Ausbeute von 60% erzielt. Wenn der um die Kathode gebildete Calciumstab so lang geworden ist, daß der Kühleffekt des zirkulierenden W. verloren geht, muß der Prozeß unterbrochen und das Metall entfernt werden. Dann wird die Elektrolyse fortgesetzt. Dieser Wechsel muß



ziemlich schnell vorgenommen werden, damit die Temperatur des Bades nicht zu sehr fällt. Von Zeit zu Zeit wird frisches geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$  zugefügt. Der Prozess kann auf diese Weise ziemlich lange Zeit fortgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 84—87. Jan. Columbia Univ.) ALEXANDER.

Camille Matignon, *Bemerkungen über die Verbindungen der seltenen Metalle der Cerguppe und über deren Sulfate im besonderen*. Vf. lehnt das Ansuchen O. BRILLS (vgl. S. 123), ihm das Studium der Sulfate der seltenen Erden zu überlassen, mit dem Hinweise auf seine eigenen, z. T. älteren Arbeiten über diesen Gegenstand aus den Jahren 1900—1906 ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 394—95. [12/2.\*]) DÜSTERBEHN.

R. F. Weinland u. Reinhold Krebs, *Über zwei isomere Chromchloridsulfate*. Aus einer wss. Lsg. von 1 Mol. grünem  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet sich im Vakuum ein *Chromchloridsulfat*,  $\text{CrClSO}_4$ , in grünen Nadeln ab. Das isomere violette, in Tafeln oder flachen Nadeln kristallisierende Salz entsteht, wenn man die wss. Lsg. des graublauen Cr-Chloridhydrats mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum verdunsten läßt. Jenes ist schon von SCHIFF und RECOURA auf anderem Wege erhalten worden. RECOURA fand jedoch nur 6 Mol. W. In der sauren Lsg. des violetten Salzes wird das Cl durch  $\text{AgNO}_3$  sofort gefällt, nicht dagegen die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{BaCl}_2$ . Das grüne Salz gibt unter den gleichen Bedingungen keine Fällung. (Vgl. hierzu Z. f. anorg. Ch. 39. 298; C. 1904. II. 85.) Die wss., nicht angesäuerte Lsg. des grünen Salzes scheidet bei  $0^\circ$  sogleich mit  $\text{AgNO}_3$  die Hälfte Cl ab, mit  $\text{BaCl}_2$  das gesamte  $\text{SO}_4$ . In Ggw. von 10 Mol.  $\text{HNO}_3$  fällt kein Cl, in Ggw. von 15  $\text{HNO}_3$  kein  $\text{SO}_4$ . Die kryoskopischen Messungen bestätigen, daß das grüne Chloridsulfat in wss. Lsg. nicht ionisiert, das violette in 2 Ionen gespalten ist. Das grüne verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  höchstens so viel W., daß eine Verb. mit 5 Mol. zurückbleibt. Die von dieser Verb. zunächst hervorgerufene Depression deutet noch besser auf den nicht dissociierten Zustand, jedoch zeigt sich bald eine Hydratation. RECOURAS Untersuchungsergebnisse stimmen hiermit nicht ganz überein. Das grüne Salz ist als  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{CrSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{array} \right]$  nach der vorliegenden Untersuchung anzusehen. Das violette Salz verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur 2 Mol. W., ohne daß ein Funktionswechsel der sauren Anteile damit verbunden ist; es ist dann als *Sulfatohexaquo-chromchlorid*,  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ 6\text{H}_2\text{O} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}$ , zu bezeichnen. Die Salze bilden Beispiele der Hydratisomerie nach WERNER. Die Koordinationszahl 6 kann nur beibehalten werden, wenn man je ein Doppelmolekül W. annimmt. Der Vergleich der Sulfatverb. mit den einfachen Chloriden lehrt, daß bei dem grünen das Cl, bei dem violetten 2 Cl die Funktion als Ionen verloren haben. Für das grüne Salz könnten noch vier im Original angegebene Formeln in Betracht kommen. Die wss. Lsg. des violetten Salzes gibt, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedunstet, ein violettes Cr-Sulfat der Formel  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Fällt man die wss. Lsg. durch A., so entsteht ein nadeliges, violettes Salz mit  $18\text{H}_2\text{O}$ . Vgl. hierzu die experimentellen Tatsachen im Original. (Z. f. anorg. Ch. 48. 251 bis 259. 15/2. 1906. [20/12. 1905.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Cesare Roncagliolo, *Die Selenalaune des Eisens*. Reine Selenalaune des Eisens hatte weder PETERSSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 1466) noch GERICHTEN (LIEBIGS Ann. 214) erhalten können. Dieselben ließen sich aber gewinnen, wenn man statt K u.  $\text{NH}_4$  die Alkalien Cs u. Rb anwendet, da diese, besonders nach den Unterr. von PICCINI (Z. f. anorg. Ch. 17. 314; 20. 12) eher die Alaune von Sesquioxiden

zu isolieren gestatten. Vielleicht gelingt die Abscheidung des K-Alauns bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$ .

Experimenteller Teil. *Eisenrubidiumselenaun*,  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SeO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . B. 5 g  $\text{FeSO}_4$  in wenig W. werden mit  $\text{HNO}_3$  vollständig oxydiert, die Lsg. des Ferrisalzes mit  $\text{NH}_3$  gefällt, das abfiltrierte und bis zur neutralen Rk. gewaschene Ferrihydrat, in wenig W. suspendiert, mit überschüssiger (5,2 g) Selensäure, D. 1,4, und dann mit 2,06 g trockenem  $\text{RbCO}_3$  versetzt. Aus der bei gelinder Temperatur eingeeengten Lsg. schieden sich violette monometrische (CASSINIS) Kristalle ab, die an der Luft ihr W. verlieren, undurchsichtig werden, bei  $40-45^{\circ}$  in ihrem Kristallwasser schm. u. wasserfrei (über  $100^{\circ}$ ) ein amorphes, rotbraunes Pulver darstellen; sl. in W., die konz. Lsgg. sind weinrot gefärbt.  $D^{15}$  2,1308; Refraktionsindex für Na-Licht 1,506 99 bei  $18^{\circ}$ . — *Eisencaesiumselenaun*,  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SeO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . B. ganz analog wie das Rb-Salz. Violette monometrische (CASSINIS) Kristalle, die in ihren Formen u. in ihrem Verhalten denen des Rb-Salzes entsprechen.  $D^{15}$  3,6176. Im geschlossenen Rohr schm. sie bei  $55-60^{\circ}$  in ihrem Kristallwasser, sind über  $100^{\circ}$  ganz wasserfrei und bilden dann ein rötliches Pulver; sl. in W.; Refraktionsindex für Na-Licht 1,511 64 bei  $18^{\circ}$ . Bei stärkerem Erhitzen der Lsg. zur Darst. des Cs-Alauns entstand ein *basisches Eisencaesiumsalz*, amorpher, grügelber Nd., unl. in W., l. in  $\text{HCl}$ , der 49,1%  $\text{SeO}_3$ , 15,98%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 30,22%  $\text{Cs}_2\text{O}$  und 4,7% W. (letzteres aus der Differenz berechnet, aber qualitativ nachgewiesen) enthält. (Gaz. chim. ital. 35. H. 553—62. 5/2. 1906. [9/6. 1905.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

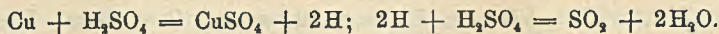
Sir William Huggins u. Lady Huggins, *Spektrum der spontanen leuchtenden Strahlung des Radiums*. IV. (cf. Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 488; C. 1905. II. 1157.) Bei den früheren Verss. war mit der Lupe keine Ausdehnung des Leuchtens außerhalb des festen Ra-Salzes beobachtet worden. Neuere Photographien zeigen jedoch, daß sich sämtliche Stickstoffbanden etwas außerhalb des Salzes ausbreiten, während HIMSTEDT und MEYER nur die stark brechbaren Teile des Stickstoffspektrums in der Umgebung des  $\text{RaBr}_2$  gesehen hatten. Wird das  $\text{RaBr}_2$  in ein sehr dünnes Glasrohr eingeschlossen, so ist in diesem das Stickstoffspektrum sehr stark, außerhalb desselben ist jedoch keine Spur des Stickstofflichtes zu sehen. Der Vers. zeigt also, daß die Lumineszenz nicht durch die  $\beta$ -Strahlen verursacht wird, weil diese durch das Glas hindurchgehen müßten. Entweder wird daher das Leuchten durch die  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufen oder durch den Zusammenstoß von Stickstoffmolekeln mit den im Zerfall begriffenen Ra-Atomen selbst. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 130—31. 8/2. 1906. [14/12. 1905.]) SACKUR.

K. Siegl, *Demonstrationsversuch über die Fluoreszenzwirkung der durch Radium erzeugten Sekundärstrahlen*. Ein in einer Pb-Kapsel mit Glimmerfenster eingeschlossenes Ra-Präparat liegt auf einem Platinbariumcyanürschirm, die Öffnung vom Schirm abgewandt. Bringt man in 1—2 cm Entfernung von der Kapsel reflektierende Platten an, so leuchtet der Schirm auf. Die schwächste Sekundärstrahlung sendet Holz aus, dann folgt Al, Ebonit, Glas, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Pt, Au, Hg, Pb. Die Strahlung wächst also nicht mit der D., sondern mit dem Atomgewicht. Th und U dürften also am stärksten reflektieren. Die Fluoreszenzintensität wächst mit der Dicke der reflektierenden Schicht. Man hat es also nicht mit einer reinen Oberflächenwirkung zu tun. Bringt man absorbierende Schichten (z. B. Ebonit) zwischen Kapsel und reflektierende Platte, so ist die Schwächung bei Al größer als bei Pb. Die Sekundärstrahlen des Al werden also durch stärker absorbierbare  $\beta$ -Strahlen erregt, als die des Pb, die Sekundärstrahlen aller Körper scheinen die gleiche Durchdringungsfähigkeit zu besitzen. (Physikalische Ztschr. 7. 106—7. 15/1. 1906. [12/12. 1905.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

C. de Watteville, *Über das Flammenspektrum des Quecksilbers*. Das Quecksilber scheint eins von den wenigen Metallen zu sein, welche in der Leuchtgas- oder Knallgasflamme kein Spektrum geben. Denn weder der Vf., noch frühere Forscher konnten beim Erhitzen von Oxyd oder Chlorid in der Flamme irgendwelche Banden oder Linien beobachten. Arbeitet man dagegen mit leichter zersetzbaren Salzen, z. B. Acetat oder Cyanid, so beobachtet man mit den Quarzspektrographen die Linie 2536,72, die auch von KAISER und RUNGE im Bogenspektrum beschrieben worden ist. Auch Nitrat gibt diese Linie in der Flamme, doch gelang es auch bei 10stdg. Exposition nicht, auf der photographischen Platte irgendeine andere Linie zu erhalten. Interessant ist, daß die 6 Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba) in ihrem Spektrum eine besonders starke Linie haben, die auch in der Flamme zu sehen ist. Trägt man als Ordinate die betreffenden Wellenlängen für Mg, Zn, Cd, als Abszisse deren Atomgewichte auf, so erhält man eine gerade Linie, deren Extrapolation auf Hg die Wellenlänge 3650,31 ergibt, die auch im Bogen stark ist, in der Flamme dagegen nicht sichtbar wird. Im Sonnenspektrum sind keine Hg-Linien zu beobachten. Daraus folgt jedoch noch nicht, daß auf der Sonne kein Hg vorhanden ist. Möglicherweise gestatten die Bedingungen nur die Aussendung von Licht der Wellenlänge 2536,72, welches in der Atmosphäre der Erde absorbiert und daher der Beobachtung unzugänglich würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 269—70. [22/1.\*])  
SACKUR.

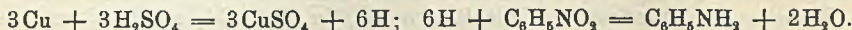
A. Duboin, *Über die Jodmerkurate des Calciums*. (Vgl. S. 326.) Löst man in w. W. abwechselnd und bis zur Sättigung  $\text{CaJ}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  auf, mit einem geringen Überschufs von  $\text{CaJ}_2$  abschließend, so erhält man eine Fl.  $\text{D}^{15.9}$  2,89, von der Zus.  $\text{CaJ}_2 \cdot 1,30\text{HgJ}_2 \cdot 12,30\text{H}_2\text{O}$ . Wird diese Fl. um einige Grade abgekühlt, so scheidet sie voluminöse, gelbe, außerordentlich hygroskopische Kristalle von der Zus.  $\text{CaJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  u. der  $\text{D}^0$  3,258, 3,337 ab, l. ohne Zers. in W., den Alkoholen, Glycerin, Essigester, Propionsäuremethyl- und -isobutylester, Allyljodid, Aldehyd, Aceton, Eg., Oxalester und Anilin, swl. in Nitrobenzol, anscheinend unl. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Jodäthyl, Äthylbromid, Bzl. etc., schm. in Äthylnitrat, ohne sich zu l. — Wird die Mutterlauge des eben beschriebenen Salzes mit  $\text{HgJ}_2$  versetzt und auf etwa  $0^\circ$  abgekühlt, so kristallisiert ein zweites Jodmerkurat in kleinen, hellgelben, weniger leicht zerfließlichen Kristallen von der Zus.  $\text{CaJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aus, unl. in Monochlorbenzol, Toluol, Chlf., Äthylbromid, zers. sich mit W., Holzgeist, A., Amylalkohol, Glycerin, Aldehyd, Eg., Aceton, langsam auch mit Nitrobenzol und Oxalester unter Abscheidung von rotem  $\text{HgJ}_2$ .  $\text{D}^0$  des mit  $\text{SrJ}_2$  bereiteten korrespondierenden Doppelsalzes 4,7. — Wird die letzterwähnte Mutterlauge unter  $0^\circ$  abgekühlt, so scheiden sich neben den kleinen Kristallen 1—2 cm lange Prismen von der Zus.  $3\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{HgJ}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  und der  $\text{D}^0$  3,56, 3,66 ab, l. in W. unter Abscheidung von rotem  $\text{HgJ}_2$ , bildet mit Ameisensäure und Eg. in geringererem Maße und vorübergehend den gleichen Nd., ll. in den Alkoholen, Glycerin, Essigester, Propionsäuremethyl- und -isobutylester, Allyljodid, Aldehyd, Aceton, Anilin, Oxalester, unl. oder wl. in Nitrobenzol, unl. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Äthylbromid, Bzl. etc., schm. in Äthylnitrat, wobei sich letzteres schwach gelb färbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 395—98. [12/2.\*])  
DÜSTERBEHN.

C. H. Sluiter, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer*. Auf Grund theoretischer Erwägungen, die von der Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Kohle ausgehen, und anderen, die an die elektrolytische Spannungsreihe anknüpfen, aber auch auf Grund von Verss. hält Vf. die „Reduktionstheorie“ für wahrscheinlicher als die „Oxydationstheorie“ (VAN DEVENTER, Chemisch Weekblad 1905. 138; C. 1905. I. 992) zur Erklärung der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Cu und läßt folgende Rkk. gelten:



Vor allem auch die B. von Schwefelkupfer findet nur dann eine glaubwürdige Erklärung, wenn man die B. von  $\text{H}_2$  annimmt, durch den das  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert wird. Die bei der Oxydationstheorie für möglich gehaltene Reduktion des  $\text{SO}_2$  durch Cu ist jedenfalls ohne Analogie.

Um das Vorhandensein von  $\text{H}_2$  in den Reaktionsprodd. noch wahrscheinlicher zu machen, fügte Vf. Nitrobzl. zu als einen Körper, der noch leichter reduzierbar ist als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der durch 96%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch bei  $200^\circ$  nicht verändert, ebensowenig durch  $\text{SO}_2$  reduziert wird oder unter dem Einfluß von W. und Cu bei  $100^\circ$  leidet. Wurde aber eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. von Nitrobzl. mit Cu auf  $130^\circ$  erhitzt, so liefs sich Anilin nachweisen. Die Erklärung liegt in folgenden Rkk.:



Verwendete man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 12%  $\text{SO}_2$ , so trat schon bei  $140^\circ$   $\text{SO}_2$ -Entw. ein und im Reaktionsprod. war kein Anilin mehr nachzuweisen. Dafür fehlt noch eine bündige Erklärung. (Chemisch Weekblad 3. 63—66. 3/2. [Januar.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

J. H. Stansbie, *Der Einfluß kleiner Mengen von Grundstoffen im Kupfer auf seine Reaktionen mit Salpetersäure*. Um die Wrkg. von Verunreinigungen bei der Rk. zwischen Cu u.  $\text{HNO}_3$  zu bestimmen, hat Vf. die Mengen Stickstoffoxyd volumetrisch gemessen, die  $\text{HNO}_3$  (D. 1,2) bei  $65^\circ$  aus reinem Cu und aus Cu, verschmolzen oder gemischt mit As, Sb, Bi, entwickelt. Bemerkt sei, daß eine Temperatursteigerung eine beträchtliche Vermehrung der Stickstoffoxydgase und eine schwache Abnahme in den Volumen der anderen Gase zur Folge hatte. Unter den Prodd. der Rk. findet sich Stickstoffperoxyd, wenn die S. eine gewisse Stärke überschreitet.

Aus den Unterss., deren Ergebnisse in Tabellen u. Kurven niedergelegt sind, geht hervor, daß die Ggw. selbst kleiner Mengen Verunreinigungen im Cu die Rk. des Metalls mit der S. ändert, daß die Änderung aber nicht in direktem Verhältnis zu der Menge Verunreinigung steht. Die Abnahme des Gasvolumens bei der Verunreinigung des Cu durch Sauerstoff wird daher kommen, daß die S. das Cu schon oxydiert vorfand.

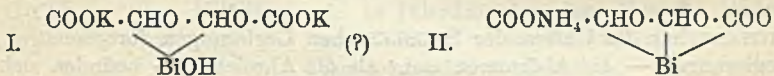
Die B. geringerer Gasmengen bei der Verunreinigung mit As oder Sb erklärt sich mit dem Vorhandensein fester Lsgg. so, daß die geringsten Gasmengen dann gebildet werden, wenn das Cu gerade den Prozentsatz fremden Elements enthält, der die vollständigste feste Lsg. bildet. Ist diese Ansicht richtig, so geht aus den Unterss. hervor, daß dieser Punkt für As-Cu mit 0,25% As erreicht ist, für Sb-Cu mit 0,5% Sb. Im Bi-Cu scheinen keine festen Lsgg. zu bestehen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 45—50. 31/1. 1906. [14/12.\* 1905.] Birmingham.)

LEIMBACH.

A. Gutbier und R. Bünz, *Über die Peroxyde des Wismuts*. II. Mitteilung. Die Oxydation von Wismutoxyd durch elektrolytisch entwickeltes Chlor bei Gegenwart von Kalilauge und das sogenannte Kaliumwismutat. Die Vff. hatten schon in ihrer I. Mitteilung (S. 532) nachgewiesen, daß durch gasförmiges  $\text{Cl}_2$  in Ggw. von KOH aus Wismutoxyden einheitliche Prodd., u. besonders Kaliumwismutat, nicht entstehen. Hier werden nun die elektrolytischen Verss. DEICHLERS einer Nachprüfung unterzogen, der die B. des Kaliumwismutats durch Elektrolyse glaubte erzielt zu haben. Den Vff. gelang es nicht, sowohl nach den Vorschriften DEICHLERS, als auch mit rotierender Kathode Schalenbeschläge von glatter, homogener Beschaffenheit und bestimmter Zus. zu erhalten. Durch  $\text{HNO}_3$  (von D. 1,4) konnte die Ggw. hoch oxydierter Peroxyde nachgewiesen werden,

u. die Nichtexistenz der Wismutsäure bestätigt werden. (Z. f. anorg. Ch. 48. 294 bis 296. 15/2. 1906. [13/12. 1905.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

**Arthur Rosenheim und Walter Vogelsang, Über einige Salze und Komplexsalze des Wismuts.** I. Wismuttartrate und Alkaliwismuttartrate. Die Angaben anderer Autoren, wie SCHNEIDER, BAUDRAN u. SCHWARZENBERG, über diese Verbb. konnten durch die experimentellen Unters. von M. KOSS nicht bestätigt werden. Denn das nach dem ersten Forscher dargestellte, angeblich neutrale Tartrat erwies sich als *Wismuttartrinitrat*,  $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Analoges Sulfat oder Chlorid war nicht zu erhalten. — Durch Behandlung des Wismutnitrattartrats mit h. Weinsäurelsg. konnte  $\text{HNO}_3$ -freies *Wismuttartrat*,  $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt werden. Ein Bi-Brechstein nach SCHWARZENBERG u. BAUDRAN konnte nicht isoliert werden. — *Alkali-Bi-Tartrat*,  $\text{KBi}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{13}$ , schied sich aus einer Lsg. von 2 Mol. Weinsäure, ca. 12 Mol. Ätzkali in 5facher Menge W. beim Eintragen von 3 Mol. Bi-Nitrat in der Hitze als mkr. Pulver ab, oder auch aus einer Lsg. vom obigen Tartrat in 6 Mol. Ätzkali als konz. Lösung. Nach polarimetrischen Beobachtungen H. GROSSMANNs ist das Salz, dem wahrscheinlich die Struktur  $\text{COOK}-\text{CHOBiO}-\text{CHOBiO}-\text{COOBiO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zukommt, in wss. Lsg. unzers., dissoziiert aber in zunehmender Verdünnung. Bei Zusatz von Alkali nimmt die Rechtsdrehung ab, bei Überschuss desselben tritt Linksdrehung auf. — Aus einer Lsg. von je 1 Mol. Weinsäure und Bi-Nitrat und 5 Mol. KOH wurde das Salz  $\text{K}_2\text{BiC}_4\text{H}_4\text{O}_7$  erhalten = I.



Nach den Unterss. GROSSMANNs existieren anscheinend noch andere derartige Komplexe. Lsgg. von *d*-Weinsäure zeigen bei Zusatz von Bi-Nitrat-Lsgg. starke Abnahme der Rechtsdrehung, die auf Zusatz von Alkali in Linksdrehung mit hohem Maximum übergeht, so lange die Lsg. sauer ist. Bei weiterem Zusatz von Alkali schlägt die Linksdrehung wieder in Rechtsdrehung um, die mit steigendem Bi-Gehalt gleichfalls einem Maximum zustrebt. — Entsprechende Na-Verbb. ließen sich nicht isolieren, dagegen eine durch W. unter Abscheidung basischer Salze zersetzbare  $\text{NH}_4$ -Verb. = II.

II. Wismutrhodanide und Alkaliwismutrhodanide. Aus einer Lsg. von  $\text{HSCN}$  u. Bi-Carbonat schieden sich goldglänzende Schuppen von  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{SCN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ab. Aus einer die S. im Überschuss haltenden Lsg. entstand über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Zu dem von VANINO und HAUSER aufgefundenem  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{SCN})_6$  wurde die entsprechende Na- u.  $\text{NH}_4$ -Verb., nämlich tiefrote Prismen von  $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{SCN})_6$  und ziegelrote Schuppen von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}(\text{SCN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aufgefunden. Die Existenz des  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{SCN})_{12}$  wird bezweifelt.

III. Wismutacetat.  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  wurde von COLONNA hergestellt und von den Vf. durch Kochen von 2 Mol. Bi-Carbonat, 4 Mol. Mannit mit 30 g Eisessig am Rückflusskühler als weiße Schuppen erhalten. (Z. f. anorg. Ch. 48. 205—16. 15/2. 1906. [6/12. 1905.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) MEUSSER.

**Frau Curie, Über die Abnahme der Radioaktivität des Poloniums mit der Zeit.** Das *Polonium* wurde nach der von der Verfasserin früher angegebenen Methode durch Fraktionieren von Wismut getrennt und auf diese Weise ein Präparat erhalten, welches 250-mal stärker war als Uran. Die Aktivität dieses Oxydpulvers wurde durch Messung des Sättigungsstromes bei konstanter Oberfläche bestimmt. Die Strahlung nahm während 10 Monaten nach dem einfachen Experimentalgesetz ab,

d. h. es war  $i = i_0 e^{-at}$ . Wenn  $t$  in Tagen ausgedrückt wird, beträgt  $a = 0,00495$ ; die Aktivität nimmt demnach in 140 Tagen zur Hälfte ab. Da diese Konstante zur Charakterisierung eines radioaktiven Elementes hinreicht, so folgt, daß das Polonium mit dem *Radiotellur* MARCKWALDS identisch ist, da MARCKWALD den Wert 0,00497 gefunden hat. Demgemäß muß der Name Polonium als der früher angegebene auch allgemein anerkannt werden. Nach der übrigens sehr bequemen Konzentrationsmethode von MARCKWALD (Fällung des Poloniums durch metallisches Bi) wurden aktive Stoffe erhalten, deren zeitliche Intensitätsabnahme vollständig dieselbe war, wie die des nach dem ersten Verf. dargestellten Stoffes. Das Polonium steht dem Tellur nicht näher als dem Bi. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 273—76. [29/1.\*].) SACKUR.

**E. Haupt, Über die Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen unmagnetischer Metalle.** (Originalmitteilung.) F. HEUSLER hat entdeckt, daß durch Vereinigung para-(bzw. dia-)magnetischer Elemente ferromagnetisches Material entsteht (Schriften der naturforschenden Gesellschaft in Marburg i. H. 13. Abt. 5. Marburg bei N. G. ELWERT. 1904; vgl. C. 1904. I. 1181). Eine Mn-Sn-Legierung war magnetisch und blieb es auch, wenn sie mit der gleichen Menge Cu weiterlegiert wurde. Die Reihenfolge, in der man die drei Metalle miteinander legierte, war ohne Einfluß. Besonders auffallend ferromagnetisch sind Mn-Al-Cu-Legierungen. Die Metalle der As-Gruppe, auch das diamagnetische Bi, geben mit Mn-Cu magnetische Legierungen, ebenso Mn-Bi; die Metalloide C, Si und P machen Mn-Cu nicht ferromagnetisch.

RICHARZ hat die Unters. der HEUSLERSchen Legierungen fortgesetzt u. fand: Die Legierungen — die Al-ärmeren mehr als die Al-reichen — befinden sich nach dem Gießen in einem Zustand labilen Gleichgewichts. Erwärmen auf etwa 110° bewirkt eine künstliche Alterung u. den Übergang in die stabile, dem Maximum der Magnetisierbarkeit entsprechende Modifikation.

Bei hohen Temperaturen verschwindet die Magnetisierbarkeit jedes magnetisierbaren Materials. Der Umwandlungspunkt für Fe liegt bei ca. 800°, für Ni bei ca. 400°. Die Umwandlungstemperaturen der Mn-Al-Bronzen steigen im allgemeinen mit steigendem Mn-Gehalt und bei gleichem Mn-Gehalt mit steigendem Al-Gehalt. Eine Legierung aus 27% Mn, 12% Al u. 61% Cu ist noch bei 310° magnetisierbar, eine Legierung von 16% Mn, 8% Al, 76% Cu wird schon über 160° unmagnetisch; wenn sie mit Pb verunreinigt ist, sogar schon bei 60—70°. Zu starkes Erhitzen setzt die Magnetisierbarkeit der Legierungen wesentlich und dauernd herab. Das Maximum der Magnetisierbarkeit wird erreicht, wenn Mn u. Al im Verhältnis ihrer Atomgewichte in der Legierung zugegen sind. Bemerkenswert ist die Analogie des Verhaltens dieser Mn-Al-Bronzen mit den stark magnetisierbaren Mn-Salzen und ihren Lsgg. und führt zu der Auffassung dieser Bronzen als Lsgg. der Mn-Al-Kombination in Cu.

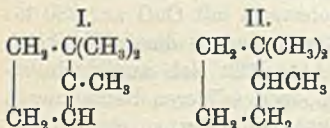
Mn-Al-Bronzen bleiben auch nach Zusatz anderer an u. für sich unmagnetischer Metalle ferromagnetisch, Pb erhöht die Magnetisierbarkeit wesentlich. Eine sehr harte, spröde u. schwer zu bearbeitende Cu-Legierung mit 24,4% Mn u. 13,8% Al hat nach zweitägigem Erhitzen in Toluoldämpfen für die Feldstärke 150 die magnetische Kraftlinieninduktion 5500, dieselbe etwas bleibaltige Legierung 6500. Von den übrigen Mn-Legierungen ergaben nur noch Mn-Sn-Legierungen quantitativ magnetometrisch meßbare Magnetisierungen (vgl. auch HEUSLER, S. 817). (Naturw. Rundsch. 21. 69—71. 8/2.) LEIMBACH.

## Organische Chemie.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Die vermeintliche Identität des Dihydrolauroleins und Dihydroisolauroleins mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 332.) Die Verschiedenheit der genannten Verbb. ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Kp.	D.	Geruch	Oxydationsprod.
1,1-Dimethylhexahydrobenzol	120°	0,7864	geranium-artig	$\beta,\beta$ -Dimethyladipinsäure
Dihydrolaurolen	111,5—114°	0,7633	kampferartig	Oxalsäure
Dihydroisolaurolen	113—113,5°	0,7762	süßlich kampferartig	$\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure

Da für das *Isolaurolen* die Formel I. feststeht, konnten die Vf. die Formel des *Dihydroisolauroleins* als eines *1,1,2-Trimethylcyclopentans* (II.) beweisen, indem sie feststellten, daß ersteres ohne Konstitutionsänderung Jodwasserstoff addiert, und daß das so entstehende Hydrojodid mit Zinkstaub in verd. A. in Dihydroisolaurolen übergeht. Dieses Resultat findet seine Bestätigung in den Werten der magnetischen Rotation.



*Laurolen*,  $D_4$ . 0,8097.  $D_{15}^{15}$ . 0,8010. Magnetische Rotation: Mol.-Rotation = 8,987 ( $t = 19,1^\circ$ ). Mol.-Refr.: 61,114 für H. ( $t = 19,5$ ). Dispersion  $H_\alpha - H_\gamma = 2,20$  — *Dihydrolaurolen*,  $D_4$ . 0,7718.  $D_{15}^{15}$ . 0,7633. Magnetische Rotation: Mol.-Rot. = 8,332. Mol.-Refr.: 61,138 für H. ( $t = 19,5$ ). Dispersion  $H_\alpha - H_\gamma = 1,723$ . — *Isolaurolen*,  $D_4$ . 0,7953.  $D_{15}^{15}$ . 0,7867. Magnetische Rotation: Mol.-Rot. = 8,749. Mol.-Refr.: 60,565 für H. ( $t = 16,1^\circ$ ). Dispersion  $H_\alpha - H_\gamma = 2,050$ . — *Dihydroisolaurolen*,  $D_4$ . 0,7847.  $D_{15}^{15}$ . 0,7762. Magnetische Rotation: Mol.-Rot.: 8,249. Mol.-Refr.: 61,078 für H. ( $t = 16,2^\circ$ ). Dispersion  $H_\alpha - H_\gamma = 1,737$ .

Die Unters. des *Lauroleins* ergab keine bestimmten Anhaltspunkte für dessen Konstitution. Die Angabe ASCHANS, daß dasselbe genau 2 Atome Brom absorbiere, wurde nicht bestätigt gefunden. — *Isolaurolen* (I.) ( $Kp_{743}$ . 108—108,2°) absorbierte dagegen genau 2 Atome Brom ohne HBr-Entw. Das entstehende *Dibromid* (2,3-Dibrom-1,1,2-trimethylcyclopentan),  $C_8H_{14}Br_2$ , kristallisiert aus Methylalkohol und bildet eine kampferartige M.; sll. in allen organischen Lösungsmitteln, F. 80—85°. Mit rauchender HJ-S. bei 120—125° entsteht das *Hydrojodid*. Farbloses Öl.  $Kp_{33}$ . 101,5°. 36 g des Hydrojodids in 192 cem 90%ig. A. mit 72 g Zn-Staub gekocht, ergaben *Dihydroisolaurolen* (II.). Farblose Fl.  $Kp_{750}$ . 113—113,5°. Liefert bei der Oxydation mit verd.  $HNO_3$   $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure. Beim Erhitzen mit Diäthylamin gibt das Hydrojodid Isolaurolen zurück. (J. Chem. Soc. London 89. 26—46. Januar. London. Pharmaceut. Soc. Research Lab.) POSNER.

E. E. Blaise, *Bemerkungen zu den beiden Abhandlungen von F. B. Ahrens und A. Stapler*. (Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Dihalogenide). (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1296. 3259; C. 1905. I. 1366. II. 1523.) Vf. weist zunächst darauf hin, daß Verbb. von Ä. mit Organomagnesiumverbb.,  $MgBr_2$ ,  $MgJ_2$  und  $CaBr_2$  längst bekannt und u. a. auch von ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences

132. 839; 139. 1211; C. 1901. I. 1000; 1905. I. 346) studiert worden seien. Weiter legt er dar, daß die sich aus der öligen Schicht, welche sich bei der Einw. von Jod auf Mg in Ggw. von wasserfreiem Ä. bildet, abscheidenden Kristalle nicht aus  $MgJ_2$ , sondern aus Magnesiumätherjodid bestehen, und daß dieses Magnesiumätherjodid nicht die Formel  $(C_2H_5)_2O(J) \cdot MgJ$ , sondern die folgende:  $(C_2H_5)_2O(J) \cdot Mg \cdot (J)O(C_2H_5)_2$  besitzt. Im Anschluß an diese Berichtigungen führt Vf. aus, daß das Prod. der Einw. von Benzaldehyd auf die Verb.  $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , welchem AHRENS u. STABLER die Formel  $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  zuerteilen, keine einheitliche Verb. sei, vielmehr eine gewisse Menge einer Verb. von Benzaldehyd und Magnesiumätherbromid enthalten dürfte, bei deren Zers. durch W. Ä. und Benzaldehyd in n. Weise regeneriert würden. — Zu einer Abhandlung von TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146) schließlicb bemerkt Vf. daß die durch Einw. von Jodalkylen auf Mg in Ggw. von Dimethylanilin entstehenden Verbb. nur die Konstitution  $(C_6H_5)(CH_3)_2N(J) \cdot MgR$ , nicht aber die von TSCHELINZEW angenommene  $(C_6H_5)(CH_3)_2N(R) \cdot MgJ$  besitzen könnten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. 35. 90—94. 5/2.) DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Notizen über Cholesterin*. (V. Mitteilung; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4753; C. 1905. I. 345.) Das dem Cholesterin entsprechende Keton, das *Cholestenon*, ist von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3099; C. 1904, II. 1534) durch Erhitzen von Cholesterin mit CuO auf 280 bis 300° gewonnen worden; ein Beweis, daß trotz der Gewaltsamkeit dieser Rk. keine Umlagerung des Cholesterin-Moleküls stattgefunden hat, läßt sich nun darin erblicken, daß Vf. die gleiche Substanz unter folgenden, weit milderen Bedingungen ebenfalls erhalten haben: Fügt man eine Auflösung von Br in Eg. zu einer äther. Cholesterinlsg., so scheiden sich lange Nadeln von *Cholesterindibromid* ab, und zwar so leicht und vollständig, daß diese Rk. zum *Nachweis von Cholesterin* verwertbar ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß auch einige Cholesterinderivate, z. B. *Cholesterylacetat* und *-chlorid*, sich ganz ähnlich verhalten, während *Phytosterin* die Rk. nicht gibt. — Die Oxydation des Dibromids zum *Dibromcholestenon* gelingt gleich gut mit  $CrO_3$  in Eg. bei 70°, wie mit  $KMnO_4 + H_2SO_4$  in der Kälte; will man direkt zum *Cholestenon*,  $C_{27}H_{42}O$  bezw.  $C_{27}H_{44}O$ , gelangen, so verfährt man am besten wie folgt: 30 g Dibromcholesterin in 300 ccm Bzl. werden mit 500 ccm 4%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. und 100 ccm 20%ig.  $H_2SO_4$  5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; dann wird das  $MnO_2$  durch  $SO_2$  in Lsg. gebracht, die Bzl.-Schicht abgehoben, mit 150 ccm Eg. + 10 g Zinkstaub vermischt, das Bzl. abdest., der Rückstand mit 10 ccm W. versetzt und die essigsäure Fl. noch eine Stunde gekocht. Dem durch W. fällbaren Prod. sind dann nur kleine Mengen durch verd. KOH entfernbare saurer Substanzen, sowie in sd. A. unl. Kw-Stoffe (vgl. weiter unten) beigemischt; nach Abscheidung derselben wird mehrmals aus Bzl. umkristallisiert, worauf das Cholestenon den richtigen F. 81—82° zeigt. — Charakteristisch ist das in A. wl. *Semicarbazon*  $C_{25}H_{45}(H_{47})ON_3$ .

Während Cholesterin von  $CrO_3$ -Lsg. schon in der Kälte leicht in Oxycholestenon umgewandelt wird, ist das neue Keton unter diesen Bedingungen völlig beständig; gegen 4%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. ist Cholestenon dagegen wesentlich empfindlicher als Cholesterin. — Starke  $HNO_3$  färbt Cholestenon rosenrot; beim 15 Min. langen Kochen mit Eg. +  $HNO_3$  entsteht ein *Dinitronitrosoderivat*  $C_{27}H_{41}N_3O_8$  zu etwa 12% der Theorie; Blättchen aus Aceton; F. 194—195° unter Zers.; swl. in A., Eg.; ll. in Aceton, Bzl. Chlf.; höchst wahrscheinlich identisch mit dem „*Trinitrocholesterilen*“ von LATSCHNOFF. — Nach DIELS und ABDERHALDEN ist das Cholestenon ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton; gegen diese Auffassung sprechen jedoch die folgenden Gründe: Es gelang nicht, nach den Verff. von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences



138. 636; C. 1904. I. 1066) die Doppelbindung in eine andere, d. h. die  $\beta,\gamma$ -Stellung zu verschieben; weder beim Erhitzen mit 3%ig. alkoh. HCl, noch mit 10%ig. alkoh. Kali oder Diäthylamin (bei 160°) trat eine Veränderung ein; mit *Piperidin* bildete sich bei 4stdg. Erhitzen auf 210–220° unter Austritt eines Moleküls H<sub>2</sub>O eine *Verbindung* C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>(H<sub>53</sub>)N; Kristalle aus Bzl. + Methylalkohol; F. 159°. — Bei der Reduktion mit 4%ig. Na-Amalgam in A., der durch Zusatz von Eg. stets schwach sauer erhalten wurde, entstand ein *Pinakon* C<sub>64</sub>H<sub>95</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>64</sub>H<sub>90</sub>O<sub>2</sub> zu 70% der Theorie; Nadeln aus Bzl. + A.; F. 221° nach vorangehendem Sintern; swl. in AA., Eg., Aceton; ll. in Chlf., Bzl.; verhält sich gegen Br ungesättigt; bildet weder ein Phenylhydrazon noch ein Oxim. — Auch diese Beobachtungen sprechen dagegen, das Cholestenon  $\alpha,\beta$ -ungesättigt ist, denn nach HARRIES (LIEBIGS Ann. 330. 213; C. 1904. I. 943) geben Ketone dieser Art bei der Reduktion in mehr oder weniger hohem Prozentsatz dimolekulare gesättigte Diketone. — Bei dem Vers., in dem Pinakon durch Kochen der Chlf.-Lsg. mit Acetanhydrid Hydroxylgruppen nachzuweisen, entstand unter W.-Abspaltung ein *Kw-Stoff* C<sub>64</sub>H<sub>92</sub> oder C<sub>64</sub>H<sub>88</sub>, der sich auch beim Reduzieren des Cholestenons mit Zinkstaub und alkoh. HCl bildete und identisch ist mit dem bei der Darst. des Cholestenons aus der Dibromverb. auftretenden Nebenprod. Kristallmasse; wl. in h. Chlf.; leichter in Xylol und CCl<sub>4</sub>, sonst fast unl.; sintert oberhalb 300° zusammen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 518 bis 23. 10/2. [29/1]. Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

J. Galimard u. E. Verdier, *Über die Gegenwart von Arsen in den sogenannten reinen Glycerinen*. Die als rein bezeichneten Glycerine enthalten allgemein Spuren von As in einer Form, die im MARSHSchen App. direkt nicht nachweisbar ist. Erhitzt man jedoch ein solches Glycerin, nachdem es mit dem doppelten Volum 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verd. ist, 10 Stdn. am Rückfluskkühler zum Sieden und prüft es nach dem Erkalten im MARSHSchen App., so erhält man eine positive As-Rk. Wahrscheinlich befindet sich dieses As im Glycerin in der Form eines Arsenigsäureesters. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 183–84, 16/2. Lyon.) DÜSTERBEHN.

H. Euler, *Die Aldehyde als Säuren*. Wie Acetaldehyd ( $K$ . bei 0°  $1 \times 10^{-14}$ ) sind auch die anderen Aldehyde ausgesprochene SS. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen von gleich konz. Lsgg. von *Acetaldehyd* u. NaOH u. der Differenz der Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Lsg. gegen die Summe der Einzelwerte folgt  $K$ . bei 0° zu  $0,8 \times 10^{-14}$ . Zers. und Polymerisation des Aldehyds findet dabei nicht statt. Aus Leitvermögensmessung u. Berechnung des Hydrolysegrades folgt  $K$ . bei 1° zu  $0,5 \times 10^{-14}$ . Mit Ammoniak bilden die Komplexe kein dissociiertes Salz.

Aus Leitfähigkeitsmessungen von Ammoniak- und Ammoniak-Chloralhydrat-Lsgg. folgt  $K$ . für Chloralhydrat bei 18° zu  $1 \times 10^{-11}$ . Durch Vergleich der Leitvermögen von gleich konz. Lsgg. der Ammoniumsalze der schwachen SS.: Borsäure, Phenol und Chloralhydrat ergibt sich  $K_{18}$ . zu  $0,8 \times 10^{-11}$ . *Furfurol* bildet kaum Salz.  $K$ . mufs etwa  $\frac{1}{100}$  des Wertes für Acetaldehyd sein. Lsgg. von Glucose + NaOH zeigen eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung, als die Summe der Einzelwerte beträgt. Das Gefrierpunktserniedrigung reiner Glucoselsgg. sowie ihr Leitvermögen keine Dissociation anzeigt, steht mit der sehr kleinen  $K$ . ( $3,6 \times 10^{-13}$ ) in bester Übereinstimmung. Die häufig beobachtete Abnahme der normalen Rotation (nicht Multirotation) von Glucoselsgg. bei Alkalihydroxydzusatz weist ebenfalls auf Salzbildung hin. Vf. gibt dafür neue Belege. Doch ist der Unterschied zu gering, um Werte für  $K$ . aus der Drehung zu berechnen. Zum Schlufs stellt Vf. die bisher an Aldehyden beobachteten Werte von  $K$ . bei 0° zusammen. Chloralhydrat  $4 \times 10^{-12}$ , d-Fruktose  $3,6 \times 10^{-13}$ , d-Glucose  $1,8 \times 10^{-13}$ , Formaldehyd

$1,4 \times 10^{-14}$ , Acetaldehyd  $0,7 \times 10^{-14}$ , Furfurol  $< 1 \times 10^{-16}$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 344—50. 10/2. [20/1.] Stockholm. Höögskola.) W. A. ROTH-Berlin.

Florian Ratz, *Über Nitroacetamid*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 25. 55. 687; C. 1904. I. 1552; II. 1109.) Da sich für das Nitroacetamid die Konstitution  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$  auf synthetischem Weg (Einw. von  $\text{NH}_3$  auf den Nitroessigester aus Bromessigester u.  $\text{AgNO}_3$ , von Bromacetamid auf  $\text{AgNO}_3$ , Oxydation von Isonitrosoacetamid) nicht ermitteln läßt, studierte Vf. die Derivate dieser Verb. und findet in der Alkylierung eine wichtige Stütze der bisherigen Anschauung. Bei der Einw. von Jodalkylen auf das Ag-Salz des Nitroacetamids entstehen Derivate, die noch ein gegen Br austauschbares H-Atom enthalten und durch intramolekulare Oxydation in Aldehyde und zwei isomere, ein Atom O weniger als das Nitroacetamid enthaltende Körper, wahrscheinlich Syn- und Antinitrosoacetamid, übergehen. Vorteilhaft dargestellt wird Nitroacetamid aus dem von BOUVEAULT u. WOHL durch Einw. eines Gemisches von absol.  $\text{HNO}_3$  und Essigsäureanhydrid auf Acetessigester und Essigsäureanhydrid erhaltenen Nitroester mit  $\text{NH}_3$ .

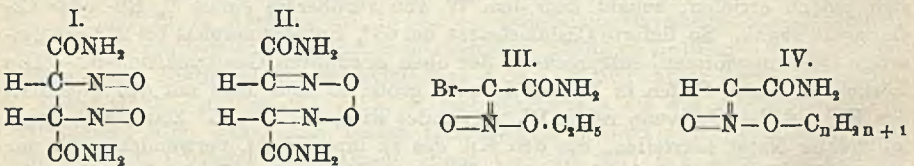
Behandelt man den Nitroester in absol. alkoh. Lsg. mit k. alkoh.  $\text{NH}_3$ , so entsteht sein  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ ; feine, weiße Nadelchen (aus  $\text{NH}_3$ -haltigem A.). Bei längerem Stehen mit überschüssigem wss. oder alkoh.  $\text{NH}_3$ , oder kurzem Erhitzen auf ca.  $100^\circ$  entsteht *Nitroacetamid*. — Analog erhält man alkylierte Amine durch 2—3stdg. Erhitzen des Esters mit wss. Aminlsgg. auf  $100^\circ$ . *Methylammoniumsalz des Nitroacetmethylamids*,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , Kristalle (aus Chlf.), schm. unscharf bei  $120^\circ$  unter schwacher Zers.; sll. in W., ll. in A. und Methylalkohol, weniger leicht in Aceton, wl. in k. Chlf., Ä. und Bzl. — Zur Alkylierung schüttelt man die Ag-Verb. des Nitroacetamids in reinem Aceton bei ca.  $5^\circ$  längere Zeit mit Jodalkyl. Nebenbei bildet sich Nitroacetamid zurück; ferner entsteht ein gelblicher, sirupöser, sehr zersetzlicher Körper. — *Äthylderivat des Nitroacetamids*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ; weiße Nadeln (aus Aceton), sll. in Methylalkohol, Essigester und Aceton; l. in 38 Tln. absol. A. bei  $17^\circ$ , in 120 Tln. bei  $-5^\circ$ ; schwerer l. in k. W., noch schwerer in Bzl. und Ä. F.  $114^\circ$  unter Zersetzung. Reizt zum Niesen. — *Propylderivat*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ ; weiße Nadeln (aus h. A.), zers. sich bei  $107^\circ$ ; ll. in Aceton u. A., l. in Methylalkohol und Chlf., wl. in k. W. und Ä., swl. in Bzl., unl. in Lg. — *Isoamylderivat*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$ ; weiße, fettglänzende Schuppen (aus Ä.), F.  $100$  bis  $101^\circ$  unter schwacher Zers.; ll. in Aceton, Methylalkohol, A., Chlf., zll. in h. Ä. und Bzl., etwas l. in h. Lg., fast unl. in k. W.

Bei längerem Erhitzen konz. Lsgg. von Alkylnitroacetamiden in W., A. oder Aceton, oder anderen indifferenten Lösungsmitteln erfolgt Zers. nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ; es entsteht der betreffende *Aldehyd* und ein Gemisch von zwei isomeren Oximen, einer  $\alpha$ - u. einer  $\beta$ -Modifikation, die durch fraktionierte Kristallisation aus A. und Essigester zu trennen sind. —

Das  $\alpha$ -Oxim aus Äthylnitroacetamid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{HC}=\text{NOH} \end{array}$  bildet sich auch aus

*Isonitrosoessigester* u. alkoh.  $\text{NH}_3$  bei  $65$ — $70^\circ$ , sowie aus dem Ag-Salz des  $\beta$ -Oxims (s. u.) mit verd.  $\text{HCl}$ ; fast weiße Nadelchen (aus Essigester oder Aceton), zll. in W., Methylalkohol, A., schwerer in Essigester und Aceton, wl. in Ä., Chlf. und Bzl.; zers. sich bei  $129^\circ$  unter Gasentw. und Dunkelfärbung. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und gibt in konz. Zustand mit  $\text{AgNO}_3$  eine *Doppelverbindung*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ; feine, weiße Nadeln. Um zu echten Salzen zu gelangen, setzt man der wss. Lsg. die äquivalente Menge Alkali oder  $\text{NH}_3$  zu. Die Alkalisalze entstehen aus der absol. alkoh. Lsg. mit Alkoholaten; feine, weiße, kristallinische Ndd.  $\text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$ , anfänglich schwach gelblicher, amorpher Nd., dann mkr., hell-

graue Nadeln. — Beim Erhitzen mit verd. SS. wird aus dem Oxim der eine N rasch als  $\text{NH}_3$ , der andere allmählich als  $\text{HCN}$  abgespalten; ferner entsteht  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CO}_2$ . Verd. Alkalien bewirken langsamer Spaltung. Mit konz.  $\text{HCl}$  bei  $100^\circ$  entsteht  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Hydroxylamin und Formaldehyd. — Alkylderivate des  $\alpha$ -Oxims erhält man aus dem Ag-Salz mit Jodalkylen in absol. Methylalkohol oder A. *Methyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)$ , F. 137,5—138,5°. *Äthyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , F. 125—125,5°. *Propyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ , F. 99,5°. *Amyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})$ , F. 96°. — Methyl-, Äthyl- und Propylderivat bilden glänzende Nadeln, das Amylderivat fettglänzende Schuppen. Die Löslichkeit in W. nimmt vom Methyl- zum Amylderivat stark ab, in Essigester, A., Chlf., Ä. und Bzl. zu. In Aceton und Methylalkohol sind alle all., in Lg. die ersten Glieder nicht, das Amylderivat in der Wärme wl. — Gegen saure, und namentlich gegen alkal. Verseifung des Amidstickstoffes sind die Alkyläther viel widerstandsfähiger als das freie Oxim. — Das  $\beta$ -Oxim,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ , bildet dichte, halbkugelige Drusen, F. 119—120° unter Bräunung und Zers., gut l. in W. und Methylalkohol, weniger l. in A., swl. oder unl. in den anderen Lösungsmitteln. Die Verseifung mit verd.  $\text{KOH}$  erfolgt langsamer als bei der  $\alpha$ -Verb. Die wss. Lsg., die mit  $\text{AgNO}_3$  keine wl. Doppelverb. liefert, färbt sich mit Alkali gelb und gibt dann mit  $\text{AgNO}_3$  eine gelbe, explosive Ag-Verb.,  $\text{Ag}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4$  (?), die wahrscheinlich durch Zusammentritt zweier Oximmoleküle unter Wasseraufnahme entsteht. — Durch Oxydation der beiden Oxime mit  $\text{KMnO}_4$  in wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet sich keine Nitro- oder Isonitrogruppe aus, sondern beide liefern unter H-Verlust anscheinend dieselbe komplexe Verb.,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2)_n$ , wahrscheinlich = I oder II; das Oxydationsprod. bildet ein weißes, feines, mikrokristallinisches Pulver, unl. in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; zers. sich bei 118—122°. Es ist widerstandsfähig gegen W. und SS., ll. in Alkalien und fällt aus der alkal. Lsg. durch SS. nicht wieder aus. Mit Phenol u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt es, im Gegensatz zu den beiden Oximen, die Nitrosork.



Bei der Wasserdampfdest. der Alkylderivate des Nitroacetamids mit  $\text{KOH}$  wirkt letzteres nicht nur verseifend auf die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe und hydrolytisch abspaltend auf das Alkyl, sondern auch umlagernd, vielleicht unter Ringschluss; die in indifferenten Lösungsmitteln beobachtete Autoreduktion tritt nur in untergeordnetem Maß zu Beginn der Spaltung ein. — Mit Br liefern die Alkylderivate in wss. Suspension Monobromverb. Das Äthylderivat gibt die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  = HI, weißes Pulver, ll. in Chlf., Aceton, l. in Methylalkohol und A., wl. in W., swl. in Ä. und u. Bzl. F. 87—88° unter heftiger Zers.; zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren. Die entsprechende Methylverb. ist beständiger. — Das Verhalten bei der Oxydation und der Mangel saurer Eigenschaften widersprechen der Annahme, daß die Alkylderivate echte Nitrokörper der Formel  $\text{CONH}_2 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{n+1}$  seien; wahrscheinlich sind sie wie IV konstituiert. Diskussion über den Verlauf der Alkylierung (teilweise Rückbildung von Nitroacetamid) vgl. Original.

*Monobromnitroacetamid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ ; das K-Salz entsteht aus 1 Mol. Dibromnitroacetamid,  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 2 Mol.  $\text{KOH}$  in konz. A.; Kristalle (aus h. Bzl.), F. 79°; l. in den meisten Lösungsmitteln. Gibt in alkoh. Lsg. mit *Monobromnitromalonamid Nitromalonamid* und *Dibromnitroacetamid*,  $\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ , ist in wss.

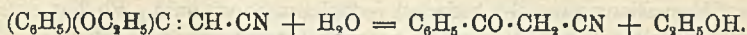
Lsg. nicht gelb gefärbt. Pb-Salz: Schwach gelblichweiße Nadeln. Ag-Salz: Wl. Nadeln. — Aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz des Nitroacetamids u. Formaldehyd, wahrscheinlich aus je 3 Mol. der beiden unter Ringschluss, entsteht die Verb.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_n$ ; weißes Pulver, l. in ca. 770 Tln. k. W., unl. in organischen Lösungsmitteln; unl. in verd. SS., l. in verd. Alkalien und  $\text{NH}_3$ , und aus diesen Lsgg. durch SS. wieder fällbar. Die Hälfte des N ist als  $\text{NH}_2$  abspaltbar. Silberverb.: weißer, amorpher Nd., bräunt sich nach kurzer Zeit. Pb- und Hg-Verb.: weiße, amorphe Ndd. Die Cu-Verb. ist ein grünlicher, die Fe-Verb. ein rotbrauer, amorpher Nd. (Monatshefte f. Chemie 26. 1487—1531. 30/12. [13/7.\*] 1905. Graz. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

F. Krafft, *Über die Bedeutung des Wassers für die Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Seifen.* (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 364; C. 1902. II. 632. 633.) Vf. betont zunächst die Bedeutung, die das W. als chemisches Agens bei Überführung der festen kristallisierten Seifen (wie Na- oder Kaliumpalmitat, -oleat, -stearat) sowohl in kolloidale Lsgg. wie auch in membranöse Quellungskörper spielt, indem es deren hydrolytische Spaltung in freie S. u. freie Base bewirkt, bei einer Temperatur, die für die Seifen der höheren Fettsäuren nahezu mit dem F. der letzteren selbst zusammenfällt. — Die Empfindlichkeit quellbarer Alkali- u. Heptylaminseifen gegen verunreinigtes W. ist überaus groß. Ölsaures Heptylamin, das mit destilliertem W. schon bei tiefen Temperaturen, erukasäures Heptylamin, das von Zimmertemperatur an, große Quellungskörper gaben, lieferten die Erscheinung nicht mehr, als dem W. 0,1% Kalk,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{CuCl}_2$  zugesetzt worden waren (vgl. M. RUSSO, Diss. 1904). Die Verss. ergaben, daß die an und für sich kaum l. Heptylaminseifen umso leichter und schöner kolloidale Quellungskörper geben, je reiner das W. ist, mit dem sie zusammengebracht werden. — Reine Rubidium- und Cäsiumseifen geben, wie reine Kaliumseifen, mit destilliertem W. nur schwer Quellungskörper von großer Unbeständigkeit; B. von Myelinformen liefs sich jedoch erzielen, sobald man dem W. von vornherein einige % Rb- oder Cs-Carbonat zugab. So lieferte Cäsiumstearat bei 63°, Rubidiumstearat bei 25° myelinartige Quellungsformen, entsprechend der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit. — Die Löslichkeit dieser Seifen in Wasser ist sehr groß; so kann man mit den Stearaten des Rb und des Cs, wenn reines W. verwendet wird, bei 50—55° klare 30% Lsgg. kolloidaler Natur herstellen, die den Kp. des zu ihrer Herst. verwendeten W. nur um wenige Tausendstel Grade erhöhten. Durch Siedeverss. mit der Lsg. in absol. A. wird jedoch das Mol.-Gew. aller Rb- und Cs-Seifen n. gefunden. — Über die weiteren Betrachtungen bezüglich im W. vorhandener kleinster Wirbelbewegungen cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 5—14. 10/2. 1906. [30/12. 1905.] Heidelberg. Lab. des Prof. F. KRAFFT.) RONA.

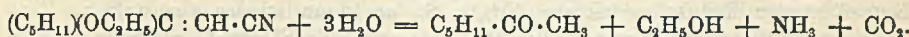
Ch. Moureu und I. Lazennec, *Kondensation der Acetylenitrile mit den Alkoholen. Allgemeine Methode zur Synthese der  $\beta$ -substituierten,  $\beta$ -oxyalkylierten Akrylnitrile.* Bringt man ein Acetylenitril,  $\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CN}$ , in alkoh. Lsg. mit Natrium-methylat oder -äthylat zusammen, so bildet sich ein Gemisch von wechselnden Mengen des  $\beta$ -Oxyalkyläthylennitrils und des  $\beta$ -Diacetalnitrils, infolge der Anlagerung von 1 und 2 Mol. des betreffenden Alkohols an die Acetylenbindung. Dieses Gemisch läßt sich durch Fraktionieren nur außerordentlich schwer trennen. Verwendet man aber anstatt Natriumalkoholat auf 1 Mol. Nitril 2 Mol. KOH, gel. in 10—15 Tln. A., so entstehen ausschließlich die  $\beta$ -oxyalkylierten Äthylennitrile, von denen folgende dargestellt wurden:  $\beta$ -Amyl- $\beta$ -methoxyakrylsäurenitril,  $(\text{C}_5\text{H}_{11})$  ( $\text{OCH}_3$ )C:CH:CN,  $\text{Kp}_{15}$ . 125—131°,  $\beta$ -Amyl- $\beta$ -äthoxyakrylsäurenitril,  $(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ C:CH:CN,  $\text{Kp}_{11}$ . 134—135°,  $\beta$ -Hexyl- $\beta$ -methoxyakrylsäurenitril,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)$ C:CH:CN,  $\text{Kp}_{14}$ . 138—142°,  $\beta$ -Hexyl- $\beta$ -äthoxyakrylsäurenitril,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ C:CH:CN,

K<sub>P14</sub>. 141—143°,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxyakrylsäurenitril, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)C : CH·CN, K<sub>P14</sub>. 159—166°,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxyakrylsäurenitril, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C : CH·CN, K<sub>P12</sub>. 166 bis 173°,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propoxyakrylsäurenitril, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)C : CH·CN, K<sub>P23</sub>. 184—190°.

Möglich ist, daß diese Verb. Gemische von 2 Stereoisomeren sind. — Die aromatischen Oxyalkylnitrile zerfallen bei der Einw. von 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Cyanacetophenon und A.:



Die Hydrolyse der aliphatischen Nitrile geht weit schwerer vor sich. Amyl-äthoxyakrylsäurenitril wird von 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaum, von 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehr langsam angegriffen, durch sd. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb 3 Stdn. völlig gespalten:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 338—40. [5/2.\*])

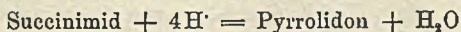
DÜSTERBEHN.

O. Piloty und J. Neresheimer: *Über Amino- und Diazomalonsäureester*. Im Anschluß an die Unterss. PILOTYS (LIEBIGS Ann. 333. 22. 71; C. 1904. II. 768, 826) über Murexid und Uramil wollten die Vf. feststellen, ob der *Aminomalonsäureäthylester* zu ähnlichen Umsetzungen befähigt ist, wie das Uramil. Das *Chlorhydrat*, HCl·NH<sub>2</sub>·CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, läßt sich durch Suspendieren von feingepulvertem aminomalonsaurem Na in dem 6—8fachen Gewicht absol. A. u. Sättigen mit HCl-Gas gewinnen; vorteilhafter ist es jedoch, rohen Isonitrosomalonester (BOUVEAULT, WAHL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 960; C. 1903. II. 658) in Ä. zu lösen, Al-Gries hinzuzufügen und dann unter starker Kühlung innerhalb ca. 4 Stdn. die nötige Menge W. zutropfen zu lassen. Die Hauptmenge des gesuchten Prod. bleibt hierbei im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlamm zurück, der mehrfach mit Ä. ausgekocht werden muß. Schließl. werden die äthh. Lsgg. mit HCl-Gas gefällt und der Nd. aus Aceton oder k. A. + Ä. umkristallisiert. Sehr feine Nadeln; F. 162° unter Zers.; sl. in W., A.; wl. in k. Aceton, unl. in Ä. — *Aminomalonsäuremethylesterchlorhydrat*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl, aus Isonitrosomalonsäuremethylester; häufig zu Zwillingen verwachsene, rautenförmige Blättchen aus Methylalkohol + Ä.; F. 159° unter Zers.; sl. in W., w. Methylalkohol, unl. in Ä.; in k. A. viel schwerer l. als das Äthylestersalz. — Mit k. wss., MH<sub>3</sub> gehen die beiden Chlorhydrate nahezu quantitativ in das von CONRAD und GUTZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 607) nur kurz beschriebene *Aminomalonamid*, NH<sub>2</sub>·CH(CO·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, über; konzentrisch gruppierte Nadelchen aus W. oder verd. A.; bräunt sich bei 185—186°, schm. bei 192° unter Zers. — Behandelt man eine konz. wss. Lsg. des Aminomalonesterchlorhydrats mit Na-Nitrit und gibt unter sehr starker Kühlung verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, so erhält man bei sofortiger Extraktion mit Ä. eine intensiv gelbe, dickfl., sehr zers. M., die sich vom *Diazoessigester*, der hier gleichfalls hätte entstehen können, in folgenden Punkten unterscheidet u. deshalb wenigstens zum größten Teil aus dem erwarteten *Diazomalonsäureester* bestehen dürfte: Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Präparat explosionsartig, wobei sich neben Stickstoff große Mengen von Kohlensäure entwickeln; alkoh. oder äther. Jodlsg., welche den Diazoessigester unter Aufschäumen fast momentan in Dijodessigester überführt, wirkt nur äußerst langsam ein; konz. wss. Ammoniak, das Diazoessigester kaum angreift, verändert die neue Verb. dagegen schon innerhalb weniger Stunden vollständig unter Abscheidung einer kristallinen, farblosen und einer gelbbraunen, amorphen Substanz, wobei sich die Lsg. dunkelgelb färbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 514—17. 10/2. [29/1]. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Julius Tafel u. Bruno Emmert, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion*

des Succinimids. Succinimid bildet in Bezug auf den Einfluß des Kathodenmaterials auf die Reduktion ein Gegenstück zum Kaffein (Z. f. physik. Ch. 50. 713; C. 1905. I. 791). Die Reduktion geht fast vollständig nach der Gleichung:



vor sich. Nur Metalle mit höchster Überspannung (Hg, Cd und Pb, sofern es sich nicht im „Depressionszustande“ befindet) reduzieren Succinimid. Pb hat eine spezifisch begünstigende Wrkg., die am Pb-Schwamm besonders deutlich ist. Während der Elektrolyse findet eine Selbstpräparierung der Pb-Kathode statt, so daß sich die Reduktionskraft steigert. Die reduzierende Kraft steigt mit der Konzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis diese 65%ig wird, und fällt dann stark. Beim Kaffein steigt der Nutzeffekt der Reduktion bis zur 30%ig. S., um dann wieder abzusinken. Eine mit lockerem Pb-Schwamm bedeckte Pb- oder sogar Sn-Elektrode reduziert stärker als eine glatte Pb-Kathode. Da Sn die  $\text{H}_2$ -Entw., Pb-Schwamm den Reduktionsvorgang beschleunigt, kann die Reduktion bei verhältnismäßig sehr tiefem Kathodenpotential stattfinden. Die Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt der Reduktion sind sehr kompliziert, weil der reduzierende und der reduzierte Körper das Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (das „Säurepotential“) erhöht. Pyrrolidonzusatz zu der Kaffein- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. erhöht die Stromausbeute der Kaffeinreduktion nicht, im Gegenteil. Pb-Schwamm +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reduzieren Succinimid beim bloßen Schütteln nicht. Es scheint sich also um eine katalytische Beschleunigung der elektrischen Reduktion zu handeln.

Die zeitlichen Änderungen der reduzierenden Kraft einer rauhen Pb-Kathode sind namentlich in konzentrierteren Schwefelsäuren recht erheblich. Während beim Succinimid eine Bleischwammkathode weit stärker reduziert als eine präparierte, rauhe oder glatte Pb-Kathode, ist bei Kaffein das Umgekehrte der Fall.

Die Herst. der Bleischwammkathoden (durch kathodische Reduktion von  $\text{PbO}_2$ , das auf eine rauhe Pb-Elektrode gebracht ist) wird genau beschrieben. Auf die Präparation des  $\text{PbO}_2$  kommt viel an. Die Schwammschicht kann dünn sein. An polierten Pb-Kathoden ist der Potentialverlauf einfacher als an rauhen. An rauhen und glatten Kathoden erhöht Succinimid das Potential dauernd, an Bleischwammkathoden erfolgt erst ein Absturz, dann ein deutlicher Anstieg. Präparierung der Kathode und Erhöhung der Konzentration der S. zeigen die gleiche Einw. auf den Verlauf des Potentials. Eine reine Sn-Kathode reduziert Succinimid nicht. (Z. f. physik. Ch. 54. 433—50. 30/1. 1906. [14/9. 1905.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

Julius Tafel, *Kathodenpotential und elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung*. Zusammenfassendes und erweiterndes Referat über die in den letzten Jahren (1900, 1905 und 1906; s. vorst. Referat) publizierten Unterss. Bei schwer reduzierbaren Verbb. wie *Strychnin* und *Kaffein* ist der Nutzeffekt der Reduktion ein Maß für die Reduzierbarkeit. Die Elektroreduktion erlaubt eine bequeme Verfolgung des Vorganges in seiner Abhängigkeit von Zeit, Säurekonzentration, Stromstärke, Spannung und Elektrodenmaterial. Die reduzierende Kraft ist (Nutzeffekt): (Konzentration der zu reduzierenden Substanz). Zwischen der Schädlichkeit der Metalle als Verunreinigungen der Pb-Kathoden und dem Werte der „Überspannung“ ergibt sich ein deutlicher Parallelismus. Vf. beschreibt an der Hand seiner Theorie den Mechanismus der Reduktion. Die Geschwindigkeit der B. von  $\text{H}_2$  aus entladenen H-Ionen und die Geschwindigkeit der reduzierenden Wrkg. der entladenen H-Ionen ist von der gleichen Größenordnung. Die Existenz der katholischen Überspannung wird auf die Verschiedenheit in der B. von  $\text{H}_2$ -Gas zurückgeführt. Kathodenmaterialien mit kleinster Überspannung beschleunigen die  $\text{H}_2$ -B. am stärksten; das Metall kann aber auch eine beschleunigende Wrkg. auf die

Reduktion ausüben. CASPARI'S Überspannungswerte, die sich auf den fast stromlosen Zustand beziehen, kommen für die Verss. des Vfs. wenig in Betracht, so daß sie neu bestimmt werden mußten. Das Kathodenpotential ist am Hg und Pt am wenigsten labil. Die Befunde an Hg werden rekapituliert, ebenso die an Pb. Es ist fraglich, ob die mit der Präparierung verbundene Auflockerung des Pb die oft beobachtete Herabsetzung des Potentials hervorbringt, da die präparierten Elektroden gegen Pt weit empfindlicher sind als kompakte. Die Depression beruht nicht einfach auf der Umwandlung der Kathode aus beliebigem Material in eine „Platin-kathode“, sondern auf einer chemischen Veränderung der Oberfläche der polarisierten Kathode, die durch Pt katalytisch beeinflusst wird. Kathodenvorgang und Pt wirken auf die Änderung in entgegengesetztem Sinne. Vielleicht handelt es sich um die Rückverwandlung eines erst durch die Polarisation gebildeten Hydrürs. So soll z. B. Kadmiumhydrür die B. von gasförmigem  $H_2$  nicht katalytisch beschleunigen (hohes Kathodenpotential); Pt zerstört das Hydrür; dadurch wird das Kathodenpotential herabgesetzt. Bei dem weichen Pb wandert das niedergeschlagene Pt unter der Wrkg. des Stromes in das Innere der Kathode und wird wirkungslos. Anodische Präparierung bringt das Pt wieder an die Oberfläche und macht es wirksam. Bei härterem Metall spielt sich derselbe Vorgang, aber weniger deutlich, ab. Bei der zeitlichen Veränderung des Kathodenmaterials ist das Polarisationsmaximum die für das Metall charakteristische Zahl.

Bei der Reduktion des Kaffeeins tritt der katalytische Einfluß des Kathodenmaterials auf die Reduktion gegen den Einfluß auf die Wasserstoffbildung ganz zurück; anders beim Succinimid (s. vorst. Ref.). Bei Kaffeein an Hg-Elektroden stellt sich das Kathodenpotential stets so ein, als ob nur die elektrolytische  $H_2$ -Entw. stattfände und das Kaffeein und der zu seiner Reduktion verbrauchte Stromanteil ohne Einfluß auf die Potentialhöhe wäre. Unter diesen Umständen ist bei gleichbleibender Stromstärke und wechselnder Kaffeeinkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des zur Reduktion verbrauchten Stromanteiles; bekanntlich ist das Kathodenpotential in der gleichen logarithmischen Art von der Stromdichte abhängig. Die Übereinstimmung ist rein formal. Wasserstoffentw. und Reduktionsvorgang beeinflussen das Potential der Kathode vollkommen gleichwertig. Daneben wird die Diffusion im Elektrolyten noch von Einfluß auf die Beziehungen zwischen Stromdichte und Potential sein. (Z. f. Elektroch. 12. 112—22. 16/2. [20/1.] Würzburg.) W. A. ROTM-Berlin.

Emil Fischer u. Wilhelm Schmitz, *Synthese der  $\alpha$ -Aminosäuren mittels der Bromfettsäuren*. Ein bequemer Weg zur Gewinnung der  $\alpha$ -Halogenfettsäuren, aus denen sich  $\alpha$ -Aminosäuren am einfachsten herstellen lassen, ist das Erhitzen der durch Bromierung der Monoalkylmalonsäuren quantitativ sich bildenden *Brommalonsäuren*; letztere gehen dabei ziemlich glatt in  $\alpha$ -Bromfettsäuren über.

*Isobutylmalonsäure*. Man löst 14,5 g Na in 145 g absol. A., gibt 100 g Malonester und 90 g Isobutylbromid zu, kocht 4—5 Stunden bis zur neutralen Reaktion, verd. mit W., äthert aus, trocknet mit  $K_2CO_3$ , gießt den Ester bei Zimmertemperatur auf konz. KOH (auf 100 g Ester 208 g Kali in 167 g W.), versetzt mit W. (170 g auf 100 g Ester), unter starker Kühlung mit der berechneten Menge gekühlter, konz. HCl, und äthert mit viel Ä. aus. — F.  $107^\circ$  ( $108^\circ$  korr.) (aus Bzl.). — *Äthylester*, Öl,  $K_{p_{34}}$  133— $134^\circ$  (korr.),  $K_{13}$ , 112— $114^\circ$ . — Eine geringe Menge unverseifbaren Prod. ist wahrscheinlich Diisobutylmalonester. — Die Bromierung der S., wie bei Benzylmalonsäure ins Werk gesetzt (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3063; C. 1904. II. 1206), führt zu *Isobutylbrommalonsäure*,  $C_7H_{11}O_4Br$ , Kristalle (aus Bzl.), ll. in W., A. u. Ä., wl. in k. Bzl., fast unl. in PAe.; F. 139— $141^\circ$  (korr.) unter Zers. —  $\alpha$ -Bromisocaproensäure,  $C_8H_{11}O_2Br$ , ist identisch oder stellt die

Hauptmenge dar der aus Isoamylcyanid bereiteten Bromisocaprönsäure; sie destilliert beim Erhitzen von Isobutylbrommalönsäure zum Schmelzen unter 12 mm Druck über. —  $K_{p_0}$ . 126,5—128,5°; gibt mit  $NH_3$  racemisches Leucin. — Chlorid der S., mittels  $PCl_5$  dargestellt;  $K_{p_{10}}$ . 74—76°.

$\beta$ -Phenyläthylmalönsäure,  $C_{11}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ ; zur Darst. löst man 7,5 g Na in 75 g A., gibt 51,5 g Malönerester ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) und 30 g  $\omega$ -Chloräthylbenzol ( $K_{p_{10}}$ . 84—87°) zu, kocht 10 Stunden unter Rückfluß, verseift den wie üblich isolierten Ester mit dem gleichen Gewicht konz. KOH (D. 1,32), dem einige Tropfen A. zugesetzt sind, durch Erhitzen auf dem Wasserbad, versetzt unter Kühlung mit HCl und kristallisiert die mit Ä. extrahierte S. rasch aus Toluol um; farblose, vier- oder sechseitige Blättchen (aus W.), Blättchen (aus Toluol), F. 142 bis 144° (korr.) unter  $CO_2$ -Entw.; sll. in W., A. u. Ä. — Äthylester,  $K_{p_{24}}$ . 185—187°.

$\beta$ -Phenyläthylbrommalönsäure,  $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ ; aus  $\beta$ -Phenyläthylmalönsäure durch Bromierung wie bei der Benzylmalönsäure; die Br-Verb. wird aus h. Toluol umkristallisiert; mkr. kleine Nadeln oder Prismen (aus W.), F. 116—118° (korr.) u. unter Zers., ll. in Ä. u. A.; zwl. in k., ll. in h. Bzl., fast unl. in PAe. —  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -brombuttersäure,  $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ ; destilliert beim raschen Erhitzen von  $\beta$ -Phenyläthylbrommalönsäure unter 10 mm Druck über; man kristallisiert das Destillat aus h. Toluol um; dünne Blättchen (aus W.), rechteckige, dünne Platten (aus Bzl.), F. 188—190° (korr.), wl. in h. W.; ll. in A., Ä., h. Bzl. u. Toluol u. in verd.  $NH_3$ ; bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der S. auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen bei Bruttemperatur mit der 10 fachen Menge von wss.  $NH_3$  (von 25%) erhält man, wenn man  $NH_4Br$  aus dem trocknen Rückstand durch wenig ganz k. W. oder durch Auskochen mit nicht zu viel A. entfernt,  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_{10}H_{13}O_2N + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + H_2O$ ; Nadeln oder schmale, bretterähnliche Formen (aus der 6—7-fachen Menge von kochendem W.), verlieren das Kristallwasser bei 4-stdg. Erhitzen im Vakuum bei 80°; die trockene S. färbt sich bei 247° gelb, schm. bei 252°, schmeckt unangenehm bitterlich, ist ll. in h. W. und l. in kochendem, absol. A. — Hydrochlorat, Blättchen (aus w. HCl). — Cu-Salz, mkr. kleine, hellblaue Nadeln oder schmale Prismen, wl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 351—56. 10/2. [24/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

M. Siegfried, Über die Abscheidung von Aminosäuren. Die aus Aminosäuren in wss. Lsg. durch  $CO_2$  bei Ggw. von Erdalkalien entstehenden Erdalkalisalze von Carbaminosäuren (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 85; 46. 401; C. 1905. I. 1140 u. S. 451) sind wl. in W. oder verd. A.; aus diesen Salzen lassen sich leicht und glatt die Aminosäuren gewinnen, und so ist die Abscheidung von Aminosäuren, Peptonen, Albumosen und Eiweißkörpern aus ihren verd., wss. Lsgg., aus den Lsgg. ihrer Salze, und die Isolierung aschefreier Substanzen aus salzhaltigen Lsgg. ermöglicht; die verschiedene Löslichkeit des gleichen Salzes bei verschiedenen Aminosäuren läßt auch eine Trennung der letzteren mittels der Carbaminoreaktion zu. — Abscheidung von Glykokoll. Das Ba-Salz der Carbaminoessigsäure (Glykokoll-carbonsäure),  $ba_2O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2ba$ , entsteht aus einer eiskalten Lsg. von Glykokoll in  $Ba(OH)_2$  beim Einleiten von  $CO_2$  bis zur Entfärbung von Phenolphthalein; man fügt nochmals Barytwasser bis zur stark alkal. Rk. zu und wäscht mit baryt-alkal. W. aus; harte Prismen, zers. sich mit W. und etwas Ammoniumcarbonat in  $BaCO_3$  und Glykokoll (F. 259,5—260,5° aus W. + A.), mit anhydrischem  $Cu(OH)_2$  in das Cu-Salz des Glykokolls. — Glycylglycincarbonosäure; das Ba-Salz,  $C_6H_6O_2N_2Ba$ , entsteht aus einer eiskalten Lsg. von Glycylglycinchlorhydrat in Barytwasser und  $CO_2$  und gibt beim Erwärmen mit W. und etwas Ammoniumcarbonat Glycylglycin; das Salz ist nicht identisch mit dem von E. FISCHER beschriebenen (Ber. Dtsch.



chem. Ges. 35. 1097; C. 1902. I. 909). — Auf gleiche Weise wurden abgeschieden: *Lysin* aus dem salzsauren Salz, *Albumosen* aus Wittepepton und *Pepsinpepton*. — Die *Trennung von Alanin und Glykokoll* gelingt dadurch, daß das Ba-Salz der Alanincarbonensäure viel leichter l. ist als das der Glykokollcarbonensäure, und bei der Carbaminork. aus dem Nd. sich reines Glykokoll isolieren läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 397—401. 10/2. [29/1.] Leipzig. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) BLOCH.

Joseph Gerard Holty, *Löslichkeit und spezifisches Drehungsvermögen von Kohlehydraten und einigen organischen Säuren und Basen in Pyridin und anderen Lösungsmitteln*. Es wurden die Löslichkeiten der folgenden Stoffe in *Pyridin* bei 26° bestimmt:

Substanz:	Gramme in 100 Tln. Lsg.	Substanz:	Gramme in 100 Tln. Lsg.
<i>Lävulose</i> . . . . .	18,49	<i>Milchzucker</i> . . . . .	2,18
<i>Malonsäure</i> . . . . .	14,60	<i>Strychnin</i> . . . . .	1,23
<i>Traubenzucker</i> . . . . .	7,62	<i>Mannit</i> . . . . .	0,47
<i>Rohrzucker</i> . . . . .	6,45	<i>Propyltartrat</i> . . . . .	in allen Verhältnissen mischbar.
<i>Galaktose</i> . . . . .	5,45		
<i>Erythrit</i> . . . . .	2,50		

Das Drehungsvermögen der gesättigten u. das von verschieden konz. Lsgg. wurde mit dem LANDOLT-LIPPICHSchen Polariskop bestimmt und mit dem Drehungsvermögen gleich konz., wss. Lsg. verglichen. Für Rohrzucker, Traubenzucker, Lävulose und Galaktose ist die spez. Drehung größer als die der entsprechenden wss. Lsgg.; bei den anderen Stoffen ist das Umgekehrte der Fall. Der Zusatz von Bzl., Schwefelkohlenstoff, Aceton, Nitrobenzol oder Chloroform zu Lsgg. von Rohrzucker in Pyridin verändert deren Drehungsvermögen beträchtlich, u. zwar ist ein charakteristischer Einfluss jenes Zusatzes bemerkbar. (The Journ. of Physical Chem. 9. 764—79. Dez. [Juni.] 1905. Phys.-chem. Lab. d. Univ. Wisconsin. Madison. U.-S.)

SACKUR.

A. Trillat, *Bildung von Formaldehyd im Laufe der Zerstörung des Zuckers durch die Wärme*. Über die hierauf gerichteten Unters. des Vfs. wurde zum Teil schon berichtet (vgl. C. 1905. II. 565 und die dort angegebene Literatur). Nachzutragen ist folgendes: Zum Nachweis von *Formaldehyd* verwendet Vf. jetzt ein mit neutraler Lsg. von *Rosanilinchlorhydrat* imprägniertes Filtrierpapier, das durch Dämpfe von Formaldehyd, aber auch von Acetaldehyd und Propylaldehyd gebläut wird. Zur quantitativen Best. benutzt Vf. Dimethylanilin, das mit  $\text{CH}_2\text{O}$  Tetramethyldiaminodiphenylmethan liefert, das zur Wägung gebracht wird. Bei raschem Erhitzen von Zucker findet fast augenblickliche Entbindung von  $\text{CH}_2\text{O}$  statt. Ggw. von Luft ist für die B. von  $\text{CH}_2\text{O}$  aus Zucker nicht notwendig, doch ist die gebildete Menge bei Luftabschluss kleiner. Bei der Analyse der Gase, die bei der Erhitzung von Zucker bis zur beginnenden Verkohlung entweichen, wurden je nach den Versuchsbedingungen gefunden in % des Zuckers: 0,2—5,7% Formaldehyd, 0,5—1,4% Benzaldehyd, 0,1—0,5% Aceton, 0,1—0,5% Methylalkohol, 1—3% Essigsäure, 1—3% Phenolderivate und Acetaldehyd in nicht bestimmten Mengen. Die Ggw. von Bittermandelöl läßt sich schon durch den Geruch erkennen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 95—103; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 649—52. Dez. [7/7.\*] 1905.)

MACH.

Ph. Schuberg, *Darstellung des Schwefelkohlenstoffs nach System J. L. C. Eckelt*. Die Anlage nach ECKELT — im Original abgebildet und ausführlich beschrieben — besteht darin, daß in einer einzigen, großen Chamotteretorte vorgetrocknete Holz-

Braun- oder Steinkohle durch Generatorgas unter Luftabschluss erhitzt, getrennt davon in einem zweiten Schacht des Ofens Schwefel vergast, der vergaste S unten in die Retorte eingeführt wird und so die glühende Holzkohle durchströmt. Die Ausbeute ist abhängig von der gut geregelten Zugabe des S und von der Temperatur des vergastem S und der Holzkohle; nach diesem Verf. ist sie nahezu quantitativ, so daß dessen Verdrängung durch das amerikanische elektrische Verf. für Europa nahezu ausgeschlossen ist. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 10—14. 1/10. 1905.) BLOCH.

Gustave Fernekes, *Kaliumquecksilberferrocyanid*. Wird eine Lsg. von Kaliumferrocyanid einer Lsg. von Quecksilberchlorid zugefügt, so entsteht ein anfangs gelber, beim Stehen blau werdender Nd. Bei Anwendung wss. Lsgg. der Reagenzien ist dieser Nd. nicht filtrierbar. Ein dicker Nd. wird dagegen erhalten, wenn eine wss. Ferrocyaniumlsg. einer Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  in gleichen Tln. A. und Ä. zugefügt wird. Im letzteren Falle enthält der Nd. auch große Mengen  $\text{HgCl}_2$  und Ferrocyanium. Zur Darst. und Reinigung der Verb., die Vf. für *Kaliumquecksilberferrocyanid* hält, wurde schliesslich die folgende Methode benutzt. 15 bis 20 g  $\text{HgCl}_2$  werden in ca. 100 ccm eines Gemisches gleicher Volumina absol. A. und Ä. gelöst. Diese Lsg. wird mit einer Lsg. von 8—10 g fein zerriebenem Ferrocyanium in möglichst wenig W. versetzt. Nach dem Absetzen des entstandenen Nd. wird das überstehende A.-Ä.-Gemisch durch einen Buchnertrichter abfiltriert, der Nd. mit frischem A.-Ä.-Gemisch aufgeschüttelt und nach erneutem Absetzen wiederum dekantiert. Der Nd. wird dann mit kaltem Wasser übergossen, auf das Filter gebracht und innerhalb weniger Minuten mit einem Liter auf 0° abgekühlten W. gewaschen. Dann wird nochmals mit A. und Ä. sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Verb. wurde so als feines, nur ganz schwach blau gefärbtes Pulver erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Resultate entsprachen der Formel  $\text{K}_2\text{HgFe}(\text{CN})_6$ . Durch  $\text{HCl}$  wird die Verb. blau gefärbt unter B. von preussisch Blau,  $\text{HgCl}_2$  und Ferrocyanwasserstoffsäure. Langsamer tritt eine ähnliche Rk. beim Kochen mit W. ein. Bei Einw. von  $\text{NaOH}$  werden Ferrihydroxyd,  $\text{HgO}$  und Ferrocyanium erhalten. In W. ist die Verb. unl., wss. Ferrocyaniumlsg. löst dagegen beträchtliche Mengen, wahrscheinlich unter B. einer komplexen Verb. Verss. zur Darst. einer ähnlichen Verb. durch Einw. einer Ferrocyaniumlsg. auf die Lsg. eines Merkursalzes waren erfolglos. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 87—90. Jan. [7/11. 1905]. Michigan Coll. of Mines.)

ALEXANDER.

K. A. Hofmann und H. Arnoldi, *Auffällige Unterschiede cyclischer Moleküle von ihren Homologen im Verhalten gegen Nickelcyanürammoniak*. Während ammoniakalische Nickelcyanürlsg. mit Bzl. Anilin und Phenol Molekularverbb. der Formeln  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  u.  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet (HOFMANN, KÜSPERT u. HÖCHTLEN, Z. f. anorg. Ch. 15. 204; C. 97. II. 831 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1149; C. 1903. I. 1171), versagt die Rk. auffallenderweise bei deren Homologen, bei ähnlichen und höher cyclischen Verbb.; z. B. bei Toluol, Xylol, Cumol, Pseudocumol, Cymol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Naphtalin, Anthracen, Fluoren, Diphenyl, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Styrol, Äthylanilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, o- und p-Toluidin, Anisol, o-Kresol, Nitrobenzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol. Pyridin liefert eine derartige Verb. (die aber kein  $\text{NH}_3$  enthält);  $\alpha$ -Pikolin und Chinolin nicht, Piperidin jedenfalls nur eine solche von äusserst lockerer Bindung. Auch Pyrrol, Thiophen und Furfuran geben solche Verbb. — Der für Ermittlung der Ursache des Ausbleibens der Rk. naheliegende Vergleich mit dem Verhalten der Benzolhomologen gegen Pikrinsäure ist unstatthaft, da *Pikrinsäurebenzol* rasch im Vakuum zerfällt,

die Benzolnickelcyanürammoniakverb. aber nach 4 Wochen fast noch den theoretischen C- und H-Gehalt aufwies. Jedenfalls ist der Einfluß der Molekülgröße (Molekularvolumina) auf das Zustandekommen oder Ausbleiben der Rk. unverkennbar; die Verhinderung der Reaktion durch den Eintritt von Substituenten führt zur Annahme, daß auch diese Molekülbindungen nicht durch räumlich bestimmte gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) zu Stande kommen, sondern daß das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend wirkt.

Zur Herst. der ammoniakalischen Nickelcyanürslg. löst man 5 g kristallisiertes  $\text{NiSO}_4$  in 20 cem W., vermischt mit einer Lsg. von 2,5 g reinstem KCN in 10 cem W., dann mit 20 cem konz. wss.  $\text{NH}_3$ , filtriert nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei  $0^\circ$  über Glaswolle ab u. versetzt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Essigsäure. — *Benzolverbindung*,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ; violettstichig weißes, kristallines Pulver, hält sich wochenlang im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gibt das Bzl. in der Wärme rasch ab. — Die Verb. eignet sich zum *Nachweis von Benzol in Petroleum*. — *Pyridinverbindung*,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; bläulichweißer Nd., unbeständig gegen SS. und KCN, wie alle diese Verbb.; beim Kochen mit KOH entweicht Pyridin. — *Pyrrrolverb.*,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ; kaum gefärbtes, kristallines Pulver, bräunt sich an der Luft. — *Thiophenverb.*,  $3\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ; violettweißer, kristalliner Nd. — *Furfuranverb.*,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ; hellviolettweißer, kristalliner Nd., gibt schon bei Zimmertemperatur Furfuran ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 339—44. 10/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.)

BLOCH.

E. Wedekind, *Zur Kenntnis optisch-aktiver Ammoniumsalze. (XXII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)* Die von WEDEKIND u. FRÖHLICH (S. 231) beschriebenen optisch-aktiven Formen des *Propyl- und Isobutylmethylphenylbenzylammoniumjodids* sind von FOCK kristallographisch untersucht worden. Dieser stellte fest, daß die beiden Salze rhombisch kristallisieren, aber keine enantiomorphen Formen erkennen lassen. Das etwas besser kristallisierende *Bromid* der *l*-Propylbase erhält man aus W. in tafelförmigen Kriställchen, die sich als isomorph mit dem Jodid erwiesen; die aus A. zur Abscheidung gelangenden Tafeln gehörten zwar ebenfalls dem rhombischen System an, sind aber in der Ausbildung und den optischen Eigenschaften von jenen deutlich verschieden. Auch den beiden Modifikationen des Bromids fehlten die enantiomorphen Formen, welche auf Grund des PASTEURSchen Satzes zu erwarten waren; hierbei ist jedoch zu bemerken, daß Enantiomorphie sich nur äußern kann, wenn Pyramidenflächen vorhanden sind. Letztere Voraussetzung trifft aber bei allen hier untersuchten Kristallen nicht zu.

Während *Kampfersulfonate* und *Bromkampfersulfonate* optisch-aktiver Basen in Bezug auf das aktive Kation optisch durchaus beständig sind, hatte Vf. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2722; C. 1905. II. 590) an den Chloroformlsgg. einiger *Jodide* die Tendenz zur *Autoracemisation* festgestellt; zum Teil in Gemeinschaft mit O. WEDEKIND hat er nunmehr auch das *Verhalten von Chloriden, Bromiden, Fluoriden und Nitraten* in dieser Richtung untersucht. — *d*-*Methylpropylphenylbenzylammoniumnitrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ , in einer alkoh. Lsg. des Jodids mit Ag-Nitrat dargestellt und aus A. + Ä. umkristallisiert, zers. sich bei  $170^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +114^\circ$ ;  $[\text{M}]_D = +356,8^\circ$ ; diese Werte änderten sich auch bei mehrtägigem Stehen der Chlf.-Lsg. im wechselnden Tageslicht nicht. — Beim *d*-*Jodid* und *l*-*Bromid* sanken die anfänglichen Drehwerte  $\alpha = +2,15^\circ$ , bezw.  $\alpha = -2,28^\circ$  dagegen sehr rasch: nach 4 Tagen war die Aktivität des Jodids auf  $\frac{1}{7}$  und diejenige des Bromids auf ca.  $\frac{1}{3}$  zurückgegangen; nach 6 Tagen zeigte das Bromid noch eine Ablenkung von  $0,7^\circ$ , während die Chlf.-Lsg. des Jodids in dieser Zeit bereits völlig inaktiv geworden war. — Auch die Drehung von  $0,22^\circ$  des aktiven *Chlorids* verschwand ziemlich rasch (etwa in 30 Stdn.). — Mit Rücksicht auf die Ausnahmestellung, die

das Fluor unter den Halogenen einnimmt, hat Vf. auch das *d*-Methylpropylphenylbenzylammoniumfluorid, und zwar durch Neutralisieren einer Lsg. der freien Ammoniumbase mit verd. Flußsäure, dargestellt. Das aus A. — Ä. umgel. Salz drehte in Chlf.-Lsg. im 2 dcm-Rohr 1,2° nach rechts; dieser Wert war nach 6-tägigem Stehen im Tageslicht völlig unverändert geblieben und zeigte auch nach 11 Tagen nur eine minimale Abnahme; erst nach 3 Wochen begann die Lsg., sich gelblich zu färben.

Das Fluor beeinflusst demnach das Drehungsvermögen ebenso wenig wie das Nitrat- oder das Kampfersäureion und steht auch hiernach in einem deutlichen Gegensatz zu den übrigen Halogenen. — Nach früheren Beobachtungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1838; C. 1905. II. 27) ist das aktive Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd in wässerig-alkoholischer Lsg. — selbst im direkten Sonnenlicht oder beim Erwärmen auf 60—70° — optisch durchaus beständig; der Einfluß, den die Lösungsmittel auf Basen dieser Art ausüben, zeigte sich aber deutlich, als das Verhalten des *l*-Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyds in Chloroform beobachtet wurde. In diesem Falle sank die Anfangsdrehung von 0,2° schon innerhalb 8 Stdn. auf die Hälfte, und nach etwa 30 Stdn. war die Fl. völlig inaktiv geworden. Immerhin geht die Autoracemisation auch bei dieser Base erheblich langsamer vor sich als bei dem zugehörigen Jodid, denn letzteres büßt schon in 1 Stunde fast  $\frac{1}{5}$  seiner Anfangsdrehung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 474—80. 10/2. [24/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

**E. Wedekind, Über die Isomerieerscheinungen bei asymmetrischen Ammoniumsalzen. (XXIII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)** Bei Verss., das Methylallylbenzyl-*o*-methoxyphenylammoniumjodid in der bekannten Weise auf drei verschiedenen Wegen darzustellen, entstanden bei der Kombination von Methylallyl-*o*-anisidin + Benzyljodid und von Methylbenzyl-*o*-anisidin + Allyljodid identische Prodd., und auch die entsprechenden Bromide (aus Benzyl- und Allylbromid) ließen keine Verschiedenheiten erkennen. Als aber Methyljodid auf Allylbenzyl-*o*-anisidin zur Einw. gelangte, trat schon bei Zimmertemperatur eine eigenartige Verdrängung der kohlenstoffreicheren Radikale Allyl und Benzyl durch Methyl ein, und das mehrfach umkristallisierte Jodid bestand schließlich aus Trimethyl-*o*-anisylammoniumjodid. Diese Rk. erinnert an die Erscheinung der *Doppeldissociation* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 766. 1075; C. 1902. I. 719. 937), ist aber noch gewaltsamer. — Die in der Anisidinreihe gemachten Erfahrungen veranlaßten Vf., die älteren *Synthesen des Methylallylphenylbenzylammoniumjodids* zu wiederholen, trotzdem seine früheren Resultate inzwischen von HANTZSCH u. HORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 883; C. 1902. I. 865) bestätigt und ergänzt worden waren. Hierbei stellte sich alsbald heraus, daß auch bei der Synthese des „ $\beta$ -Jodids“ eine ganz analoge Verdrängung der Allyl- und Benzylgruppe eintritt, und daß die Kondensation von Allylbenzylanilin mit Jodmethyl — wenn auch wenig glatt — zum *Dimethylphenylbenzylammoniumjodid*,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)\text{N}\cdot\text{J}$ , führt; auch das „ $\beta$ -Bromid“ ist in Wirklichkeit das analoge Bromid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NBr}$ . Diese Schlussfolgerung liefs sich leicht durch Behandeln von Methylbenzylanilin mit Dimethylsulfat und Umsetzen des so gewonnenen quartären Salzes mit konz. KJ-, bzw. KBr-Lsg. bestätigen. Das aus wenig A. umgel. Jodid zers. sich bei 164—165°; das Bromid gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50%ig. A. bei 107—108° eine trübe Schmelze, die erst bei etwa 129° völlig klar wird. Diese Zahlen liegen höher als die früher angegebenen — ein weiterer Beweis, daß die Prodd. jetzt in reiner Form vorliegen. — Die von HANTZSCH u. HORN angeführten Proben auf das Vorhandensein einer Allylgruppe fielen bei den neuen Präparaten — wie nicht anders zu erwarten — negativ aus. Die bei dem sog.  $\beta$ -Jodid in wss. Lsg. beobachtete Entfärbung von

KMnO<sub>4</sub>, sowie die B. von Ameisensäure bei der Dest. mit 33%ig. HNO<sub>3</sub> sind darauf zurückzuführen, daß in jenen Substanzproben die Allylgruppen noch nicht völlig durch Methyl ersetzt waren; die Probe mit Bromwasser ist überhaupt nicht entscheidend, da die beobachteten gelben Ndd. augenscheinlich Perbromide waren. — Die Einw. des CH<sub>3</sub>J, bezw. CH<sub>3</sub>Br auf das Allylbenzylanilin bleibt bei gewöhnlicher Temperatur bei der Elimination der Allylgruppe stehen, während unter den gleichen Bedingungen aus der o-Anisidinbase zum Teil auch der Benzylkomplex verdrängt wird.

Es ist nunmehr zweifellos, daß die bisher angenommene Existenz stereoisomerer optisch-inaktiver Derivate des asymm. Stickstoffs auf Irrtum beruhte (vgl. JONES, J. Chem. Soc. London 87. 1721; C. 1905. II. 1726; 1906. I. 752); denn auch die anderen Fälle, in den das Vorhandensein einer solchen Isomerie vermutet worden war, sind neuerdings teils auf Dimorphismus, teils auf konstitutionelle Unterschiede zurückgeführt worden. Es bleibt nur noch das von ASCHAN (Z. f. physik. Ch. 46. 306; C. 1904. I. 678) angeführte Beispiel übrig, aber auch die Unterschiede zwischen dem *Trimethylenäthylendipiperidinium* und dem *Äthylentrimethylen-dipiperidinium* können — unabhängig von Spekulationen über die Konfiguration des Stickstoffs — als ein komplizierter Fall von geometrischer Isomerie gedeutet werden. — Die einzige Isomerie, die sowohl beim asymm. Stickstoff wie auch beim asymm. Kohlenstoff auftritt, ist demnach die optische. — Eingehender zu untersuchen sind jetzt noch die Verbb. der zweisäurigen asymm. Ammoniumbasen (mit 2 N-Atomen); ferner ist festzustellen, ob stickstoffhaltige Analoga der Weinsäuren, sowie der Dialkylbernsteinsäuren erhältlich sind.

(Mitbearbeitet von E. Fröhlich.) Zu DIEPOLDERS Darstellungsmethode des *Methyl-o-anisidins* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3515; C. 1900. I. 291) bemerken Vff., daß man die *Nitrosobase* dieser Base durch Arbeiten bei niedriger Temperatur leicht fest u. in gut filtrierbarer Form gewinnen kann. — Die Base selbst reagiert mit Allyljodid unter starker Wärmeentw. u. liefert in befriedigender Ausbeute das *Jodhydrat des Methylallyl-o-anisidins*. Zweimal im Vakuum fraktioniert, bildet die freie Base ein hellgelbes Öl vom Kp<sub>88</sub>. 167°. — Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Blättchen aus A.; F. 139°. — *Methylbenzyl-o-anisidin*, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), durch Einw. von Benzylbromid auf Methyl-o-anisidin gewonnen, ist ein dickes, gelbes Öl; Kp<sub>85</sub>. 217—220°. — Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Prismen aus A.; F. 129°. — *Benzyl-o-anisidin*, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wird am besten aus äquimolekularen Mengen o-Anisidin u. Benzylchlorid durch Erwärmen mit überschüssigem gepulvertem KOH dargestellt; dickes, gelbes Öl; Kp<sub>25</sub>. 217—220°. — Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Gelbe Prismen aus A.; F. 137°. — *Benzylallyl-o-anisidin*, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), entsteht bei direkter Einw. von Allyljodid auf Benzyl-o-anisidin nur in sehr geringer Menge, reichlicher aber, wenn man die Umsetzung in h. Bzl. bei Ggw. von feingepulvertem Ätzkali vor sich gehen läßt. Kp<sub>50</sub>. 205—206°. — *Methylallyl-o-methoxyphenylbenzylammoniumjodid*, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)N·J, wurde sowohl aus Methylallyl-o-anisidin + Benzyljodid wie aus Methylbenzyl-o-anisidin + Allyljodid erhalten; Kristalle aus A. + Ä. vom Zersetzungspunkt 120°. — Als aber Methyljodid mit Allylbenzyl-o-anisidin zusammengebracht wurde, schieden sich selbst bei längerer Einw. nur geringe Mengen von Kristallen ab; diese zers. sich etwa bei 180—190°. Bei jedesmaligem Umkristallisieren stieg der F.; zuletzt wurden aus dem harzig-kristallinen, nach Benzyl- und Allyljodid riechenden Rohprod. einheitliche Prismen erzielt, die bei ca. 210—220° schm. und aus *Trimethyl-o-anisylammoniumjodid*, (CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·J, bestanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 481—88. 10/2. [24/1.] Tübingen und Riga.)

STELZNER.

*Wasser auf Diazoniumsalze.* (Kurze Ref. nach Proceedings Chem. Soc., S. 343, und C. 1905. II. 617.) Die Vf. haben gefunden, daß auch alle diejenigen Diazoniumsalze, von denen früher angegeben wurde, daß sie mit W. keine Phenole lieferten, nach ihrer neuen Methode dies dennoch tun. Sie untersuchten in dieser Beziehung *o-Anisidin*, *2,5-Dichloranilin* (vgl. NOELTING u. KOPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3506; C. 1905. II. 1625), *2,4-Dibromanilin*, *s-Trichloranilin*, *s-Tribromanilin*, *Chlor-p-toluidin*, *Brom-p-toluidin* und *Dibrom-p-toluidin*. Beim Anisidin entstand als Nebenprod. ein Körper vom Kp. ca. 310° und F. 88–89°. Dasselbe ist wahrscheinlich der *Monomethyläther des o-Dihydroxydiphenyls*,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

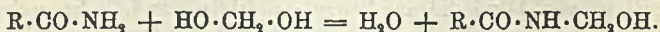
Die theoretischen Resultate sind die folgenden: Diazoniumsalze der Bzl- und Naphthalinreihe zersetzen sich nach der Gleichung einer un molekularen Rk.:

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} = C.$$

Die Best. von *C* in dieser Gleichung gibt die relative Beständigkeit. Nur ein Tetrazosalz entsprach dieser Regel. Der Grad der Zers. wächst mit der Temperatur entsprechend der Formel von ARRHENIUS  $C_t = C_0 \cdot e^{A(T_1 - T_0) / T_1 T_0}$ . Der Grad der Zers. ist unabhängig von der Menge und Natur der vorhandenen Mineralsäure (ausgenommen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die primäre Rk. ist die B. der entsprechenden Phenole, die sich bei sehr beständigen Diazoniumsalzen mit letzteren zu Diazooxyverb. (?) oder Azofarbstoffen vereinigen. Die Tetrazosalze der Diphenylreihe aus Dianisidin und Dichlorbenzidin liefern als Hauptprodd. keine Phenole, sondern Chinone, während sich die aus Benzidin, Toluidin etc. normal verhalten. Der Einfluß eines *o*-Substituenten ist in den Tetrazoverbb. sehr groß, so daß hier eine Diazogruppe völlig zers. werden kann, während die andere intakt bleibt. (J. Chem. Soc. London 89. 19–26. Januar. Bury. Municipal Technical School.) POSNER.

Francis Ernest Francis, *Darstellung und Reaktionen des Benzoylnitrats.* (J. Chem. Soc. London 89. 1–4. Januar. Bristol. Univ. College. — C. 1906. I. 345.)  
POSNER.

Alfred Einhorn, *Über die N-Methylolverbindungen der Säureamide.* (Erste Abhandlung.) Während verschiedene Säureimide mit Formaldehyd unter B. von N-Oxymethylverb. reagieren, war die entsprechende Rk. mit Säureamiden bisher nicht gelungen. Die gesuchte Rk. läßt sich aber durch Anwendung alkal. wirksamer Kondensationsmittel, wie Alkalien, Alkalicarbonate, Baryhydrat, Triäthylamin, Cyankalium u. a. realisieren, in vielen Fällen auch durch Mineralsäuren, und verläuft unter intermediärer Glykolbildung aus dem Formaldehyd:

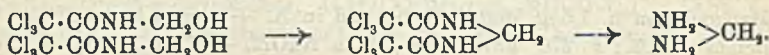


Die Rk. ist eine ganz allgemeine. Die entstehenden Verb. boten zunächst ein physiologisches Interesse. Die Verb. sind keine losen Additionsprodd., sondern wahre Kondensationsprodd., da sie sich durch Oxydation in die Formylverb. der Säureamide überführen lassen:  $\text{R} \cdot \text{CONHCH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{R} \cdot \text{CONH} \cdot \text{CHO}$ . Trotzdem haftet der Formaldehyd nur lose und wird z. B. schon beim Eindunsten der wss. Lsgg. abgespalten.

*Methylolbenzamid* bildet z. B. keine Salze mit HJ oder HCl, sondern spaltet hiermit, wie mit Natriumbisulfit oder Ammoniak Formaldehyd ab. Die Verb. läßt sich auch nicht acylieren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Formaldehyd *Methylendibenzamid* (*Hipparraffin*) mit Benzoylchlorid nach der SCHOTEN-BAUMANNschen Methode unter Abspaltung nur von  $\text{H}_2\text{O}$  die *Methylolverb.* des Methylendibenzamids, die leicht in Formaldehyd und Methylendibenzamid zerfällt. Benzamid und Formaldehyd reagieren bei Ggw. von

$\text{H}_2\text{SO}_4$  wahrscheinlich primär unter B. von N-Dimethylolbenzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , die leicht unter Abspaltung von Formaldehyd in Methylolbenzamid übergeht. Die Methylolverb. der Säureamide lassen sich zuweilen mit freien Säureamiden direkt zu diacylierten Methylendiaminen kondensieren. Die Methylolamide lassen sich überraschend leicht mit den meisten monocyclischen, aromatischen Verb. kondensieren, insbesondere mit KW-stoffen, Phenolencarbonsäure, Oxyssäuren und Sulfosäuren, acylierten Basen etc. Meist greifen die Methylolverb., nur einmal, zuweilen aber auch zweimal in den Kern der aromatischen Verb. ein. Die entstehenden acylierten Benzylamine, bezw. Xylylendiamine spalten leicht die Acyle ab und können so zur Darst. der betreffenden Benzylamine und weiter Benzylalkohole dienen. Die entstandenen Benzylamine oder Xylylendiamine lassen sich auch direkt zu den zugehörigen Säuren oxydieren.

Methylolverb. der N-alkylierten Säureamide ließen sich nicht herstellen. Aus den halogenierten Diacetylmethylendiaminen, welche ihrerseits leicht aus den Methylolverb. der Halogenessigsäureamide entstehen, gelang es, das lange gesuchte *Methylendiamin*,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ , wenigstens in Lsg. darzustellen:



Die Isolierung dieser Verb. gelang dagegen nicht.

Über N-Methylolbenzamid (mitbearbeitet von Eduard Bischkopff und Bruno Szelinski). *N-Methylolbenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHCH}_2\text{OH}$ . Aus 70 g Benzamid mit einer Lsg. von 2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 70 g W. und 45 g 40%ig. Formaldehydls. Sechsstellige Tafeln aus sehr verd. A., F. unscharf bei 104–106°, zll. in A., zwl. in W., swl. in Ä., l. in h. Chlf., Bzl., Lg. Spaltet leicht Formaldehyd ab (s. Einleitung). Mit  $\text{NH}_3$  entsteht *Hexamethylentriamin*. — *N-Methylolmethylendibenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Durch Lösen von Methylolbenzamid in 10%ig. Kalilauge u. Schütteln mit Benzoylchlorid oder aus 3 g Methylolbenzamid, 1,5 g Formaldehyd, 2 g W. und 0,7 g verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 30°. Weiße Kriställchen aus A., F. 182,5°, nach vorherigem Sintern; l. in h. A., zwl. in Chlf. Spaltet leicht Formaldehyd ab und liefert *Methylendibenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Dasselbe entsteht auch aus 2 g Benzamid, 4 g Formaldehyd und 2 ccm verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln aus absol. A., F. 218–219°. — *Methylendibenzamidcarbonsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ . Aus 3,27 g Benzamid und 1 g Glyoxylsäure beim Erhitzen auf 140–150°. Nadelchen aus A. + Aceton; F. 234° unter Zers., l. in Soda. — *Formylbenzamid*, *Benzoylaminoformaldehyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$ . In eine Lsg. von 30 g Kaliumdichromat in 25 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 150 g W. werden bei 30° 45 g Methylolbenzamid eingetragen. Prismatische Nadeln aus verd. A., F. 120°. Nadeln mit 1 Mol. Bzl. aus Bzl., F. 84°, ll. in A., Ä., Bzl. und verd. Eg. Bildet weder ein Semicarbazon, noch ein Phenylhydrazon. Mit Semicarbazid wird Formyl abgespalten. Mit Phenylhydrazin entsteht in alkoh. Lsg. *symm. Formylphenylthiazazin*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_2$  (Blättchen aus Bzl., F. 146°), in essigsaurer Lsg. — *Diphenylthiazol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 96–97°; sll. in Bzl. u. A., swl. in W. Dest. unzersetzt. — Chlorhydrat. Nadelchen aus Essigester; F. 180° unter Zers.; zll. in W. — Chloroplatinat. Dunkelgelbe Tafeln. Zers. sich bei 218°. — Pikrat. Abgeschrägte rhombische Tafeln. F. 148°.

Einw. von Basen auf Methylolbenzamid. *N-Diäthylaminomethylbenzamid* (*Benzoyldiäthylmethylendiamin*),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus 5 g Methylolbenzamid, 2,4 g Diäthylamin und 15 g A. beim Erhitzen. Farblose Tafeln aus Bzl. + Lg.; F. 62–64°; sll. in W., ll. in SS. — Chloroplatinat. Fleischfarbene Nadeln aus A.; F. 158°. — Pikrat. Gelbe Nadeln mit A.; F. 125°. — *N-Piperidylmethylbenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHCH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Aus 3 g Methylolbenzamid und 2,25 g

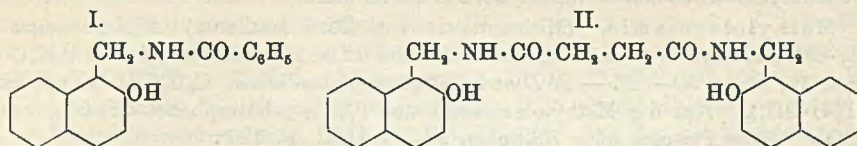
Piperidin oder 2,4 g Benzamid, 1,7 g Piperidin u. 1,5 g Formaldehydlsg. in Methylalkohol beim Erwärmen. Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 128—129°; ll. in W., A., Ä. und Bzl.

Kondensationsprodukte von Methylolbenzamid mit aromatischen Verb. *Methylisopropoxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_5(OH)(CH_3)_3(C_2H_5)_1(CH_2NHCOC_6H_5)$ . Aus 4 g Thymol und 4 g Methylolbenzamid in A. und 2,5 g konz. HCl bei mehrtägigem Stehen und darauffolgendem kurzen Erwärmen. Nadelchen aus verd. A.; F. 168—169°; ll. in A., zwl. in Bzl., swl. in W. — *O-Dioxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2NHCOC_6H_5$ . Aus 1,1 g Brenzkatechin und 1,5 g Methylolbenzamid in A. mit 1 cem konz. HCl bei mehrtägigem Stehen. Nadelchen aus verd. Eg.; F. 270° unter Zers.; wl. in W.; ll. in NaOH. — *O-Oxymethoxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_3(OCH_3)(OH) \cdot CH_2NHCOC_6H_5$ . Aus 2,5 g Guajakol u. 3 g Methylolbenzamid in A. mit 1 cem konz. HCl. Rhombische Tafeln aus A.; 148°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl. und NaOH, mit dem sie ein flockiges Salz bildet. *Acetylverb.*  $C_{18}H_{16}O_4N$ . Rhombische Tafeln aus Essigester; F. 161°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. — *2,5-Dioxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_3(OH)_2CH_2NHCOC_6H_5$ . Aus 1,1 g Hydrochinon u. 1,5 g Methylolbenzamid in A. + 1 cem konz. HCl. Weiße Kriställchen aus A.; F. 270° unter Zers.; ll. in NaOH. — *1,2,3-Trioxo-N-dibenzoylxylylendiamin*,  $C_6H(OH)_3(CH_2NHCOC_6H_5)_2$ . Aus Pyrogallol und Methylolbenzamid in Alkohol + HCl. Farblose Prismen oder Nadelchen aus A.; F. 199°; zwl. in k. A.; ll. in Bzl.; unl. in W.; l. in NaOH. — *m-Nitro-p-oxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_5(OH)(NO_2)(CH_2 \cdot NHCOC_6H_5)$ . Aus 14 g o-Nitrophenol und 15 g Methylolbenzamid mit 70 g  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Gelbe Nadeln aus A.; F. 137°; swl. in W. — *m-Amino-p-oxy-N-benzoylbenzylaminchlorhydrat*,  $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ . Durch Reduktion der vorstehenden Verb. mit Zinn und HCl. Farblose, mkr. Nadeln aus A. + Essigester; F. 215° unter Zers.; zll. in W. — *m-Nitro-p-oxybenzylamin*,  $C_6H_5 \cdot (OH)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Aus dem Nitrooxybenzoylbenzylamin aus konz. HCl bei 150°. Dunkelorange rote Nadelchen (+  $H_2O$ ) aus W. Werden bei 115° unter Wasserverlust hellgelb; F. 225°; wl. in A. und Ä. — *m-Amino-p-oxybenzylaminidichlorhydrat*,  $C_7H_{12}ON_2Cl_2$ . Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn und HCl oder aus dem Chlorhydrat des m-Amino-p-oxy-N-benzoylbenzylamins durch Kochen mit HCl. Hellgraue Kriställchen aus Salzsäure; sl. in W.; zll. in A. — *m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_5(NO_2)(OH)(CH_2NHCOC_6H_5)$ . Aus 10 g p-Nitrophenol und 10 g Methylolbenzamid mit 50 g  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Gelbliche Nadeln aus Aceton; F. 217—218°; zll. in A., unl. in W., l. in NaOH. — *m-Nitro-o-oxybenzylamin*,  $C_6H_5(OH)(NO_2)(CH_2NH_2)$ . Aus voriger Verb. mit HCl bei 120° oder durch Kochen mit alkoh. KOH unter Druck. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus W.; F. 250° unter Zers. — Chlorhydrat. Gelbliche Nadeln; F. 250° unter Zers. Liefert mit  $HNO_3$  *m-Nitro-o-oxybenzylalkohol* vom F. 126°.

m-Nitro-o-oxybenzylchlorid läßt sich nicht mit  $NH_3$  oder Phtalimidkalium zu dem entsprechenden Benzylamin umsetzen, wohl aber reagiert es mit Diäthylamin u. Äthylanilin. Bei der Darst. des Chlorids (DRP. 132475; C. 1902. II. 81) wurde als Nebenprod. *5-Nitrosaligeninmethylenäther* beobachtet. — *m-Nitro-o-oxybenzyl-diäthylamin*,  $C_6H_5(NO_2)(OH)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus dem Chlorid und Diäthylamin in A. oder Bzl. beim Erwärmen. Hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 68—69°. — Chlorhydrat. Farblose Kristalle aus A.; F. 197° unter Zers. — *m-Nitro-o-oxybenzyläthylphenylamin*,  $C_6H_5(NO_2)(OH) \cdot CH_2N(C_2H_5)(C_6H_5)$ . Aus dem Chlorid mit Äthylanilin in Bzl. beim Kochen. Gelbe Prismen aus A.; F. 126° nach vorherigem Sintern. — *m-Amino-o-oxy-N-benzoylbenzylamin*,  $C_6H_5(NH_2)(OH) \cdot CH_2NHCOC_6H_5$ . Aus Nitrooxybenzylamin durch Reduktion mit Zinn und HCl. Farblose Nadeln, die sich nicht umkristallisieren lassen. F. 186°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat. Farblose leicht zersetzliche Würzchen. F. 157° unter Zers.



Liefert beim Kochen mit konz. HCl. — *m*-Amino-*o*-oxybenzylamindichlorhydrat,  $C_6H_5(NH_2 \cdot HCl)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Weiße Nadelchen aus konz. HCl; F. über 300°; all. in W. und A. Reduziert Silberlsg. sofort. Entsteht aus Nitrooxybenzylamin durch Reduktion mit Sn und HCl. —  $\beta$ -Oxynaphto-*N*-benzoylbenzylamin (I.). Aus



5 g  $\beta$ -Naphtol und 5,2 g Methylolbenzamid in A. + HCl. Farblose Prismen aus Essigester; F. 186°; unl. in W. Na-Salz, wl. in W. — *o*-Oxychinolyl-*N*-benzoylbenzylamin,  $C_6H_5NOH \cdot CH_2 \cdot NHCO \cdot C_6H_5$ . Aus *o*-Oxychinolin mit Methylolbenzamid in konz.  $H_2SO_4$  beim Stehen. Kriställchen aus A.; F. 186°; zll. in A. und Bzl.; swl. in W. — Chlorhydrat. Citronengelbe Prismen aus W.; F. 151° unter Zers. — *N*-Benzoylbenzylamin-*n*-carbonsäure,  $C_6H_4(COOH) \cdot CH_2 \cdot NHCO \cdot C_6H_5$ . Aus je 5 g Benzoesäure und Methylolbenzamid mit 25 g konz.  $H_2SO_4$  beim Stehen. Wärzchen aus verd. A.; F. 186°.

Über *N*-Methylolsalicylamid. (Mitbearbeitet von Gustav Schupp.) *N*-Methylolsalicylamid,  $C_6H_4(OH)CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 10 g Salicylamid beim Erwärmen mit 5 g  $K_2CO_3$  und 6 g Formaldehyd in 40 g W. Prismatische Nadelchen aus W., F. 126–128°. Spaltet sich leicht wieder in die Komponenten. Aus 1 g Salicylamid mit einem Überschuss von Formaldehyd bei Ggw. von 0,5 g KCN entsteht eine Verb.  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ , die aus 2 Mol. Salicylamid und 1 Mol. Formaldehyd entstanden ist. Prismatische Nadelchen aus W., F. 114–116°, l. in Alkali. Gibt in A. mit  $FeCl_3$  Violettfärbung. Spaltet sich beim Erwärmen in Lsg. leicht unter B. von Methylolsalicylamid. — Methylendisalicylamid,  $CH_3(NHCO \cdot C_6H_4OH)_2$ . Aus 1,25 g Methylolsalicylamid u. 1 g Salicylamid in 10 cem A. + HCl beim Erwärmen. Nadeln aus W., F. 195–197°, löslich in NaOH. — Dibenzoylmethylensalicylamid,  $CH_3(NHCO \cdot C_6H_4OCO \cdot C_6H_5)_2$ . Aus 1,3 g Methylendisalicylamid in 10 g Pyridin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Prismatische Nadelchen aus Essigester, F. 182–183°, unl. in KOH. — Methylenbenzsalicylamid,  $C_6H_5 \cdot CONHCH_2NHCO \cdot C_6H_4OH$ . Aus 1 g Methylolsalicylamid und 0,9 g Benzamid in A. mit HCl. Prismatische Nadelchen aus Ä., F. 151–153° nach vorherigem Sintern, l. in Soda und Alkali. — *N*-Piperidylmethylsalicylamid,  $C_6H_4(OH)CONHCH_2 \cdot NC_5H_{10}$ . Aus 5 g Salicylamid in 30 g W. und 3,1 g Piperidin mit 2,8 g Formaldehyd. Mkr. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 93–95°, l. in Soda und Alkali. Zers. sich leicht. — Dibenzoylsalicylimidodimethyläther (Anhydrid des Methylolbenzoylsalicylimids),  $O[CH_2N(CO \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_4OH]_2$ . Aus Methylolsalicylamid und Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANN'SCHEN Methode in Pyridin. Prismatische Nadelchen aus A., F. 184–185°, swl. in Ä. und Bzl. — *N*-Salicylmethylisopropoxybenzylamin,  $C_6H_5(OH)(CH_3)_3(C_3H_7)_2CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_4OH$ . Aus je 8 g Methylolsalicylamid u. Thymol in 30 cem A. + 16 cem konz. HCl. Nadeln aus Xylol, F. 170–172°, l. in den meisten Lösungsmitteln u. NaOH, unl. in Soda. — Di-*N*-salicyl-1,2-dioxyxylyldiamin,  $C_6H_5(OH)_2(CH_2NHCO \cdot C_6H_4OH)_2$ . Aus 3 g Methylolsalicylamid u. 2 g Brenzkatechin in A. + HCl. Krist. Pulver aus verd. Aceton, F. 200–203°, unter Zers. l. in NaOH und Soda. — Di-*N*-salicyl-1,4-dioxyxylyldiamin.  $C_6H_5(OH)_2(CH_2NHCO \cdot C_6H_4OH)_2$ . Analog aus Hydrochinon. Krist. Nd. aus verd. Aceton. Zers. sich bei 250–252°, unl. in Ä., l. in den übrigen Lösungsmitteln. — *N*-Salicyl-1,2,3-trioxybenzylamin,  $C_6H_5(OH)_3CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_4OH$ . Aus 0,9 g Pyrogallol und 1 g Methylolsalicylamid mit A. und HCl. Nadeln aus Essigester, F. 195–197° unter Zers.

**Methylolformamid.** (Mitbearbeitet von Carl Ladisch.) *Methylolformamid*,  $\text{HCO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . Aus 20 g Formamid und 32,36 g Formaldehyd mit 2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Farbloses Öl, ll. in W. u. A. — *N-Formylnitrooxybenzylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}\cdot\text{CHO}$ . Aus vorstehender Verb. mit p-Nitrophenol u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbliche, prismatische Nadelchen aus verd. A., F. 236° unter Zers.

**Methylolacetamid.** (Mitbearbeitet von Carl Ladisch.) *Methylolacetamid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{OH}$ . Aus 10 g Acetamid und 12,34 g Formaldehyd + 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Krist. M., F. ca. 50—52°. — *N-Diacetylnitrooxyxylylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2\cdot\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3)_2$ . Aus 6 g Methylolacetamid und 9,36 g p-Nitrophenol mit 60 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Prismen oder Blättchen aus verd. A., F. 196°.

**N-Methylolisovaleramid.** (Mitbearbeitet von Eduard Spröngerts.) *N-Methylolisovaleramid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONHCH}_2\text{OH}$ . Aus 5 g Isovaleramid, 0,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 6 g W. und 4 g Formaldehyd. Nadeln aus Essigester, F. 76—79°, ll. in W., A., Bzl., Chlf. und Ä. — *Methylendiisovaleramid*,  $\text{CH}_2[\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Aus Methylolisovaleramid beim Erhitzen auf 90° oder aus Isovaleramid u. Methylolisovaleramid. Nadeln aus Essigester, F. 191°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Ä. u. W. — *N-Diäthylaminomethylisovaleramid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus 15 g Isovaleramid in h. W., 11 g Diäthylamin und 12,5 g Formaldehyd. Hellgelbes Öl, l. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Bildet meist schmierige Salze. Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 132°. — *N-Piperidylmethylisovaleramid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Aus 10 g Isovaleramid, 8,4 g Piperidin und 8,4 g Formaldehyd. Hellgelbes, dickes Öl, ll. in A., Ä., Bzl. und W. Salze meist schmierig. Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Kristalle aus Aceton, F. 183°.

**N-Methyloldiäthylacetamid.** (Mitbearbeitet von Eduard Spröngerts.) *N-Methyloldiäthylacetamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . Aus 0,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3,6 g Formaldehyd, 15 g W. und 5 g Diäthylacetamid. Prismen aus A., F. 87—88°. — *N-Diäthylaminomethyloldiäthylacetamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus 5 g Diäthylacetamid, 3,2 g Diäthylamin und 3,6 g Formaldehyd. Halbfeite, weiße M. Saures Tartrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Würzchen aus Aceton, F. 67°. — *N-Piperidylmethyloldiäthylacetamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Aus 5 g Diäthylacetamid, 3,7 g Piperidin und 3,6 g Formaldehyd in h. W. Nadeln aus Essigester, F. 125°, l. in A., Ä., Bzl. — Chlorhydrat, F. 121°. — Bromhydrat, F. 145°.

**Symm. N-Dimethyloldiäthylmalonamid.** (Mitbearbeitet von Eduard Spröngerts.) *Symm. N-Dimethyloldiäthylmalonamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CONHCH}_2\text{OH})_2$ . Aus 5 g Diäthylmalonamid in 80 g W., etwas  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u. 5,3 g Formaldehyd. Blättchen aus Aceton, F. 141°, ll. in A. und W. — *Symm. N-Diformyloldiäthylmalonamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CONHCHO})_2$ . Aus voriger Verb. durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Körnige Kristalle aus Aceton, F. 178°, wl. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf. — *Di- u. Mono-N-diäthylaminomethyloldiäthylmalonamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}[\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CONH})_2\text{CONHCH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus 8 g Diäthylmalonamid in h. W. mit 7,4 g Diäthylamin und 8,5 g Formaldehyd. Erstere Verb. krist. aus Gasolin in Nadelchen vom F. 86°. Letztere ist unl. in Gasolin und krist. aus Ä., F. 109°. — *Di- und Mono-N-piperidylmethyloldiäthylmalonamid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CONHCH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CONH})_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Aus 8 g Diäthylmalonamid, 8,7 g Piperidin und 8,5 g Formaldehyd. Erstere Verb. krist. aus  $\text{CS}_2$ . Tafeln, F. 115—119°. Letztere Verb. ist unl. in  $\text{CS}_2$ . Nadeln aus Aceton + Gasolin, F. 136—141°.

**N-Dimethylolsuccinamid.** (Mitbearbeitet von Carl Ladisch.) *N-Dimethylolsuccinamid*,  $(-\text{CH}_2\cdot\text{CONHCH}_2\text{OH})_2$ . Aus 4 g Succinamid, 6 g Formaldehyd, 6 g W. und 0,4 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Würzchen aus W., F. 167° unter Zers., l. in A., unl. in W. —

*Succinxylylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2 \end{array} \right.$ . Aus 2 g Dimethylolsuccinamid und

2 g Bzl. mit konz.  $H_2SO_4$ . Gelblich, amorph. F. ca. 225° unter Zers. — *o*-Oxy-nitro-*N*-succinbenzylamin,  $[-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)(OH)]_2$ . Aus 5 g *p*-Nitrophenol in konz.  $H_2SO_4$  und 3,2 g Methylolsuccinamid. Weiße Kriställchen aus Nitrobenzol, F. 257°. Spaltet sich beim Erhitzen mit HCl in Bernsteinsäure und *m*-Nitro-*o*-oxybenzylamin. —  $\beta$ -Oxynaphto-*N*-succinbenzylamin (II.). 3,5 g  $\beta$ -Naphтол u. 2 g Dimethylolsuccinamid in verd. A. + HCl. Nadelchen aus A., F. 222—224°.

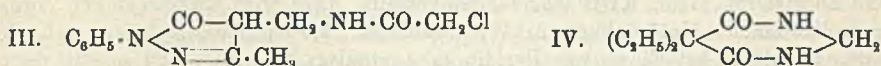
*N*-Methylolverb. der Amide der Halogenfettsäuren. (Mitbearbeitet von Carl Ladisch.) *N*-Methylolchloracetamid,  $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 2 g Monochloracetamid, 2 g Formaldehyd und 0,5 g HCl. Farbl. Prismen aus Aceton. — *N*-Methyloltrichloracetamid,  $Cl_3C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 2 g Trichloracetamid u. 6 g Formaldehyd mit verd.  $H_2SO_4$ . Nadeln aus Bzl. — *N*-Methylolbromacetamid,  $BrCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 1 g Bromacetamid, 1,3 g Formaldehyd u. 0,5 g konz. HCl. Kristalle aus Bzl., F. 94—95°. — *N*-Methylol- $\alpha$ -brompropionsäureamid,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 3 g  $\alpha$ -Brompropionsäureamid und 1,5 g Formaldehyd. Prismatische Nadeln aus Bzl., F. 93—95°. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. — *N*-Methyloljodacetamid,  $CH_2J \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 1 g Monojodacetamid und 0,5 g Formaldehyd. Blättchen aus W., F. ca. 130°.

*N*-Methylolchloracetamid. (Mitbearbeitet von Theodor Mauermayer.) *N*-Methylolchloracetamid,  $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 81 g Formaldehyd u. 100 g Chloracetamid. Prismen aus Aceton oder Blätter aus Benzol. F. 91—102°. — *Formylchloracetamid* (*Chloracetylaminoformaldehyd*),  $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$ . Aus voriger Verb. durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Körnige Kristalle aus A. F. 89—90°. Gibt keine Bisulfatverb. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *Methylenbischloracetamid*,  $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . Aus Methylolchloracetamid und konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Blätter aus A. F. 175°; ll. in h. W.; zll. in h. A.; wl. in Ä. und Bzl. — *Methylisopropoxy-*N*-chloracetylbenzylamin*,  $C_6H_5(OH)(CH_3)(C_3H_7)^o \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus 12,1 g Thymol und 10 g Methylolchloracetamid in A. + HCl. Nadelchen aus Chlf. + Bzl. F. 152—153°; sll. in h. A.; ll. in Eg. u. Chlf.; wl. in Bzl. — *m*-Nitro-*p*-oxy-*N*-chloracetylbenzylamin(?),  $C_6H_5(OH)(NO_2)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus 16,9 g *o*-Nitrophenol, 100 g konz.  $H_2SO_4$  und 15 g Methylolchloracetamid unter Kühlung. Hellgelbe Nadelchen aus A. F. 106—107°; ll. in h. A.; wl. in Ä. — *m*-Nitro-*o*-oxy-*N*-chloracetylbenzylamin,  $C_6H_5(NO_2)(OH)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Analog aus *p*-Nitrophenol. Gelbliche Nadelchen aus Aceton. F. 185 bis 186°; ll. in A.; wl. in Bzl. und Ä. — *m*-Nitro-*o*-oxy-*N*-diäthylglycylbenzylaminchlorhydrat,  $C_6H_5(NO_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2HCl$ . Aus voriger Verb. und Diäthylamin beim Erwärmen. Nadelchen aus absol. A. F. 199°; sll. in W.; ll. in A.; unl. in Ä. und Bzl. Die freie Base bildet gelbe Nadelchen aus A. F. 150°; ll. in W. — *p*-Nitro-4-äthoxy-*N*-bischloracetylxylylendiamin,  $C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . Aus 6,8 g *p*-Nitrophenetol und 10 g Methylolchloracetamid mit 50 g  $H_2SO_4$ . Nadelchen aus A. F. 184°; zll. in A.; wl. in Chlf.; swl. in Ä. und Bzl. — 1-Nitro-4-äthoxyxylylendiamindichlorhydrat,  $C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)(CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2$ . Aus voriger Verb. durch Kochen mit Salzsäure. Nadelchen aus verd. A., die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  eine Verb. vom F. 176°, wahrscheinlich 1,4-Nitrophenetoldicarbonsäure. — 1-Nitro-4-äthoxybisdiäthylglycylxylylendiamin,  $C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)_2[CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ . Aus 10 g Nitroäthoxybischloracetylxylylendiamin u. 15 g Diäthylamin. Nadeln aus Essigester + Ä. F. 118—119°; sll. in A., Chlf., Bzl.; zwl. in h. W.; swl. in A. — 1,2-Dioxy-*N*-chloracetylbenzylamin,  $C_6H_5(OH)_2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus 26 g Brenzkatechin und 30 g Methylolchloracetamid. Farblose Prismen aus W. F. 140—141°; sll. in A.; zll. in h. W.; swl. in Ä., Chlf., Bzl. — 1,2-Dioxybenzylaminchlorhydrat,  $C_6H_5(OH)_2CH_2 \cdot NH_2HCl$ . Aus Chloracetyldioxybenzylamin beim Kochen mit verd. HCl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 169°; sll. in W. —

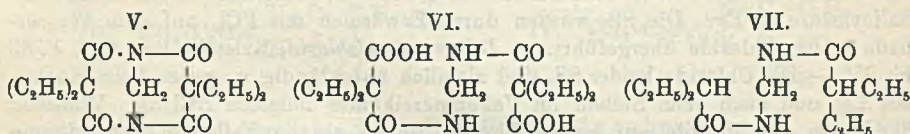
*Metaborsures 1,2-Dioxy-N-diäthylglycylbenzylamin*,  $C_6H_3(OH)_2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2HBO_2$ . Aus Chloracetyldioxybenzylamin und Diäthylamin und Behandeln des öligen Prod. mit einer alkoh. Lsg. von Borsäure. Amorphes, weißes Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. — *1-Oxy-2-methoxy-N-chloracetylbenzylamin*,  $C_6H_3(OH)^1 \cdot (OCH_3)^2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Guajakol u. Methylolchloracetamid in A. +  $H_2SO_4$ . Nadeln aus W. F. 116—119°; sll. in A., Chlf.; zwl. in W. — *1,4-Dioxy-N-bischloracetylxylylendiamin*,  $C_6H_3(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . Aus Hydrochinon u. Methylolchloracetamid. Bräunliche Nadeln aus verd. Eg. F. 235°; ll. in Eg.; wl. in A. — *1,2,3-Trioxy-N-bischloracetylxylylendiamin*,  $C_6H_3(OH)_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . Aus Pyrogallol und Methylolchloracetamid. Nadeln aus A. F. 190—191°; ll. in Eg.; wl. in A. und h. W. — *m-Chloracetylbenzylamin-carbonsäure*,  $C_6H_4(COOH)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Methylolchloracetamid u. Benzoesäure. Nadeln aus A. F. 176°; ll. in A.; zwl. in W.; swl. in Ä. u. Bzl. Liefert beim Kochen mit HCl *m-Benzylamin-carbonsäure*. — *m-Chloracetylbenzylamin-carbonsäure-äthylester*,  $C_6H_4(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Chloracetylbenzylaminsäure beim Kochen mit alkoh. HCl. Nadeln aus A. F. 86—87°. — *m-N-Piperidylglycylbenzylamin-carbonsäure-äthylester*,  $C_6H_4(COOC_2H_5)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ . Aus Chloracetylbenzylamin-carbonester und Piperidin. Dickes Öl. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{24}N_2O_3HCl$ . Prismen aus A. + Essigester. F. 135—136°; ll. in W. u. A.; unl. in Ä. — Jodhydrat. Nadeln vom F. 123°. — Perjodid. Rotbraune Nadeln vom F. 171°. — *m-N-Diäthylglycylbenzylamin-carbonsäure-äthylester*,  $C_6H_4(COOC_2H_5)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus Chloracetylbenzylamin-carbonester und Diäthylamin. Öl. — Pikrat,  $C_{23}H_{27}N_5O_{10}$ . Goldgelbe Blätter. F. 146°; zwl. in h. W.; wl. in Ä. und Bzl. — *N-Dichloracetylxylylendiamin-o-oxycarbonsäure*,  $C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . Aus Salicylsäure und Methylolchloracetamid. Weiße Nadeln aus W. F. 196—197°; sll. in A.; swl. in W. — *p-Acetylamino-N-chloracetylbenzylamin*,  $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Methylolchloracetamid u. Acetanilid in konz.  $H_2SO_4$ . Nadeln aus A. F. 206—207°; ll. in A. Liefert beim Kochen mit verd. HCl *p-Aminobenzylamin*. — *p-Acetylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*,  $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus p-Acetylaminochloracetylbenzylamin und Diäthylamin. Blättchen aus Essigester. F. 116—117°; ll. in A.; wl. in Ä. — *1-Äthoxy-4-acetylamino-N-chloracetylbenzylamin*,  $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Acetylphenetidin und Methylolchloracetamid mit  $H_2SO_4$ . Nadelchen aus verd. A. F. 179°; ll. in A.; swl. in Ä. und Bzl. Liefert beim Kochen mit HCl *1-Äthoxy-4-aminobenzylamin-dichlorhydrat*,  $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH_2HCl)^4CH_2 \cdot NH_2HCl$ . Nadeln aus Methylalkohol + Aceton. F. 276° unter Zers.; sll. in W. Die freie Base ist ein Öl vom Kp. ca. 300° unter Zers. und absorbiert  $CO_2$ . — *1-Äthoxy-4-acetylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*,  $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus der Chloracetylverb. mit Diäthylamin. Blättchen aus Essigester. F. 122°. — Chlorhydrat. Hygroskopische Blättchen. — *1-Äthoxy-4-laktylamino-N-chloracetylbenzylamin*,  $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3)^4CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . Aus Methylolchloracetamid u. Laktyl-p-phenetidin in konz.  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus A. F. 116°; ll. in A. und Chlf.; unl. in Ä. und Bzl. — *1-Äthoxy-4-laktylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*,  $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus 10 g Äthoxylaktylamino-N-chloracetylbenzylamin und 4,7 g Diäthylamin. Schuppen aus Essigester. F. 131—132°; ll. in A., Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *4-Chloracetylaminomethyl-1-phenyl-3-methylpyrazolon* (III.). Aus 2 g Methylolchloracetamid und 2,8 g 1,3-Phenylmethylpyrazolon. Farblose Nadeln aus W. F. ca. 187°; ll. in Eg., HCl und Alkali; zll. in A.; wl. in W.

N-Methyloltrichloracetamid. (Mitarbeitet von Maunermayer.) *N-Methyloltrichloracetamid*,  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ . Aus 2 g  $K_2CO_3$ , 60 g Formaldehyd und 100 g Trichloracetamid. Nadeln aus Bzl. F. 99—100°; wl. in h. W.; ll. in

den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Methylenbistrichloracetamid*,  $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3)_2$ . Aus Methyloltrichloracetamid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Farblose Blätter aus A. F. 197°; ll. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Methylen-diamin*,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ , erhält man in Lsg. wenn man 10 g Methylenbistrichloracetamid u. Eiskühlung mit 50 g Kalilauge (1 : 1) zersetzt. Isolieren liefs sich die Verb. nicht, da sie sich leicht in Form-aldehyd und  $\text{NH}_3$  zers. Nachgewiesen wurde das Methylen-diamin in Form seiner *Dibenzoylverb.* vom F. 220°. Mit Diäthylmalonchlorid entsteht statt des erwarteten Diäthylmalonylmethylen-diamins (IV.) *Bisdiäthylmalonylmethylen-diamin* (V.) und

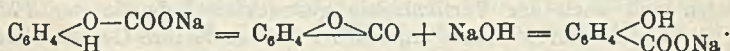


*Bisdiäthylmalonmethylen-diamidsäure* (VI.). Erstere Verb. bildet quadratische Blättchen aus A. F. 138°; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in Alkalien und SS. Aus dem Filtrat füllt durch  $\text{HCl}$  die zweite Verb. Sechseckige Schuppen aus verd. Eg. F. 189—190°; sl. in A.; wl. in W.; ll. in Alkalien. Beim Erhitzen über den F.



spaltet sie  $\text{CO}_2$  ab u. geht in *Bisdiäthylacetylmethylen-diamin* (VII.) über. (LIEBIGS Ann. 343. 207—310. 20/12. [31/10.] 1905. Münch. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.)  
POSNER.

Richard B. Earle und H. Louis Jackson, *Die Einwirkung von Pyridin auf Salicylchloride*. Zur Erklärung der B. von Salicylsäure aus Natriumphenolat und  $\text{CO}_2$  wird gewöhnlich angenommen, das zuerst gebildetes Natriumphenolcarbonat sich in Natriumsalicylat umlagert. Die Annahme liegt nahe, das bei dieser Umlagerung intermediär ein inneres Anhydrid oder Laktone der Salicylsäure entsteht:



(Die gegen diese Annahme von LOBRY DE BRUYN und TIJMSTRA, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 385; C. 1905. I. 677, vorgebrachten Tatsachen erscheinen den Vff. nicht beweisend.) Die intermediäre B. eines solchen Anhydrids wäre auch bei der B. von Natriumsalicylat und Phenetol beim Erhitzen von Phenyläthylcarbonat mit Natriumphenolat und bei der Umlagerung des Na-Salzes des Salols in das Na-Salz des Salicylsäurephenyläthers anzunehmen. Verss. zur Darst. von Anhydriden der Salicylsäure sind schon mehrfach beschrieben worden, doch stimmen die Angaben verschiedener Autoren über Salicylsäureanhydride nicht überein. Bei allen früheren Verss. zur Darst. von Salicylsäureanhydriden wurde die S. der Einw. wasserentziehender Mittel in der Wärme unterzogen. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese Anhydride beim Erwärmen sich polymerisieren, so erscheinen solche Verss. nicht aussichtsvoll. Vff. haben deshalb versucht, durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus einem substituierten Salicylchlorid mittels Pyridin in der Kälte zu Anhydriden der Salicylsäure zu gelangen. Die Verss. wurden zunächst mit den leichter als Salicylchlorid selbst zugänglichen Chloriden der 3,5-Dichlor- u. 3,5-Dibromsalicylsäure ausgeführt. Diese Chloride wurden in geeigneten Lösungsmitteln gelöst, und die mit dem Lösungsmittel verd. berechnete Menge (1 Mol.) Pyridin zugefügt. Bei der Einw. von Pyridin auf 3,5-Dichlor-salicylsäure in Bzl. und in Chlf. bei  $-10^\circ$  wurden nur gummöse MM. erhalten. Bei der Einw. in sd. Chlf. wurde eine in

allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., in Nitrobenzol und Anisol l. *Verbindung* erhalten, die bei der Elementaranalyse und bei der Best. des Molkulargewichts in Anisol auf die Formel  $(C_6H_4Cl_2OCO)_4$  stimmende Zahlen gab. (Die Kp.-K. des Anisols wurde, da sich keine Angaben in der Literatur finden, experimentell mit Hilfe von sym. Trinitrobenzol ermittelt.  $K. = 4502.$ ) Die Verb. stellt demnach ein Polymeres der gesuchten Substanz dar. Kurze, prismatische Kristalle (aus Nitrobenzol), F. ca.  $330^\circ$  unter Zers. Gibt mit  $FeCl_3$  in A. keine Färbung und ist auffallend beständig. Geht beim Kochen mit konz., wss. KOH nur langsam in Lsg., wird aber durch alkoh. KOH sehr schnell verseift. Dies wird wahrscheinlich durch die vollkommene Unlöslichkeit in W. veranlaßt. 3,5-Dibromsalicylsäure gab die besten Resultate bei Einw. von Pyridin in Acetonlsg. bei  $-10^\circ$ . Es scheint dann ein *Heptasalicylid* zu entstehen, doch steht nicht fest, ob die erhaltene Verb. einheitlich ist, weil sie ganz allmählich (zwischen ca.  $123$  u.  $223^\circ$ ) schmilzt und durch Lösungsmittel verändert wird.

3,5-Dichlorsalicylsäure u. 3,5-Dibromsalicylsäure wurden dargestellt durch Einw. von etwas mehr als der berechneten Menge Chlor, bezw. Brom auf Lsgg. von Salicylsäure in Eg. Die SS. wurden durch Erwärmen mit  $PCl_5$  auf dem Wasserbade in die Chloride übergeführt. — *Dibromsalicylchlorid*, Kristalle (aus Lg.), F.  $83$  bis  $85^\circ$ . — Die Chloride beider SS. sind ziemlich unbeständig u. geben beim Kochen mit Lg. und auch beim Stehen im Vakuumexsikkator langsam HCl ab. Während der Einw. von Pyridin auf beide Chloride wurde eine auffallende Farbänderung beobachtet. Beim Zusatz der Pyridinlsg. nimmt die Fl. eine hellgelbe Färbung an, die schnell wieder verschwindet. In verschiedenen Lösungsmitteln bleibt die Färbung verschieden lange bestehen, am längsten, ca. 1 Minute lang, in Xylol. Vff. sind der Ansicht, daß dieser Farbumschlag dadurch veranlaßt wird, daß im ersten Stadium der Rk. durch Abspaltung von HCl ein o-chinonartiger Körper entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 104—14. Jan. Massachusetts Inst. of Technology.)

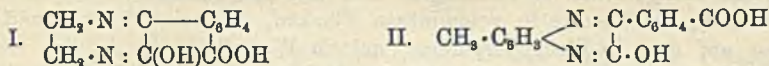
ALEXANDER.

P. Gaubert, *Einfluss färbender Stoffe in der Mutterlauge auf die Kristallgestalt*. Die aus wss. sd. konz. Lsg. durch langsame Abkühlung erhaltenen, nach (010) abgeplatteten und nach der Vertikalachse gestreckten Kristalle der *Phtalsäure*,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ändern durch Zusatz organischer Farbstoffe ihre Gestalt. Methylenblau bewirkt weit stärkere Abplattung nach (010), Streckung nach der a-Achse und Sanduhrstruktur. Ähnlich wirken Fuchsin, Rosanilin, Bismarckbraun, Biebrichscharlach, doch werden die Kristalle durch Fuchsinfärbung den normalen ähnlicher. Malachitgrün verursacht Streckung nach der Kante (010)(212), Abplattung nach (010) und vorzügliche Sanduhrstruktur. Die Kristalle werden dabei höchstens einige mm groß, während die mit Methylenblau gefärbten 2 cm erreichen. Entsprechend wirken Methylenblau und -violett. Die mit Diphenylaminblau gefärbten immer kleinen Kristalle gruppieren sich so, daß ihre Vertikalachsen parallel laufen, dabei ist (010) wenig entwickelt. Alle künstlich gefärbten Kristalle sind pleochroitisch. Vom Methylenviolett wird  $\frac{1}{300}$ , vom Methylenblau  $\frac{1}{178}$ , vom Safranin  $\frac{1}{180}$ , vom Bismarckbraun  $\frac{1}{310}$  ohne merkliche Änderung von D. und F. aufgenommen. (C. r. de l'Acad. des sciences **142**. 219—21. [22/1.\*].)

HAZARD.

C. Manuelli und C. Maselli, *Kondensation der o-Diamine mit Phtalonsäure*. (Vergl. MANUELLI und SILVESTRI, Gaz. chim. ital. **34**. I. 493; C. **1904**. II. 457.) Beim 24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phtalonsäure mit Äthylen-diamin in absolutem A. im sd. Wasserbade entsteht fast theoretisch das *Kondensationsprod.*  $C_{11}H_{10}O_8N_2$  (Formel I), weiße M., F.  $176^\circ$  unter Zers., l. in W. u. A., aber aus diesen Lösungsmitteln nicht umkristallisierbar, fast unl. in den üblichen Solvenzien. Die wss. Lsg. der S. zers.  $CaCO_3$  u.  $BaCO_3$ ; ihre Lsg. gibt mit  $Pb(NO_3)_2$

und  $\text{AgNO}_3$  amorphe, weiße Ndd.; das  $\text{Ag}$ -Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2$ , verändert sich am Licht nur langsam. — Aus absolut alkoh. Lsgg. von Toluylen-o-diamin-1,3,4 und Phtalonsäure beim 24-stdg. Kochen im Wasserbade am Rückfluschkühler entsteht die *Tolyloxichinoxalinsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$  (Formel II.), die auch aus der sd., wss. Lsg.



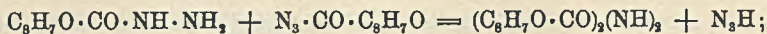
der Phtalonsäure u. der konz. Lsg. des Toluylendiaminchlorhydrats erhalten wurde. Weißes Kristallpulver, F.  $245^\circ$  unter starker Zers. Die wss. Lsg. zers. in der Wärme Erdalkalicarbonate.  $\text{Ca}$ -Salz,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2)_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Beim Erhitzen der S. im Metallbade auf  $250^\circ$  liefert die S. unter Wasserabspaltung das entsprechende *Lakton*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel III.), aus Bzl. und A. lange Prismen oder iridierende Schuppen, F.  $225^\circ$ . Beim 2-stdg. Erhitzen mit etwa 50 ccm einer gesättigten, alkoh.  $\text{NH}_3$ -Lsg. auf  $100^\circ$  liefert das Lakton (2 g) im Einschmelzrohr die entsprechende *Iminoverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_3$  (Formel IV.), dünne, schwach gelbliche Nadeln,



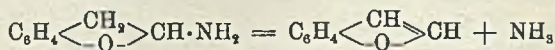
F.  $303^\circ$ , wl. in A.  $\text{Au}$ -Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , schwach gelbe, glänzende Prismen, und  $\text{Pt}$ -Salz,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , gelbe, nadelförmige Kristalle. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phtalonsäure und Nitrotoluidin in absolut alkoh. Lsg. entstehen im Einschmelzrohr bei  $150^\circ$  nur ganz geringe Mengen eines *Kondensationsprod.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ . Aus Bzl. gelbe Nadeln, F.  $198^\circ$ , l. in Alkalien und Alkalicarbonaten. (Gaz. chim. ital. 35. II. 572—79. 5/2. 1906. [25/6. 1905.] Rom. Chem. Lab. d. öffentl. Gesundheitsamtes.)

ROTH-Breslau.

**B. Stoermer und W. König, Über 1- und 2-Aminocumaran (Cumaramin).** (XVIII. Mitteilung aus dem Cumarongebiet.) Nachdem alle Verss., im Furankern aminierte Cumarone darzustellen, fehlgeschlagen waren (vgl. STOERMER, RICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2094; C. 97. II. 853; STOERMER, CALOV, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 771; C. 1901. I. 946), haben Vff. nunmehr die Darst. der Aminocumaraue in Angriff genommen, sind aber nur beim 2-Aminoderivat zum Ziel gelangt. — I. Derivate des 1-Aminocumarans. Diese Base sollte aus der entspr. S. nach dem Verf. von CURTIUS gewonnen werden; die als Ausgangsmaterial dienende *Hydrocumarilsäure* (*Cumarilsäure*) (I.) liefs sich — besser als nach FITTIG u. EBERT — in der Weise darstellen, daß *Cumarilsäure* (II.) in alkal. Lsg. durch überschüss. 2%  $\text{Na}$ -Amalgam reduziert wurde. Die S. (Ausbeute ca. 90% der Theorie) schm. bei  $116,5^\circ$ ; da sie in W. zll. ist, muß die wss. Lsg. des Rohprod. wiederholt ausgeäthert werden. — Der Äthylester destilliert bei  $273^\circ$  u. erstarrt dann zu Kristallen vom F.  $23^\circ$ . — Durch 2-stünd. Kochen mit Hydrazinhydrat geht er in *Cumarilsäurehydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ , über; Nadeln aus A.; F.  $148^\circ$ ; leicht sublimierbar; in W. und anderen Solvenzien viel leichter l. als das analoge Cumarilsäurederivat; zll. in Ä. — Die Umwandlung dieser Verb. in das Azid bereitete unerwartete Schwierigkeiten; wurde nach dem üblichen Verf. gearbeitet, so entstand *Dicumarilsäurehydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}$ ; bei  $229$ — $230^\circ$  schm. Nadelchen; unl. in W., wl. in k. A.; sehr schwer verbrennlich. — Die salpetrige S. hatte hier ausnahmsweise so gewirkt, wie sonst Jod oder  $\text{HgO}$  auf Monohydrazide zu reagieren pflegen, u. in der Tat konnte die gleiche Umwandlung auch leicht mit Jod erreicht werden. — Die B. des Dihydrazids dürfte so zu erklären sein, daß primär gebildetes Azid auf noch unverändertes Monohydrazid nach folgender Gleichung einwirkte:

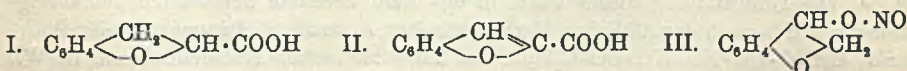


dementsprechend gelang es, das *Hydrocumarilsäureazid* zu fassen, wenn man die Ausscheidung des Stickstoffwasserstoffsäurederivats durch Anwendung der doppel-molekularen Menge Nitrit beschleunigte. Das Azid  $C_8H_7O_3N_3$  entstand dann meist zu etwa 70% der Theorie in voluminösen Flocken, die bei 32° schm. und beim Erhitzen auf dem Pt-Blech verpuffen; unl. in W.; sl. in Ä., A., Bzl. — Beim Kochen mit A. wandelt sich das Azid unter N-Entw. glatt in *1-Carboxäthylaminocumaran*,  $C_8H_7O \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , um; F. 105°; wl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl.,  $CS_2$ . Mit Phenol in Bzl.-Lsg. entstand *Phenylurethylcumaran*,  $C_{15}H_{13}O_3N$ ; Blättchen; F. 151°. — Durch Kochen mit W. ging das Azid in *Dicumaranylharnstoff*,  $C_8H_7O \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_7O$ , über; mikrokristallin. Pulver vom F. 205°. — Mit Anilin bildete sich *Cumaranilsäurephenylamid*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ ; glänzende Schüppchen aus verd. A.; F. 104°. — Mannigfach variierte Verss. zur Gewinnung des 1-Aminocumarans aus den beschriebenen Derivaten blieben erfolglos, bezw. führten zum *Cumaron*, welches durch einen Zerfall des primär entstandenen Amins nach der Gleichung:



entstanden zu denken ist. — Auch die Anwendung der HOFMANN'schen Rk. auf das *Cumaranilsäureamid*, das beim Schütteln des Methylesters mit konz. Ammoniak in Blättchen vom F. 148—149° ausfiel, hatte das gleiche Resultat.

II. 2-Aminocumaran (Isocumaranamin). Als Ausgangsmaterial diente nach dem Verf. von STOERMER u. BARTSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3177; C. 1901. I. 32) dargestelltes *Cumaranon*, bezw. dessen bei 159° schm. *Oxim*. Letzteres wurde in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit 2%ig. Na-Amalgam reduziert, wobei die Fl. stets sauer erhalten werden mußte. 15 g Oxim lieferten so 6,1 g reines *2-Aminocumaran*. Ziemlich dickfl., stark basisches Öl;  $K_{p_{18}}$ . 122°,  $K_{p_{39}}$ . 133°,  $D^{17}$ . 1,1303;  $n_D = 1,5645$ ; Mol.-Ref. 38,86; färbt sich bald gelblich; riecht süßlich u. zugleich aminähnlich; ll.; flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat,  $C_8H_9ON \cdot HCl$ . Nadeln aus Ä. + HCl-Gas; F. 226° unter Zers. — Pt-Salz,  $(C_8H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Gelbrote, derbe Kristalle aus W.; färbt sich bei 220° braun, zeigt aber keinen F. — Au-Salz,  $C_8H_9ON \cdot HAuCl_4$ . Gelbe Blättchen aus W.; F. 161° unter Zers. — Mit Chlorkohlensäureester reagiert die äth. Lsg. der Base unter B. von *2-Carboxäthylaminocumaran* (*2-Urethylcumaran*),  $C_8H_7O \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ . Nadeln aus verd. A.; F. 101,5°; unl. in k. W., ll. in A. und Ä. — Der *2-Cumaranylphenylharnstoff*,  $C_8H_7O \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , entsteht aus der Base u. Phenylisocyanat in Ä. fast momentan; Nadeln aus schwach verd. A.; F. 204°. — Beim Erhitzen für sich zerfällt das salzsaure Aminocumaran in *Cumaron* und Salmiak; mit konz. HCl tritt die gleiche Spaltung erst bei 120—130° ein, während das 1-Aminocumaran in analoger Weise schon im Momente des Entstehens zerlegt wird. — Läßt man salpetrige S. auf eine Lsg. des Aminchlorhydrats reagieren, so erfolgt in der Kälte keine Einw., während beim Erwärmen Cumaron übergeht; eine ganz abnorme Rk. tritt bei Ggw. überschüssiger, salpetriger S. ein: Unter lebhafter Gasentw. bildet sich der *Salpetrigsäureester des 2-Oxycumarans* (*2-Cumaranols*) (III.); Blättchen aus verd. A.; F. 65°; wl. in W.,



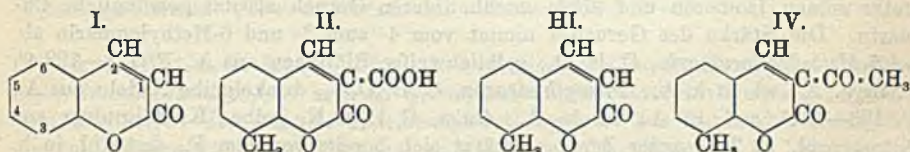
ll. in A., Ä., Lg.; zerfällt beim Erhitzen, sowie beim Erwärmen mit 10%ig. HCl oder Kochen mit W. in *Cumaron* und  $HNO_2$ . — Nur in 2 Fällen ist es gelungen, kleine Mengen einer Substanz zu gewinnen, in welcher das gesuchte *Cumaranol* vorzuliegen scheint. Als Vf. den Salpetrigsäureester in verd. k. NaOH l., sofort



mit HCl ansäuerten und ausätherten, beobachteten sie eine kristall., N-freie Substanz vom F. 77°, die beim Erhitzen mit W. Cumaron lieferte, aber selbst im Vakuum äußerst rasch verschmierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 492—99. 10/2. [31/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Ph. Chuit und Fr. Bolsing, *Neue Cumarine und einige ihrer Derivate*. Bei der Darst. der neuen Cumarine benutzten Vff. in der Regel das Verf. von KNOEVENAGEL, welches in der Kondensation der o-Aldehyde der 3 Kresole mit Malonsäure, bezw. Acetessigester in Ggw. von Anilin oder Piperidin besteht. Hinsichtlich der Nomenklatur folgten Vff. dem Vorschlage von SIMONIS und WENZEL (I). — 1. o-Kresol als Ausgangsmaterial: *3-Methylcumarincarbonsäure*,  $C_{11}H_8O_4$  (II), aus 27,2 g o-Homosalicylaldehyd, 20,8 g Malonsäure und 4 g Anilinchlorhydrat bei 130°, weiße Nadeln aus Bzl., F. 142—143°, ll. in h. Bzl.,  $CCl_4$  und Eg., zwl. in k. Bzl. und  $CCl_4$ , wl. in k. Eg., l. in sd. W., swl. in h. PAe., unl. in k. PAe., l. in A. von 14° zu 2,28%; Ausbeute 80%. — *3-Methylcumarincarbonsäureäthylester*,  $C_{13}H_{12}O_4$ , durch 24-stdg. Einw. von 13,6 g o-Homosalicylaldehyd auf 16 g Malonester bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von 2 Tropfen Piperidin, weiße, geruchlose Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 81°, ll. in A., Bzl.,  $CCl_4$ , unl. in PAe. und k. W., wl. in h. W. — *3-Methylcumarin*,  $C_{10}H_8O_2$  (III), durch Erhitzen von 3-Methylcumarincarbonsäure unter n. Druck, weiße, schwach nach Cumarin riechende Nadeln aus A., F. 109—110°,  $Kp_{30}$ . 178°, ll. in h. A., h.  $CCl_4$ , k. Bzl. und Ä., wl. in sd. W., k. A. und k.  $CCl_4$ ; Ausbeute sehr schlecht. — *3-Methylacetocumarin*,  $C_{13}H_{10}O_3$  (IV), durch 12-stdg. Erhitzen von 16 g o-Homosalicylaldehyd und 16 g



Acetessigester in Ggw. von 2 Tropfen Piperidin, schwach gelbliche, geruchlose Nadeln aus A., F. 125,8—126,2°, ll. in h. A. und k. Bzl., wl. in h. PAe., fast unl. in k. PAe. und W. *Phenylhydrazon*,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , dunkelgelbe Nadeln aus Nitrobenzol + A., F. 168—169°, swl. in h. A. *Oxim*,  $C_{19}H_{16}O_2N$ , gelblichweiße Nadeln aus sd. A., F. 212—213° unter Zers., schwärzen sich bereits vor dem F. *Semicarbazon*,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , gelbliche Kristalle aus Nitrobenzol, schwärzen sich gegen 220°, F. 224—225° unter Zers.

2. m-Kresol als Ausgangsmaterial: Bei einer Nachprüfung der Rk. von TIEMANN und SCHOTTEN fanden Vff., dafs bei der Einw. von Chlf. und KOH auf m-Kresol neben p-Homosalicylaldehyd 2 o-Oxyaldehyde, nämlich Methylphenol-3-methylal-4, F. 59°, und Methylphenol-3-methylal-2, F. 31,5°, entstehen, wodurch der F. 90° des von H. SCHMIDT (Diss. Rostock) aus dem m-Homosalicylaldehyd nach dem PERKINSCHEN Verf. dargestellten Methylcumarins seine Erklärung findet. — *4-Methylcumarincarbonsäure*,  $C_{11}H_8O_4$ , aus Methylphenol-3-methylal-4 u. Malonsäure, weiße Blättchen, F. 198,8—199,8°, swl. in sd. W., ll. in sd. Eg., l. in A. von 14° zu 0,45%. — *4-Methylcumarincarbonsäureäthylester*, weiße Blättchen aus verd. A., F. 101,5—102,5°, unl. in PAe., ll. in h. A. — *4-Methylcumarin*,  $C_{10}H_8O_2$ , durch Zers. der Carbonsäure zwischen 250 und 300°, weiße Blättchen aus verd. A. von ziemlich starkem Cumaringeruch,  $Kp_{11}$ . 171,5°, F. 125,8—126,4°, l. in h. A., swl. in k. A., wl. in sd. W. In weit besserer Ausbeute wurde dieses Methylcumarin nach dem PERKINSCHEN Verf., d. i. durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Methylphenol-3-methylal-4, 13 g Na-Acetat und 16 g Essigsäureanhydrid im Rohr auf 220°, erhalten.

— 4-Methylacetocumarin,  $C_{13}H_{10}O_3$ , weiße, geruchlose Nadeln aus A., F. 156—157°, swl. in h. A. Oxim,  $C_{13}H_{11}O_3N$ , gelbe Nadeln aus A., F. 224° unter Zers., schwärzen sich bereits vor dem F., wl. selbst in h. A.

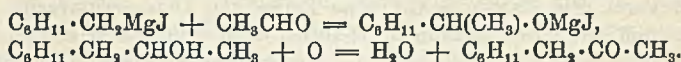
6-Methylcumarincarbonsäure,  $C_{11}H_8O_4$ , aus 13 g Methylphenol-3-methylal-2, 12 g Malonsäure und 2 g Anilinchlorhydrat, weiße Nadeln aus A., F. 162,5—163°, l. in A. von 14° zu 1°/o. Bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn man den Umweg über den Ester wählt. — 6-Methylcumarincarbonsäureäthylester,  $C_{13}H_{12}O_4$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 122—122,5°, swl. in k. verd. A. — 6-Methylcumarin,  $C_{10}H_8O_2$ , durch Zers. der Carbonsäure, besser jedoch nach dem PERKINSchen Verf., weiße Nadeln von sehr schwachem Cumaringeruch, F. 65—65,5°,  $Kp_{13}$ . 173—174°, wl. in PAe., ll. in A., Ä., Bzl.,  $CCl_4$ , zl. in h. W., wl. in k. W., kristallisiert aus Bzl. mit  $\frac{1}{4}$  Mol. Kristallbenzol, F. 56,5—57°. — 6-Methylacetocumarin,  $C_{13}H_{10}O_3$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 115°, zll. in h. A. Oxim,  $C_{13}H_{11}O_3N$ , weiße Nadeln, F. 214° unter Zers., wl. selbst in sd. A.

3. p-Kresol als Ausgangsmaterial: 5-Methylcumarincarbonsäure,  $C_{11}H_8O_4$ , aus p-Homosalicylaldehyd und Malonsäure in Ggw. von Anilin oder Piperidin, gelblichweiße Nadeln aus A., F. 166,8°, unl. in k. W., ll. in h. Eg., l. in A. von 14° zu 1,22°/o; Ausbeute 84°/o. — 5-Methylcumarincarbonsäureäthylester,  $C_{13}H_{12}O_4$ , durchscheinende, geruchlose Tafeln aus A., F. 103—104°, ll. in Bzl., l. in A. und Ä., swl. in PAe. und sd. W. — 5-Methylcumarin,  $C_{10}H_8O_2$ , durch Zers. der Carbonsäure bei 300—310°, dagegen nicht nach dem PERKINSchen Verf., weiße Nadeln aus A., F. 74,2°,  $Kp_{735}$ . 303°,  $Kp_{14}$ . 174°, ll. in Bzl., Ä., h. A., h.  $CCl_4$ , wl. in h. W. und h. PAe.; Ausbeute 86°/o. Dieses Homocumarin besitzt den stärksten Geruch unter seinen Isomeren und einen nachhaltigeren Geruch als das gewöhnliche Cumarin. Die Stärke des Geruches nimmt vom 4- zum 3- und 6-Methylcumarin ab. — 5-Methylacetocumarin,  $C_{13}H_{10}O_3$ , gelblichweiße Blättchen aus A., F. 128—128,4°, ll. in h. A., wl. in k. A. Phenylhydrazon,  $C_{18}H_{16}O_3N_2$ , dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 193—194°, swl. in A., wl. in Ä. Oxim,  $C_{13}H_{11}O_3N$ , gelbes Kristallpulver aus Nitrobenzol, F. 219° unter Zers., schwärzt sich bereits vor dem F., fast unl. in h. A., Ä., Bzl.,  $CCl_4$ . Semicarbazon,  $C_{13}H_{13}O_3N_3$ , weiße Kristalle aus Nitrobenzol, F. 214° unter Schwärzung, fast unl. in A. und Essigester. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 76—90. 5/2. Genf. Lab. von CHUIT, NAEF & CIE.) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt und Herbert Victor Mitchell, *Azoderivate des 4,6-Dimethylcumarins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 344.) Benzolazo-4,6-dimethylcumarin,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , entsteht, wenn man 1,7 g Dimethylcumarin mit Kalilauge bis zur völligen Lsg. kocht und nach dem Abkühlen mit Phenyl-diazoniumlsg. aus 0,93 g Anilin, 0,72 g  $NaNO_2$ , 3 ccm konz. HCl und Eis versetzt und ansäuert. Orangerote Nadeln aus A., F. 199—200°, l. in A., Chlf., unl. in PAe. und in k. Alkali. Beim Kochen entsteht Lsg. eines Azocumarinats. — o-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin,  $C_{17}H_{13}O_4N_3$ , entsteht analog. Scharlachrote Nadeln aus Chlf., F. 250° unter Zers., l. in Chlf. u. Pyridin, wl. in A. — m-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin. Rötlichbraune Tafeln aus Chlf. (mit 1 Mol. Chlf., das leicht entweicht). F. getrocknet 212°, l. in Eg., zwl. in A. — p-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin. Braune Kriställchen aus Chlf., F. 229°, l. in Pyridin, wl. in Bzl., unl. in PAe. (J. Chem. Soc. London 89. 13—17. Jan. East London College.) POSNER.

P. Freundler, *Über das Cyklohexylaceton*. (Vergl. FREUNDLER und DAMOND, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 593; C. 1905. II. 1429.) Die Darst. des Cyklohexylacetons gelang weder durch Kondensation von Chlorcyklohexan, bezw. Jodyklohexan mit Natriumacetessigester, noch durch Einw. von Chloraceton auf das Mg-Derivat des Chlorcyklohexans. Bei der Kondensation des Acetonitrils mit dem

Mg-Derivat des Hexahydrobenzylchlorids, -bromids oder -jodids bildeten sich an Stelle des erwarteten Ketons als Hauptprodd. der Rk. *Methylcyclohexan*, Kp. 101 bis 103°, u. ein KW-stoff C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>, Kp. 263—264°, höchstwahrscheinlich *Dicyclohexyläthan*. — Das einzige Verf., welches das gesuchte Keton in mäßiger Ausbeute lieferte, bestand in der Kondensation des Hexahydrobenzylmagnesiumjodids mit Acetaldehyd und Oxydation des entstehenden sek. A. durch Chromsäuregemisch:

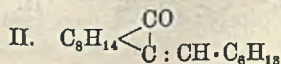
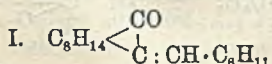


*Sek. Cyclohexylpropylalkohol*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>3</sub>, Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp. 201—202°, wl. in W.; Ausbeute 40%. — *Cyclohexylaceton*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, Fl. von kaum kampherartigem Geruch, Kp. 197°, bildet eine swl. Bisulfitverb.; *Semicarbazon*, F. 182,5°.

Das *Hexahydrobenzylchlorid* bildet sich in gewissen Mengen beim Erhitzen des A. mit HCl im Rohr, doch ist die Trennung des Chlorids, Kp. 161°, vom Alkohol, Kp. 182°, eine recht schwierige; die Einw. von PCl<sub>5</sub> führt vor allem zur B. von Phosphorverb. Das *Hexahydrobenzylbromid* kann mit Hilfe von PBr<sub>3</sub> überhaupt nicht in reinem Zustande erhalten werden. Das *Hexahydrobenzyljodid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>J, Kp.<sub>18—19</sub> 97—99°, läßt sich dagegen bequem durch Einw. von PJ<sub>3</sub> oder von Jod und rotem P auf Hexahydrobenzylalkol in einer Ausbeute von 76, bzw. 66% darstellen. Der *Hexahydrobenzylalkohol* wurde nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS unter Einhaltung der bei der Darst. des rac. Amylalkohols (S. 130) angegebenen Arbeitsweise in einer Ausbeute von 66%, berechnet vom Bromcyclohexan, gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 343—45. [5/2.\*]. DÜSTERB.

A. Haller u. F. March, *Über das Drehungsvermögen des Hexahydrobenzyliden- und Önanthylidenkampfers und der korrespondierenden gesättigten Derivate, verglichen mit demjenigen des Benzyl- und Benzylidenkampfers*. Zur Darst. des *Hexahydrobenzylidenkampfers* (I.) erhitzt man eine Lsg. von 25 g Kampfer in 100 g wasserfreiem Ä. 12 Stunden mit 6,5 g fein pulverisiertem Natriumamid im H-Strome am Rückflußkühler, destilliert den Ä. ab, erhitzt den Rückstand 1 Stunde im Ölbade auf 150°, gibt zum resultierenden Na-Derivat 100 g Ä. und nach u. nach unter Abkühlen 38 g Hexahydrobenzaldehyd, worauf man das Gemisch 24 Stdn. sich selbst überläßt und dann in üblicher Weise aufarbeitet. GroÙe, farblose Kristalle aus PAe., F. 49°, Kp.<sub>16</sub> 184—186°, ll. in Ä. u. PAe., unl. in W., [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> in alkoh. Lsg. = +131° 39' ([α]<sub>D</sub><sup>15</sup> des Benzylidenkampfers = +425° 11', des Benzylkampfers = +144° 00'). — *Hexahydrobenzylkampfer*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, durch Reduktion des Hexahydrobenzylidenderivats mittels 2%ig. Na-Amalgams in alkoh., schwefelsaurer Lsg., farblose Fl., Kp.<sub>34</sub> 192°, kristallisiert in einer Kältemischung nicht. [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> in alkoh. Lsg. = +55° 07'.

Die Darst. des Önanthylidenkampfers gelang nach dem bei der Darst. des Hexahydrobenzylidenkampfers benutzten Verf. nicht, weshalb der umgekehrte Weg über den Önanthylkampfer eingeschlagen wurde. — *Önanthylkampfer*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, durch Einw. von n. Heptyljodid auf Natriumkampfer in Ggw. von Toluol, farbloses Öl, Kp.<sub>25</sub> 190°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> in alkoh. Lsg. = +51° 13'. — *Önanthylidenkampfer* (II.), durch

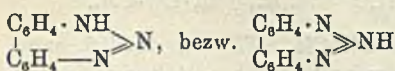


Behandeln des Önanthylkampfers mit 2 Mol. Brom u. Erhitzen des Bromderivats mit Diäthylanilin, farbloses Öl, Kp.<sub>20</sub> 180—182°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> in alkoh. Lsg. = +136° 40'.

Die erhaltenen Werte lassen erkennen, daß im Benzylidenkampfer und seinen

Analogen, wie in den Benzylkampfern der ungesättigte Charakter des Benzolkernes es ist, der die Erhöhung des Drehungsvermögens des mit diesem Kerne verbundenen a. Mol. bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 316—20. [5/2.\*]) DÜSTERBEHN.

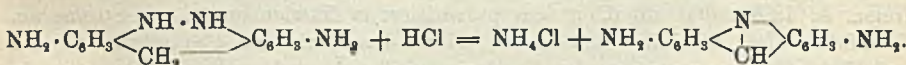
W. Vaubel und O. Scheuer, *Zur Kenntnis von Triimidin, bezw. Azoimidin der Benzidinreihe*. In dem DRP. 51 576 beschreiben H. BAUM, bezw. Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. eine Reihe von Diazoaminoverbb., welche aus Benzidin und ähnlichen Diaminen erhältlich sind, und deren einfachster Vertreter



durch nebenstehende Konstitutionsformel dargestellt wird. Die Vff. haben nun aus

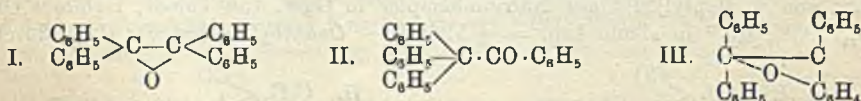
*Tetrabrombenzidin* und aus *Dibromtololidin* die *Azoimide* hergestellt. Sie entsprechen den Formeln  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{Br}_4$ , bezw.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Br}_2$ , bilden graubraune bis braune Pulver, die sich ohne scharfen F. beim Erhitzen zers. und auch beim Erwärmen mit SS. leicht zers. werden. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 61—62. 15/2. Darmstadt. Lab. von Dr. W. VAUBEL.) PRAGER.

H. Duval, *Reduktionsversuche in der Diphenylmethanreihe*. Trägt man eine Lsg. von 2 g *Azodiaminodiphenylmethan* (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 198; C. 1905. II. 770) in etwas angesäuertem W. in eine Lsg. von 10 g  $\text{SnCl}_2$  in 35 g konz. HCl ein, dampft zur Trockne, fällt aus der wss. Lsg. des Rückstandes das Sn durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus, engt das Filtrat im Vakuum ein und macht alkal., so kristallisiert aus der h. Lsg. das *Tetraminodiphenylmethan*,  $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , weiße Kristalle aus W., l. in W. u. A., unl. in Ä., aus. — *Tetrabenzoylderivat*, F. 275°, wl. in A., unl. in W. Reduziert man dagegen 5 g der erwähnten Azoverb. mittels 12 g Zinkstaub in Ggw. von 200 g W. und 20 g Kalilauge, giefst die farblose Fl. in 250 ccm konz. HCl, setzt weitere 150 ccm konz. HCl hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so kristallisiert das Chlorhydrat des *p*-Diaminoakridins in roten Nadeln aus, die bei der Zers. durch Kalilauge das freie *p*-*Diaminoakridin*, gelbe Nadeln aus A., F. 284°, l. in sd. W. u. A., vor allem in Pyridin, liefern:



Die Salze, besonders das Nitrat, sind in stark angesäuertem W. swl. Dieses Diaminoakridin ist identisch mit dem von GRAM, später von SCHÖPF beschriebenen. Das korrespondierende Hydrazoderivat liefs sich nicht in reiner Form isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 341—42. [5/2.\*]) DÜSTERBEHN.

Friedrich Wertheimer, *Über die Konstitution des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzpinakolins*. Nach ZINCKE u. THÖRNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 68) hat  $\alpha$ -Benzpinakolin die Formel I,  $\beta$ -Benzpinakolin die Formel II. Vf. prüft, ob das Verhalten der beiden Körper diesen Formeln entspricht, und kommt zu dem Schluß, daß das  $\beta$ -Benzpinakolin ein Oxyd ist, vielleicht von der Formel III. Es verhält sich in keinem Fall wie ein Keton, ausgenommen bei der Spaltung mit alkoh. KOH, die zu Tri-

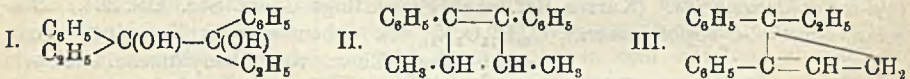


phenylmethan und Benzoesäure führt. Mit  $\text{CrO}_3$  und Eg. erhält man zwar Triphenylcarbinol und Benzoesäure, nicht aber Triphenylessigsäure, die ebenfalls entstehen müßte, wenn das  $\beta$ -Benzpinakolin Ketonstruktur hätte. Die Annahme eines 1,2-Oxyds ist unwahrscheinlich, da beim Erhitzen mit W. auf 190—200° kein Benz-

pinakon regeneriert wird. Die leichte Umwandelbarkeit des  $\alpha$ -Pinakolins in die  $\beta$ -Verb. und der Umstand, dass man aus beiden dasselbe Tetranitroderivat erhält (BILTZ, LIEBIGS Ann. 296. 237), deuten auf eine ziemlich gleichartige Konstitution der beiden.

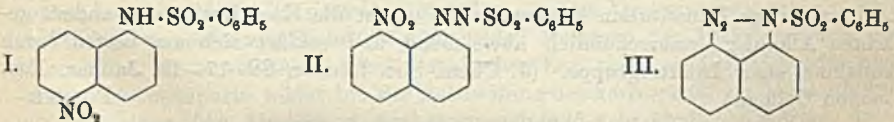
Experimenteller Teil. Das nach PALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 911) entstehende Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzpinakolin hat den F. 158,5—159°; F. der  $\alpha$ -Verb. 203°, der  $\beta$ -Verb. 178,5°; beide sind kristallisiert weiß, geschm. dunkelgelb bis hellbraun u. nehmen beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Beide lassen sich mit  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. nicht oxydieren, ebensowenig durch Al-Amalgam in wss. A. reduzieren.  $\beta$ -Benzpinakolin wird auch durch Zn-Staub und Eg. nicht verändert, während die  $\alpha$ -Verb. hierdurch in das bei 159° schm. Gemisch der beiden übergeht. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, Zinkäthyl und Hydroxylamin wirken auf die beiden Isomeren nicht ein, ebensowenig W. bei 190 bis 200°. (Monatshefte f. Chemie 26. 1533—44. 30/12. [12/10.\*] 1905. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.) BLOCH.

Hedwig Stern, Über das Pinakon aus Äthylphenylketon. Das aus Äthylphenylketon u. Na in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in schlechter Ausbeute entstehende Pinakon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (I), bildet weiße, glänzende Tafeln (aus A.), F. 132°, ll. in A., Ä., Aceton, Toluol,  $\text{CS}_2$ , unl. in W. Verse. zum Nachweis der OH-Gruppen lieferten kein klares Ergebnis:



mit Essigsäureanhydrid, sowie mit Zinkäthyl erfolgt keine Veränderung. Mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. entsteht Äthylphenylketon. 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert auf dem Wasserbade oder bei 170° kein Pinakolin. Mit sd. Acetylchlorid erhält man einen *KW-stoff*  $(\text{CH})_x$ , wahrscheinlich  $\text{C}_{18}\text{H}_{18} = \text{II.}$  oder  $\text{III.}$ ; weiße, glimmerartige Blättchen, F. 99°; Kp. 158°; addiert 2 Atome Br. Das *Br-Additionsprod.* bildet gelbe Kristalle, l. in  $\text{CS}_2$ , zers. sich bei 90° unter Braunfärbung. (Monatshefte f. Chemie 26. 1559—67. 30/12. [26/10.\*] 1905.) BLOCH.

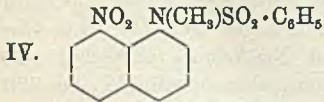
Gilbert Thomas Morgan u. Frances Mary Gore Micklethwait, Die Diazoderivate der 1,5- u. 1,8-Benzolsulfonylnaphtylendiamine. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 363.) Benzolsulfonyl-5-nitro- $\alpha$ -naphtylamin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$  (I), erhält man aus 5-Nitro- $\alpha$ -naphtylamin (1 g) in Pyridin (10—20 ccm) mit Benzolsulfochlorid



(1,5 g) beim Kochen. Nadeln aus verd. A., F. 183°. Analog entsteht Benzolsulfonyl-8-nitro- $\alpha$ -naphtylamin (II) aus 8-Nitro- $\alpha$ -naphtylamin. Farblose Nadeln aus A., F. 194°. Wenn man diese Verb. (5 g) in 250 ccm w. W. mit 10 g Eisen und 1,5 ccm Eg. reduziert, erhält man Benzolsulfonyl-1,5-naphtylendiamin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (Aggregate farbloser Nadeln aus A., F. 161°) u. Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiamin (hellgraue Nadeln aus verd. A., F. 166°). Diazotiert man das 1,5-Diamin und versetzt die Diazoniumlsg. mit einem großen Überschuss von Natriumacetat, so bleibt die Diazoniumverb. unverändert, denn die Lsg. liefert mit  $\beta$ -Naphtol Benzolsulfonyl-5-aminonaphtalin-1-azo- $\beta$ -naphtol,  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Rote Nadeln aus Eg., F. 260°. Gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv rotviolette Färbung. Die Diazoniumlsg. aus dem 1,8-Diamin liefert dagegen mit Natriumacetat eine Fällung von Benzolsulfonyl-1,8-naphtylen-

*diazoimid*,  $C_{16}H_{11}O_3N_3S$  (III.). Krist. gelber Nd., unl. in A. und W. Wird durch SS. unter Rückbildung der Diazoniumverb. aufgespalten. Letztere oder auch das Diazoimid selbst beim Kochen in Pyridinlsg. liefert mit  $\beta$ -Naphthol *Benzolsulfonyl-8-aminonaphthalin-1-azo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{28}H_{19}O_3N_3S$ . Roter, amorpher Nd., F. unscharf 170–180°, l. in Bzl., durch PAe. wieder gefällt. Gibt mit  $H_2SO_4$  intensiv rotviolette Färbung.

Behandelt man eine alkoh. Lsg. von 2 g Benzolsulfonyl-8-nitro- $\alpha$ -naphthylamin mit 0,3 g NaOH und 2 g  $CH_3J$ , so erhält man *Benzolsulfonyl-8-nitro-N-methyl- $\alpha$ -naphthylamin*,  $C_{17}H_{14}O_4N_3S$  (IV.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 179°. Aus dieser

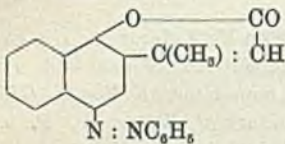


Verb. entsteht durch Reduktion mit Fe und ca. 1%iger Essigsäure *as-Benzolsulfonyl-N-methyl-1,8-naphthylendiamin*,  $C_{17}H_{16}O_2N_3S$ . Undeutliche, bräunliche Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 161–162°.

Die Diazoniumlsg. aus dieser Verb. liefert mit Natriumacetat kein unl. Diazoanhydrid. Mit  $\beta$ -Naphthol entsteht *as-Benzolsulfonyl-N-methyl-8-aminonaphthalin-1-azo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{27}H_{21}O_3N_3S$ . Rubinrote Kristalle aus Eg., F. 215°.  $H_2SO_4$  gibt intensiv rotviolette Färbung. (J. Chem. Soc. London 89. 4–13. Jan. London. Roy. College of Science.)

POSNER.

John Theodore Hewitt u. Herbert Victor Mitchell, *Azoderivate des 4-Methyl- $\alpha$ -naphthocumarins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) *Benzolazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin*,  $C_{20}H_{14}O_2N_2$ , von nebenstehender Konstitution entsteht durch Einw. von Phenyldiazoniumchlorid



auf eine Lsg. von Kalium-4-methylnaphthocumarinat. Orangebraune Nadeln aus Pyridin. F. 207°, l. in Chlf. und A., unl. in PAe. — *o-Nitrobenzolazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin*,  $C_{20}H_{12}O_4N_2$ , entsteht analog mit diazotiertem o-Nitranilin. Braune Flocken aus Pyridin; F. 268°; l. in Chlf., zwl. in

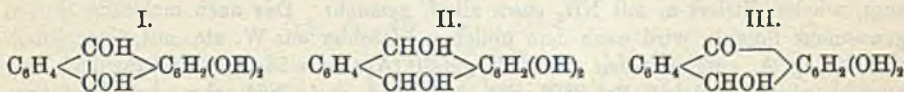
A., unl. in PAe. — *m-Nitrobenzolazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin*. Hellbraune Nadeln aus Chlf.; F. 239°; l. in Pyridin; swl. in A. — *p-Nitrobenzolazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin*. Rotbraunes Pulver aus Toluol; F. 270–271°; zll. in Toluol, wl. in A., l. in sd. Alkali mit Indigofärbung.

Der Farbenwechsel zwischen letzterer Substanz u. ihrer alk. Lsg. findet ein Analogon bei der p-Nitrobenzol-4-azo- $\alpha$ -naphthol-2-carbonsäure, die selbst braun, aber in Alkali blauviolett l. ist. Sie färbt auf Alaunbeize braun. Da dieser braune Lack salzartige Konstitution besitzen muß, so ist die Konstitution der anders gefärbten Alkalilsg. wahrscheinlich abweichend und erklärt sich am besten durch Annahme einer Isonitrogruppe. (J. Chem. Soc. London 89. 17–19. Januar. East London College.)

POSNER.

Maurice Prud'homme, *Über die Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone*. Durch Reduktion in der Kälte unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen erhielt Vf. stark gefärbte, beizenfärbende, weniger weit vorgeschrittene Reduktionsprodd. des Alizarins, Anthrapurpurins und Flavopurpurins, als sie den korrespondierenden Anthranolen entsprechen. — 1. Man löst 0,5 g Alizarin in einem Gemisch von 1 g Natronlauge von 38° Bé und 100 g W., läßt unter Schütteln ein Gemisch von 3 g HCl u. 100 g W. einfließen, setzt 5 g Zinkstaub hinzu u. schüttelt etwa 10 Minuten, bis das Alizarin sich dunkelbraun gefärbt hat. Der Zinküberschuß wird durch Dekantieren entfernt, der braune Körper abgesaugt u. mit destilliertem W. rasch gewaschen. Er löst sich in Natron- oder Kalilauge mit intensiv roter Farbe, färbt in neutralem Bade Eisen-, Alaun- und Chrombeizen fast wie das

Alizarin, in essigsäurem Bade Eisenbeizen nicht oder nur sehr schwach, u. Chrombeizen weit weniger kräftig als in neutralem Bade; hierbei werden die Ferri- und Chromoxyde zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert u. ganz oder teilweise als Acetate aus dem gebeizten Gewebe entfernt. — 2. Erhöht man die bei der Darst. des braunen Körpers in Anwendung kommende HCl-Menge (3 g S. + 100 g W.) auf 4 g S. + 50 g W., so erhält man einen dunkelolivgrünen Körper, der sich beim Kochen mit W. unter Verlust von H in den braunen Körper zurückverwandelt und sich gegen Alkalien u. Beizen wie dieser verhält. — 3. Wird der braune oder grüne Körper mit etwas verd. S. behandelt, so geht er bereits in der Kälte, leichter jedoch in der Wärme in einen braungelben Körper über, der die gleichen Eigenschaften wie der braune Körper besitzt und mit diesem isomer sein dürfte. Den braunen Körper faßt Vf. als ein *Oxanthranol* (I.), den grünen, ein weiter vorgeschrittenes Reduktionsprod. des Alizarins, als ein *Hydrooxanthranol* (II.), u. den



gelben Körper, ein Umwandlungsprod. des braunen, als ein *Oxanthron* (III) auf. Diese 3 Körper reduzieren ammoniakalische Silberlsg., Cuprisalze etc., färben Eisenbeizen in essigsäurem Bade nicht, geben mit Alkalilaugen rote Lsgg. und gehen in alkal. Lsg. unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, oder in saurer Fl. in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> in Alizarin über. — Anthrapurpurin u. Flavopurpurin verhalten sich analog.

Löst man die 3 Reduktionsprodd. des Alizarins in verd. NH<sub>3</sub> und überläßt die roten Lsgg. einige Tage der Einw. des Luftsauerstoffs, so werden sie violettrot u. scheiden auf Zusatz von verd. SS. den gleichen, dunkelvioletten Nd. ab, welcher gebeizte Baumwolle in neutralem oder ammoniumacetathaltigem Bade in satten Tönen färbt. Der gleiche Farbstoff bildet sich, wenn man die durch Reduktion des Alizarins mittels Zn und NH<sub>3</sub> in der Siedehitze erhaltene, gelbbraune Desoxyalazarinlsg. in derselben Weise behandelt. Fällt man das Desoxyalazarin jedoch sofort durch eine verd. S. aus u. löst es in verd. NH<sub>3</sub> wieder auf, so oxydiert sich diese Lsg. sehr rasch, wird intensiv blau und scheidet auf Zusatz von SS. einen karminroten Nd. ab. Die Nuancen der Ausfärbungen sind denjenigen des vorhergehenden, dunkelvioletten Farbstoffes sehr ähnlich. Der durch Auflösen von Desoxyalazarin in verd. NH<sub>3</sub> und Oxydation der Lsg. an der Luft erhaltene Farbstoff ist, wie die Farbenfabriken Elberfeld konstatiert haben, identisch mit ihrem *Alizarinimid*. Vf. nimmt daher an, daß die von ihm dargestellten beiden Farbstoffe die beiden Isomeren des Alizarinimids vorstellen. — Das Desoxyanthrapurpurin liefert ebenfalls 2 verschiedene Farbstoffe, die beiden Isomeren des Anthrapurpurinimids, je nachdem, ob es aus seiner ammoniakalischen Lsg. zuvor gefällt wird oder nicht. — Das Flavopurpurin bildet bei der Behandlung des korrespondierenden Anthranols mit NH<sub>3</sub> einen dem Alizarin- u. Anthrapurpurinimid sehr ähnlichen Körper, dessen braune Ausfärbungen jedoch von denen der beiden vorher genannten Farbstoffe stark abweichen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 71—76. 5/2.) DÜSTERBEHN.

H. Decker, *Ergänzung zur Mitteilung: Zur Konstitution der Alizarinäther*. Der Vf. hat in seiner Abhandlung (S. 675) zu erwähnen vergessen, daß die *Methode der Chlorierung des 2-Oxyanthrachinons in alkal. Lsg.* dem DRP. 152172 von R. WEDEKIND entnommen war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 526. 10/2. [28/1.] Genf.) STELZNER.

Giovanni Romeo, *Über die Rohformel und über die Eigenschaften des Solanins*. (Vgl. SOLDAINI, S. 563.) Veranlaßt durch ODDO und COLOMBANO (Gaz. chim. ital.

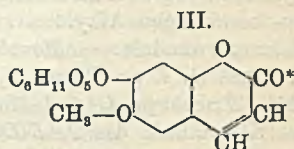
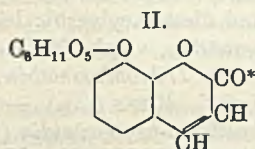
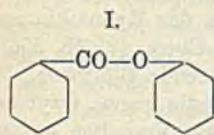
85. I. 27; C. 1905. I. 1251; II. 1182) berichtet Vf. über diesbezügliche Unterss. Für das Solanin aus Kartoffeln gaben ZWENGER u. KIND (LIEBIGS Ann. 118. 129) die Formel  $C_{48}H_{71}O_{16}N$  und F.  $240^\circ$ , KLETZINSKY (Bull. Soc. Chim. Paris 7. 452)  $C_{21}H_{30}O_7N$ , F.  $240^\circ$ , HILGER (LIEBIGS Ann. 125. 321)  $C_{42}H_{37}O_{16}N$ , F.  $235^\circ$ , FIRBAS (Monatshefte f. Chemie 10. 541)  $C_{65}H_{95}O_{18}N$ , F.  $244^\circ$ , und CAZENEUVE u. BRETEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 1899. 887)  $C_{28}H_{47}O_{16}N$ , F.  $250^\circ$ . ODDO u. COLOMBANO nahmen für das von ihnen aus Solanum sodomaeum, statt aus Kartoffeln, gewonnene Solanin zunächst (Rend. della Soc. Chim. di Roma 1904. Nr. 16) die Formeln  $C_{88}H_{85}O_{18}N$  und  $C_{87}H_{83}O_{18}N$ , später aber (l. c.)  $C_{28}H_{50}O_8N$  an. Zur Extraktion wurden vom Vf. 10 kg reife, gelbe Beeren von Solanum sodomaeum gut gepresst, der abfließende dunkelgrüne Saft (3,95 l) mit 80 g Eg. in 50 ccm W. durchgeschüttelt, dann mit 3,95 l 93%ig. A. versetzt, nach mehrstdg. Stehen filtriert, darauf durch Dest. unter vermindertem Druck bei Temperaturen unter  $50^\circ$  eingengt, wieder filtriert u. mit  $NH_3$  stark alkal. gemacht. Das nach mehrstdg. Stehen gewonnene Solanin wird nach dem üblichen Waschen mit W. etc. mit überschüssigem 80%ig. A. aufgenommen u. mit W. gefällt (Ausbeute 38,5 g). Fast farblose, sehr hygroskopische Nadeln. Bei  $280^\circ$  sich bräunend, bei  $286^\circ$  schm. und bei etwas höherer Temperatur sich zersetzend. Aus den Analysen der bei  $110^\circ$  an der Luft, bezw. im H-Strom getrockneten Substanz ergaben sich die Formeln  $C_{86}H_{87}O_{18}N$ , bezw.  $C_{28}H_{50}O_8N$ . Nach ODDO und COLOMBANO wird der F. des Solanins durch Umkristallisieren aus Methylalkohol von  $245-250^\circ$  auf  $275-280^\circ$  erhöht, indem dasselbe nach Vf. dadurch reiner wird. Eine Lsg. von 0,5091, bezw. 1,0592 g des bei  $110^\circ$  getrockneten Solanins in 100 ccm 50%ig. A. ergab im 40-, bezw. 22 cm-Rohr bei  $26^\circ$  bei Natriumlicht im Mittel eine Ablenkung von  $-1,35$ , bezw.  $-1,48^\circ$ . Das Solanin ist swl. in absolutem A., löslicher in 93–95%ig. A. (jedoch gelatinieren die Legg. beim Abkühlen), ll. in verd. A. ( $50-80^\circ$ ), fast unl. in A. und Bzl., wl. in k. Eg., ll. in verd. Essigsäure u. in W. bei Zusatz von SS. Gegen  $HNO_3$ , D. 1,4, 1,48 und 1,52, ERDMANN'S Reaktiv, FROEHDE'S Reaktiv, Sulfovanadinsäure,  $H_2SO_4$ , Bromwasser und  $PtCl_4$  verhält sich das vom Vf. extrahierte Solanin wie das aus Kartoffeln. Während dieses aber mit  $H_2SO_4$ , D. 1,835, sogleich eine Braunfärbung gibt, wird das Solanin aus Solanum sodomaeum in der Kälte zunächst gelb, nach einiger Zeit an den Rändern blaugrün und dann dunkelviolet. Beim Erwärmen tritt sogleich eine blutrote Färbung ein, die alsbald in Violett übergeht. (Gaz. chim. ital. 35. II. 579–89. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Messina. Chem.-Pharm. Univ.-Laboratorium.)

ROTH-Breslau.

M. Nierenstein, *Zur Konstitution der Gerbstoffe*. Den Gerbstoffen legt Vf. die allerdings bis jetzt ganz hypothetische Muttersubstanz, das Tannon (Formel I.) zu Grunde. Für die Formel des Tannins als Digallussäure (Pentaoxytannoncarbon-säure) sprechen a) der Zerfall des Tannins in Gallussäure (vgl. PELOUZE, Amer. Chem. J. 10. 159), b) die B. von Di- u. Trimethylgallussäureäthern als Spaltungsprod. des methylierten Tannins [vgl. HERZIG u. TSCHERNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 989; C. 1905. I. 933) und ROSENHEIM (Proceedings Chem. Soc. 21. 157; C. 1905. II. 42)], c) die Abnahme des Drehungsvermögens beim Methylieren von 75,2 auf 35,5' (HERZIG u. TSCHERNE) u. 20' (ROSENHEIM) und d) das Verhalten bei der Zinkstaubdest. (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3641; C. 1905. II. 1786). Zur Entscheidung der Frage, welche Gruppe, ob OH, COOH, CO—O oder CO die „tannoide“ Eigenschaft besitzt, diene die Rk. der Gallussäure, bei Zusatz von NaCl mit Gelatine eine Fällung zu geben. Denn ebenso verhielten sich Salicylsäure, Protokatechusäure,  $\beta$ -Resorcylsäure, Vanillinsäure,  $\beta$ -Resorcylsäuremonomethyläther, Gallussäuremono-, -di- u. -trimethyläther, sowie der 4-Gallussäuremonomethyläther von GRAEBE und MARTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 216; C. 1903. I. 455).



Dagegen bleibt die Gelatinefällung bei *Resorcin*, *Phloroglucin*, *Gallussäure*-, *Protocatechusäure*- und  $\beta$ -*Resorcylsäuremethylester* aus. Demnach bedingt die Carboxylgruppe die Gelatinefällung, dennoch sind aromatische Oxycarbonsäuren nicht als Gerbstoffe zu betrachten. Dafs die  $-\text{CO}-$ Gruppe tannophoren Charakter besitzt, geht auch daraus hervor, dafs z. B. die *Hexaoxyaurincarbonsäure* Gelatine fällt, die gleichzeitig entstehende *Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure* (vgl. Vf., Collegium 1905. 221; C. 1905. II. 659) es aber nicht tut. Während man die Carbonylgruppe als Tannophor anzusehen hat, kommt vielleicht dem Carboxyl die Rolle eines Tannogeneides zu. Ein ausgesprochenes Tannophor  $-\text{CO}-$  enthalten wohl auch, ohne sich vom Tannon abzuleiten, die sogen. *Glykotannoide* (KUNZ-KRAUSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1617; C. 97. II. 351), wie z. B. die *Kaffegerbsäure* u. *Fabiangerbsäure* in den Formeln II. u. III. ( $\text{CO}^* = \text{Tannophorgruppe}$ ).



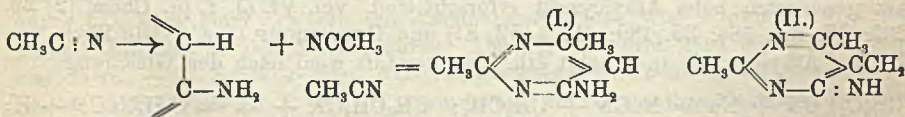
Von fraglicher Konstitution sind die *Moringerbergsäure* (Polyglucosid des Maclurins), die *Fustingerbergsäure* (Polyglucosid des Fisitins) u. die *Ellagengerbsäure* (Polyglucosid der Ellagsäure) (vgl. auch Vf. und PERKIN, J. Chem. Soc. London 87. 1412; C. 1905. II. 323. 1589). In allen diesen Verbb. tritt das Tannophor CO deutlich zutage. (Collegium 1906. 45—49. 10/2. 1906. [November 1905.] Aberystwyth.)

ROTH-Breslau.

E. Léger, *Über das Hordenin, ein neues Alkaloid aus den sogenannten trockenen Malzkeimen der Gerste.* (J. Pharm. Chim. [6] 23. 177—81. 16/2. — C. 1906. I. 565.)

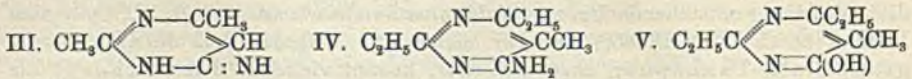
DÜSTERBEHN.

Ernst von Meyer, *Über die Konstitution und Bildungsweise der Kyanalkine genannten trimolekularen Nitrile.* Nach einigen geschichtlichen Bemerkungen bespricht Vf. die chemische Konstitution der *Kyanalkine*, die (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 22. 261; 26. 337; 39. 262) als Abkömmlinge des sogen. Pyrimidins,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , erkannt wurden. Die *Kyanalkine* entstehen aus 3 Mol. eines Nitrils in der Weise, dafs unter dem Einflufs von  $\text{Na } 2\text{H}$  eines Mol. zum N desselben Mol. wandern u. dadurch die Vereinigung mit den zwei anderen Mol. ermöglicht wird, beim Cyanmethyl z. B. nach dem Schema:



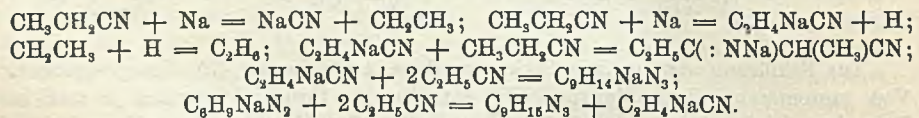
Zur Erklärung der meisten Rkk. ist diese Aminoformel (I.) die geeignetste. Von tautomeren, die Imidgruppe NH enthaltenden Formeln kommen je zwei in Betracht, für das Kyanmethin z. B. II. und III. Zur B. eines Kyanalkins ist beweglicher H erforderlich. Nur primäre Nitrile  $\text{R}'\text{CH}_2\text{CN}$ , die 2 H an demselben C enthalten, das mit Cyan verbunden ist, sind zur Kyanalkinbildung befähigt; sekundäres Isopropylcyanid z. B. nicht (vgl. J. f. pr. Chem. [2] 37. 400). Aus verschiedenen Nitrilen entstehen Kyanalkine nur dann, wenn mindestens eines der dabei beteiligten Nitrile primärer Natur ist. Darnach besitzen wenigstens die freien Kyanalkine die Aminoformel. Tertiäre Nitrile geben höchstens trimolekulare Verbb. der Cyanurreihe, wie aus den Unterss. von WEDDIGE (J. f. pr. Chem. [2] 33. 77), OTTO und VOIGT (J. f. pr. Chem. [2] 36. 79) und TSCHERWEN (J. f. pr. Chem. [2]

46. 143) hervorgeht. Vf. gibt sodann eine Übersicht der Kyanalkine und ihre wichtigsten Umwandlungsprodd. Beschrieben werden: *Kyanäthin* (2,4,5-Diäthylmethyl-6-aminopyrimidin) (Formel IV.) (vgl. Vf., J. pr. Chem. [2] 22. 262; 38. 584), ferner SCHWARZE (J. f. pr. Chem. [2] 42. 2) u. HERMSDORF (Inauguraldissertation, Dresden 1904).



Derivate des Kyanäthins: *Methyl-* und *Äthylderivat*, vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 26. 343), *Phenylderivat* (J. f. Chem. [2] 39. 274), *Acetyl-* und *Carbonyl-*derivat (J. f. pr. Chem. [2] 30. 116), *Phthalylkyanäthin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ , aus Kyanäthin durch Phthalsäureanhydrid. Weisse Nadeln, F. 127,5°. Im Gegensatz zu den beständigen Alkylderivaten sind diese Acylverb. leicht in das Kyanäthin zurückzuverwandeln. — *Monobromkyanäthin*, vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 26. 356); C. RIESS (J. f. pr. Chem. [2] 30. 145), *Tribromkyanäthin*, glänzende Blättchen, F. 126°. *Trichlorprod.* und *Monojodprod.*, RIESS (l. c.). — Über die sogen. Oxybase des Kyanäthins, das 2,4,5-Diäthylmethyl-6-oxypyrimidin (V.), sein Verhalten u. das seiner Derivate vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 22. 268; 26. 342; 39. 270). — *Kyanmethin*, 2,4-Dimethyl-6-aminopyrimidin (I) und Halogenderivate vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 27. 153; 31. 365) und KELLER (J. f. pr. Chem. [2] 31. 369). *Jodmethylat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{CH}_2\text{J}$ , aus Kyanmethin und überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$ , körnige Kristalle. Vgl. LEHMANN (Inaug.-Diss. Dresden 1903). *Monojodkyanmethin* entsteht nach LEHMANN (l. c.) bei Einw. von Jod auf die alkoh. Lsg. von Kyanmethin bei Ggw. von  $\text{HgO}$ . — Über das 2,4-Dimethyl-6-oxypyrimidin u. Derivate vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 27. 155; 29. 131), sowie PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2847). Die Konstitution der Monochloroxybase, F. 191°, als 2,4,5-Dimethylchlor-6-oxypyrimidin ergibt sich aus seiner Synthese aus Acetamidin und  $\alpha$ -Chloracetessigester, vgl. LEHMANN (l. c.). *Monobromoxybase*, aus W. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisierend, bildet Prismen, F. 189°. — Über *homologe Kyanalkine* vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 37. 379; 42. 4), TROEGER (J. f. pr. Chem. [2] 37. 407), WACHE (J. f. pr. Chem. [2] 39. 256), sowie HERFELDT (J. f. pr. Chem. [2] 53. 246). — Über Kyanalkine, aus verschiedenen Nitrilen hervorgehend, wie *Kyanmethyldiäthin* etc., vgl. Vf. u. RIESS, (J. f. pr. Chem. [2] 31. 112), Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 39. 198; 40. 303; 42. 9), WACHE (l. c.) und SCHWARZE (l. c.).

Schließlich bespricht Vf. noch die Bildungsweisen der Kyanalkine, die am genauesten beim Äthylcyanid erforscht sind, vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 22. 262; 38. 336. 584; 39. 189; 42. 2, 52. 81) und HERMSDORF (l. c.). Die Einw. von Na auf Äthylcyanide in absolut äth. Lsg. verläuft wohl nach den Gleichungen:

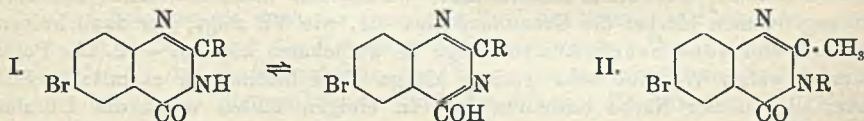


Das feste Endprod. enthält Natriumkyanäthin, freies Kyanäthin, Natriumäthylcyanid und  $\text{NaCN}$ . Infolge von Nebenrkk. entsteht noch Natriumpropionat und  $\text{NH}_3$ . Die Ausbeuten an Kyanäthin betragen meist gegen 60% des Äthylcyanids. Bei Ersatz des Na durch *Li* erreichten dieselben 80%, bei Anwendung von *K* nur 20—25%; *Mg* wirkt überhaupt nur im aktivierten Zustande (mit wenig  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Ä. geschüttelt) und bei sehr hohen Temperaturen; HERMSDORF (l. c.) erhielt z. B. bei 160° aus Benzylcyanid u. *Mg* Kyanbenzylin in einer Ausbeute von etwa 45%. — Mit *Natriumamid* verläuft die Kyanalkinbildung glatter, als mit Na, da die

Nebenrk., wie B. von NaCN,  $C_2H_5$ , Reduktion von  $C_2H_5CN$ , ausbleiben; so wurden günstige Ergebnisse mit *Äthyl-, Methyl-, Benzyl- und Phenylcyanid* erzielt. — Auch *Natriumalkylate*, aber nicht *-phenylate*, polymerisieren Alkylcyanide, besonders beim Erhitzen derselben mit der das gleiche Alkyl enthaltenden Na-Verb. im Einschmelzrohr bei 130–140°. Wahrscheinlich stellt sich dabei ein konstantes Gleichgewicht zwischen Kyanalkin, Natriumalkylcyanid, A. und Alkylcyanid ein. Auch *Natriumcyanamid* (technisches Prod. mit 80%  $Na_2NCN$ ), ferner *Zinkäthyl* u. sogar wasserfreies *Bariumoxyd* vermag beim Erhitzen im Rohr, z. B. Äthylcyanid in Kyanäthin umzuwandeln. (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57. 324 bis 352. [30/10.\* 1905.]; Sep. vom Vf.)  
ROTH-Breslau.

Marston Taylor Bogert und William Flowers Hand, *Die Darstellung von 6-Brom-4-ketodihydrochinazolin* aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure und gewissen ihrer Derivate. Vf. beschreiben die Darst. von Chinazolinen aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure (vgl. S. 465) nach von BOGERT und Mitarbeitern schon mehrfach angewendeten Methoden.

*6-Brom-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-4-oxychinazolin)*,  $C_8H_6ON_2Br$  (I, R = H). B. aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure durch Erhitzen mit Formamid oder durch Einwirkung von Ameisensäure und Ammoniumcarbonat. Sechseckige Prismen (aus Anilin oder verd. A.), F. 272–273° (korr.), swl. in W., Bzl., Chlf., l. in h. verd. A., k. 95%igem A., Aceton, Anilin. Chloroplatinat, kurze, dicke Prismen. — *6-Brom-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-methyl-4-oxychinazolin)*,  $C_9H_7ON_2Br$  (I,



R =  $CH_3$ ). B. 1. aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Acetonitril. 2. Durch Erhitzen des  $NH_4$ -Salzes der S. mit Acetamid. 3. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. Ammoniumcarbonat auf die S. 4. Aus 5-Brom-2-acetaminobenzoesäure durch Erhitzen ihres  $NH_4$ -Salzes. 5. Durch Einw. wss.  $Na_2O_3$ -Lsg. auf 5-Brom-2-acetaminobenzonitril. 6. Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. HCl. 7. Durch Einw. von konz.  $NH_3$  auf 5-Brom-2-acetantranil. Farblose Nadeln (aus verd. A. oder Anilin), schmilzt bei 298–300° (korr.). Bei langsamem Erhitzen zers. es sich. Swl. in W., k. A., Aceton, Bzl., Chlf., ll. in h. Aceton, h. Anilin. Löst sich leicht in verd. Alkalilsgg. und wird aus diesen Lsgg. durch  $CO_2$  oder beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat wieder gefällt. Hat nur geringe Affinität zu den Mineralsäuren. Das Hydrochlorid wird durch W. sofort dissociiert. — *6-Brom-2-äthyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-äthyl-4-oxychinazolin)*,  $C_{10}H_8ON_2Br$  (I, R =  $C_2H_5$ ), wurde aus der Bromantranilsäure u. Propionsäureanhydrid analog wie bei der 2-Methylverb. erhalten. Feine, nadelförmige Prismen, F. 267–268,5° (korr.) bei schnellem Erhitzen. Gleich in seinen Löslichkeitsverhältnissen der 2-Methylverb. — *6-Brom-2-n-propyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-n-propyl-4-oxychinazolin)*,  $C_{11}H_{11}ON_2Br$  (I, R =  $C_3H_7$ ), aus der Bromantranilsäure und n-Buttersäureanhydrid, nadelförmige Prismen (aus verd. A.), F. 255–256° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — *6-Brom-2-isopropyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-isopropyl-4-oxychinazolin)*,  $C_{11}H_{11}ON_2Br$  (I, R =  $C_3H_7$ ), farblose, nadelförmige Prismen (aus verd. A. oder Anilin), F. 259–260,5° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — *6-Brom-2-isobutyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-isobutyl-4-oxychinazolin)*,  $C_{13}H_{15}ON_2Br$ , kleine, nadelförmige Prismen, die bei 253–254° (korr.) unter geringer Zers. schm. — *6-Brom-2-isoamyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Brom-2-isoamyl-4-oxychinazolin)*,  $C_{13}H_{15}ON_2Br$ , nadelförmige Prismen, F. 253–263° (korr.) bei

schnellem Erhitzen. (Von der 2-Isopropylverb. an sind bei den folgenden Verbb. im Original versachentlich die Formeln des nächst höheren Homologen angegeben. Der als berechnet angegebene N-Gehalt stimmt aber in jedem Falle auf die richtige Formel. Der Ref.) — 6-Brom-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin,  $C_{16}H_{11}ON_2Br$  (II., R =  $C_6H_5$ ). B. aus 5-Brom-2-acetantranilsäure durch Erwärmen mit frisch dest. Anilin. Sechsseitige Prismen (aus 95%ig. A.), F. 185—186° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — 6-Brom-2-methyl-3-o-tolyl-4-ketodihydrochinazolin,  $C_{16}H_{13}ON_2Br$  (II., R =  $C_7H_7$ ), entsteht analog wie die 3-Phenylverb. Farblose Kristalle (aus verd. A.), F. 137—138° (korr.) bei schnellem Erhitzen.

Mit Ausnahme des Methylderivats fällt bei den beschriebenen Chinazolinderivaten der F. mit steigendem Molekulargewicht. Das gleiche ist bei anderen Chinazolinreihen beobachtet worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 94—104. Jan. 1906. [Novbr. 1905.] Columbia Univ. and Mississippi Agr. and Mechanical Coll.)

ALEXANDER.

## Physiologische Chemie.

L. Jost, *Zur Physiologie des Pollens*. Nach den umfangreichen Verss. des Vfs., die Pollen verschiedener Pflanzen auf künstlichen Nährböden zur Keimung zu bringen und nach den bisherigen Literaturangaben lassen sich 3 Typen unterscheiden: 1. Die Pollenkörner brauchen zur Keimung nichts als W. (LIDFORS). Manche Zusätze, vor allem Mineralsalze, wirken nur hemmend. Eine besondere Stellung nehmen hierbei die Gramineen ein, die, wie Vf. zeigt, nur dann keimen, wenn sie eine sehr beschränkte Menge W. aufnehmen können. — 2. Die Pollen bedürfen außer W. eine sehr geringe Menge einer bestimmten chemischen Substanz, die in der Narbe enthalten ist. In einigen Fällen wirkt die Lävulose (BURCK), in anderen organische SS. (MOLISCH), in weiteren noch unbekannte Stoffe als auslösender Reiz. — 3. Die Pollen keimen nur in einer Zuckerlsg. von ganz bestimmter Konzentration. Ob hier der Zucker ernährend oder durch seine osmotischen Eigenschaften wirkt, ist noch unbekannt. Zu dieser Gruppe gehören auch die Pollen der Kompositen, von denen Vf. zeigen konnte, daß sie nur bei Ggw. von sehr geringen Zuckermengen zu keimen vermögen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 504—15. [19/12. 1905.]

MACH.

Ewert, *Weitere Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Kupferkalkbrühe auf die Pflanze*. Vorläufige Mitteilung. (cf. Landw. Jahrb. 34. 233; C. 1905. I. 1542.) Zur Ergänzung der früheren Unterss. wurde zu ermitteln gesucht, ob unter Bedingungen, wie sie auf freiem Felde herrschen, nicht gelegentlich durch die Kupferkalkbrühe wenigstens ein relativer Erfolg zu erzielen ist. Bei Wassermangel im Boden könnte die Brühe als Transpirationsschutzmittel dienen; bei Buschbohnen bewirkte ein neutraler Schatten nur dann einen relativen Mehrertrag, wenn sich zwischen Aufnahme und Abgabe des W. ein derartiges Mißverhältnis einstellte, daß Erscheinungen der sog. Sommerdürre eintreten. Durch Bordeauxbrühe liefs sich die gleiche Wrkg. zwar nicht erzielen. Doch ist die Möglichkeit eines solchen Einflusses, der jedoch nur eine Erhaltung der Lebensfunktionen wäre, nicht von der Hand zu weisen. Ferner könnte das Kupfer der Brühe durch Regenwasser in Lsg. gebracht werden, in Spuren in das Blatt eindringen und so Reizwrkgg. ausüben. Durch zeitweiliges Besprengen der bordelaisierten Pflanzen mit Regenwasser liefs sich jedoch keine günstige Reizwrkg. hervorrufen. Der vom Regen abgewaschene Kalk endlich könnte in den Boden gelangen und dort zur Wrkg. kommen; hierauf bezügliche Verss. liefsen eine Erhöhung der Ernte nicht erkennen.

Versuche, die durch *Glocosporium Ribis* hervorgerufene *Blattfallkrankheit* der *Johannisbeere* mit Kupfer zu bekämpfen, ergaben, daß bei der Kupferkalkbrühe keine Schattenwrkg., sondern nur der Cu-Gehalt in Betracht kommt. Gegen die genannte Krankheit erwies sich das Cu in Form 1%ig. Bordeauxbrühe und 1%ig. Acetatlg. als sehr wirksam. Bezüglich der Frage, welche Umstände das Eindringen des Cu der Brühe in die Pflanze ermöglichen, neigt Vf. der Ansicht zu, daß aus den Blättern austretende Diffusionsstoffe hierfür mit verantwortlich gemacht werden müssen, da er eine Löslichkeit des Cu in den hier in Betracht kommenden Regenwassermengen nicht nachweisen konnte. Vf. erwidert schließlic auf einige ihm mündlich gemachte Einwendungen von ADERHOLD, bezüglich derer auf das Original verwiesen sei. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 480—85. [25/11. 1905.] Proskau.) MACH.

Ch. Laurent, *Über die Veränderungen in der Zusammensetzung einiger essbarer Pflanzen nach dem Pfpfropfen*. Vergleichende Unterss. von gepfpfropften und wurzechten Pflanzen (*Kohl* u. *Bohnen*), die unter sonst gleichen Bedingungen gezogen wurden, ließen erkennen, daß die Zus. infolge des Pfpfropfens den Besonderheiten der als Unterlage verwendeten Pflanze entsprechend Veränderungen aufwies. Weiskohl auf Senf zeigte einen höheren Gehalt an Rohfaser und einen geringeren Gehalt an verdaulichen Kohlehydraten wie Weiskohl auf Blumenkohl und besonders wie der wurzechte Weiskohl. Dagegen nahm die Menge der verzuckerungsfähigen Stoffe in den gepfpfropften Pflanzen zu. Bei den Bohnen äuserte sich die Wrkg. des Pfpfropfens (Zwergbohne auf Stangenbohne und umgekehrt) darin, daß sowohl die Größe und Schwere als auch die chemische Zus. der Samen, und zwar besonders die Zus. der Asche durch die Unterlage beeinflusst wurde. Von Bedeutung ist es jedenfalls hierfür, daß die Zwergbohne eine Pflanze von viel schwächerer funktioneller Kapazität ist als die Stangenbohne. (Bull. des Sciences Pharmacolog. 13. 13—17. Januar. Rennes.) MACH.

J. Sellier, *Über die Antilabwirkung des Blutserums bei niederen Tieren (Fischen und Wirbellosen)*. Nach den Unterss. von HELGE RÖDEN, CAMUS u. GLEY, MORGENROTH, BRIOT ist in dem Blutserum höherer Tiere ein die Labwrkg. aufhebendes Agens nachgewiesen worden. Vf. fand, daß auch das Blutserum niederer Tiere (untersucht wurden *Torpedo marmorata*, *Trigon Pastinaca*, *Scylium*, *Conger vulgaris*, *Sepia*, *Octopus vulg.* *Hummer*, *Maia Squinado*, *Cancer Pagonus*, *Helix Pomatia*) die Milchgerinnung durch Lab verhindern kann. Der antagonistisch wirkende Körper hat diastatische Eigenschaften. Er dialysiert nicht, wird bei 62° zerstört. Die Antilabwrkg. ist bei den verschiedenen Sera sehr verschieden stark. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 409—10. [12/2.\*]) RONA.

Gunnar Forssner, *Über das Vorkommen von freien Aminosäuren im Harn und deren Nachweis*. Vf. stellte eine Reihe von Unterss. über das V. von Aminosäuren im Harn mittels der  $\beta$ -Naphthalinsulfochloridmethode an, zunächst genau nach IGNATOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 371; C. 1904. II. 1003). Da das Amid des  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorids in vielen Fällen beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus heißem A. erheblich stört, schien es vorteilhaft, das  $\text{NH}_3$  vor der Schüttelung mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid — durch Zusatz von Kalkmilch beim Einengen des Harnes im Vakuum bei 45° — zu entfernen. Noch besser ist es, den Ätherrückstand mit wenig k. W. zu übergießen und bis eben alkal. Rk. mit  $\text{NH}_3$  zu versetzen: die Ammoniumsalze der Aminosäureverb. gehen in Lsg., während das Amid ungel. bleibt. Das klare Filtrat wird mit HCl gefällt, der aus den Aminosäureverb. bestehende Nd. wiederholt aus w. W. umkristallisiert. Übereinstimmend mit IGNATOWSKI fand Vf. in den untersuchten Harnen ganz vorwiegend Glykokoll,

nur selten andere Aminosäuren. Die Ausbeute bei vorherigem Zusatz von Glykokoll zu dem Harn betrug 26–32,5% der Theorie, bei Alanin etwa 9%. Die bei den Verss. angewandte Alkalimenge entsprach den Vorschriften von EMBDEN (S. 483). Die Verss. sprechen dafür, daß es zwar sehr möglich ist, daß freies Glykokoll in n. Harnen oft vorkommt, regelmäßig ist die Glykokollausscheidung aber nicht. Ferner kommt freies Glykokoll bei sehr verschiedenen Krankheitszuständen im Harn vor, so daß der Nachweis desselben im Harn für die Differentialdiagnose der Gicht gegenüber anderen Gelenkkrankheiten kaum einen Wert hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 15–24. 10/2. [3/1.] München. II. mediz. Klinik.) RONA.

**E. Winterstein u. E. Strickler**, *Die chemische Zusammensetzung des Colostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweißstoffe*. Die zur Unters. benutzten Colostren von Kühen wurden stets erst nach dem Akte der Geburt entnommen. Aus 5 l Colostrum (D. 1,06) konnten durch Fällung mit verd. Essigsäure 235 g Kasein, und durch Aufkochen des Filtrates davon 435 g koagulierbare Eiweißstoffe gewonnen werden. Das Filtrat von den koagulierbaren Eiweißstoffen wurde mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedunstet und auf Kohlehydrate etc. verarbeitet. — Das Kasein enthielt 12,08 und 11,98% W., Aschengehalt 0,50 und 0,46%, N 15,04 u. 15,09%, P 0,72%. Lysingehalt = 5,9%. — Die koagulierbaren Eiweißkörper (Albumin u. Globulin) enthielten 13,26 u. 12,97% W., N 15,64 u. 15,39%, S 1,15%. Aschengehalt 0,32 und 0,43%. Verss., das Albumin zu kristallisieren, führten nicht zum Ziel. Als Spaltungsprodd. bei der Spaltung nach KOSSEL und KUTSCHER, bezw. E. FISCHER wurden gefunden: Alanin 2%, Aminovaleriansäure 1,4%, Leucin 10,0%, Phenylalanin 1,9%, Asparaginsäure 2,3%, Glutaminsäure 2,0%, Serin 0,1%, Prolin 3,5%, ll. Aminosäuren 1,6%, Tyrosin 3,7%, Cystin 0,05%, Tryptophan 0,7%, Histidin 0,9%, Arginin 3,7%, Lysin 2,1%. — Diese Eiweißsubstanzen enthalten daneben einen oder mehrere Kohlehydratkomplexe. Das Vorhandensein eines Glucoseresates wurde durch die Darst. des bei 204° schm. Glucosazons wahrscheinlich gemacht. Die Möglichkeit, daß daneben andere, auf den Galaktosekern zurückzuführende Kohlehydrate vorkommen, ist nicht ausgeschlossen, da bei einem Vers. Schleimsäure erhalten werden konnte, jedoch nicht bewiesen. — Außerdem enthielt das Colostrum: Fett (F. 52°, Zus.: 73,66% C, 12,99% H, also wohl ein Gemisch höherer Fettsäuren), Cholesterin (F. 148°), Lecithin, freie Fettsäuren, freie Glycerinphosphorsäure, Milchzucker und Harnstoff. Neben Milchzucker findet sich kein optisch aktives, die FEELINGSche Lsg. reduzierendes Kohlehydrat. Tyrosin, Cholin, Nuclein und Hexonbasen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Zus. des Colostrums ist die folgende: Trockensubstanz 17,19%, Gesamt-N 1,53%, Gesamteiweiß-N 1,43%, Gesamteiweiß 9,13%, Kasein 3%, Albumin 5,06%, Eiweiß, fällbar durch Gerbsäure, 1,16%, N in Form von Nicht-eiweißsubstanzen 0,07%, Ätherextrakt 2,4%, Cholesterin 0,04%, Milchzucker 2,87%, Asche 0,68%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 58–82. 10/2. [11/1.] Zürich. Agrikulturchemisches Lab. des Polytechnikums.) RONA.

**Arthur Scheunert und Walther Grimmer**, *Über die Verdauung des Pferdes bei Maisfütterung*. (Vergl. PFLÜGERS Arch. 109. 145; Landw. Jahrb. 34. 805; C. 1905. II. 778. 1610.) Das Vorrücken des Inhaltes des Verdauungskanales bei dieser Art der Fütterung ist sehr großen Unregelmäßigkeiten ausgesetzt; namentlich der Übertritt des Dünndarminhaltes in das Coecum beginnt viel früher (schon in der 2. Verdauungsstunde), während bei der Haferfütterung dies erst nach 4 Stdn. eintritt. Die scheinbar dünnbreiige Beschaffenheit des Mageninhaltes ist dem großen Reichtum des Futtermittels an Kohlehydraten und seiner Armut an Zellulose zuzuschreiben. Die Rk. der Ingesta des Magens ist nur anfangs im ganzen Magen

alkal., bald tritt eine saure Rk. zu. Nach der Cardia zu besteht die alkal. Rk. am längsten. Die Rk. des Dünndarminhaltes ist in der 1. Verdauungsstunde durchgängig alkal., im Verlauf der folgenden beginnt am Anfang des Dünndarmes eine neutrale Rk. zu herrschen, die sich dann immer weiter ausdehnt. Schliesslich tritt saure Rk. ein, nach 4-stdg. Verdauung im Anfang, nach 6-stdg. in der ganzen Länge des Dünndarmes. In der 8.—9. Stunde ist die Rk. des Inhaltes des Blinddarmes und des Kolons sauer geworden. Die Verhältnisse liegen hier also anders wie bei der Haferfütterung. Bei Maisfütterung finden im Verdauungskanal ganz unabhängig von der Rk. des Inhaltes stets neben Milchsäuregärung noch andere Gärungen statt, unter Entw. teils brennbarer, teils nicht brennbarer Gase. Die Kohlehydratverdauung im Magen steigt mit der Zeit sehr langsam an (in der 2. Verdauungsstunde etwa 15%, in der 6. nur 30%, in der 8.—9. 40% verdaut) und ist weniger ausgiebig als bei Haferfütterung. Hingegen ist die Verdauung der Proteinstoffen recht lebhaft und übersteigt in den späteren Stunden die bei Haferfütterung. Nach 5—6 Stdn. sind von beiden Futtermitteln ca. 50% des von ihnen im Magen verbliebenen Eiweisses verdaut. — Die im Magen stattfindende Resorption scheint viel beträchtlicher, als angenommen wird, zu sein, u. beginnt erst im Verlaufe der 2. Verdauungsstunde. Von den Kohlehydraten der im Magen verbliebenen Nahrungsmenge sind nach 8 Stdn. ca. 35—40%, von den Eiweiskörpern in derselben Zeit ca. 60% aus dem Magen verschwunden. Der Zuckergehalt ist im Magen immer gering und scheint 5% der im Inhalte enthaltenen Kohlehydrate nicht zu überschreiten. Auf den Gesamt-Mageninhalt berechnet, beträgt die gel. Zuckermenge selten mehr als 1,5%, meist weniger als 1%, und sinkt nach 8 Stdn. auf 0,17%. Die Verdauung der im Dünndarm vorhandenen Nahrungsmengen ist immer sehr beträchtlich u. schwankt für die Kohlehydrate zwischen 80—90%. Die Resorption im Dünndarm wächst mit zunehmender Dauer der Verdauung an. Für die Kohlehydrate beträgt sie in den beiden ersten Stdn. ca. 50%, nach 6—9 Stdn. ca. 80% der Kohlehydrate der da vorhandenen Nahrungsmenge. Zucker ist im Dünndarm nur sehr wenig (0,3—0,7% des gesamten Inhaltes) und findet sich überhaupt nur bis zur 4. Stde. Betrachtung der Ausgiebigkeit der Verdauung u. Resorption der Kohlehydrate hinsichtlich der gesamten im Magen u. Darm ablaufenden Vorgänge ergibt, dass in den zwei ersten Verdauungsstunden ca. 20—30% verdaut u. ca. 20% der aufgenommenen Kohlehydrate aufgesaugt worden sind. In der 8.—9. Stunde sind ca. 50% der Kohlehydrate verdaut und resorbiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 88—125. 10/2. [18/1.] Dresden. Physiol.-chem. Abteilg. der tierärztl. Hochschule.)

RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

H. u. L. Pellet u. Pairault, *Über die Entfernung der Glucose aus Zuckerrohr- und anderen Melassen durch Gärung.* Die früheren Vorschläge, die Glucose aus einem Gemisch mit Saccharose mit Hilfe geeigneter Mikroorganismen zu entfernen, haben bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden. Neuerdings hat sich GLASHAN ein Verf. schützen lassen, nach welchem durch *Saccharomyces Octosporus* die Glucose in Alkohol umgewandelt wird, ohne dass der Rohrzucker angegriffen wird. Verfasser beschreiben eine Reihe von Versuchen, bei denen mit einer von PAIRAULT in Martinique entdeckte Hefenart, die für den vorliegenden Zweck geeignet schien, gearbeitet wurde. Nach diesen Verss. ist es, besonders wenn die Hefe an das Medium in geeigneter Weise gewöhnt wurde, möglich, aus der Melasse, wenn nicht alles, so doch den größten Teil der vergärbaren reduzierenden Zucker zu entfernen. Wie eine derartig behandelte Melasse, aus der der Alkohol nach vorhergehender Neutralisation durch Dest. zu gewinnen wäre, sich entzuckern lässt,

mufs durch weitere Verss. entschieden werden. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 639—47. Dezember 1905.) MACH.

F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, *Über die Selbsterhitzung des Heues*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12. II. 675; C. 1904. II. 1330) liefern Vff. weitere Beiträge für ihre Ansicht, daß die Ursache der Selbsterhitzung des Heues nicht auf Bakterientätigkeit, sondern auf einem chemischen Prozeß beruht. Dabei werden außer  $\text{CO}_2$  und etwas Ameisensäure keine anderen Gase gebildet. Vff. suchten die zur Selbsterhitzung Veranlassung gebenden Substanzen zu ermitteln. Der Körper, welcher die Pentosane u. N-freien Extraktstoffe zers., ist nicht in W. l., nur die wasserlöslichen N-freien Extraktstoffe werden in bedeutender Menge angegriffen. Das Agens der Erscheinung ist auch nicht aus dem Heu durch 20%ige  $\text{HCl}$  zu entfernen gewesen. Das gleiche gilt von 2%iger Natronlauge. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. 568—73. 21/12. 1905. HOORN [Holland], Bakt. Abtlg. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

F. Rothenbach und W. Hoffmann, *Das Vorkommen von Bacterium xylinum in Schnellessigbildnern*. Wiederholt vorgenommene Unterss. der Bildner der Versuchsessigfabrik zeigten, daß sich darin Bacterium xylinum trotz Vermeidung jeglicher organischen Nährstoffe (abgesehen von unvergorenem Sirup) doch angesiedelt hatte. Indessen kommt diese Bakterienart in so geringer Menge in den Bildnern vor, daß die Späne schleimfrei erscheinen, und der Abflusssig gleichfalls keine Schleimbildungen erkennen läßt. Die Verwendung von Nährsalzen und unvergorenem Sirup in den Essigbildnern der Versuchsessigfabrik führte zu keinen erheblichen Schädigungen durch das Bacterium xylinum. (Deutsche Essigindustrie 10. 17—18. 12/1. Berlin. Inst. f. Gärungsgew., Abtlg. f. Essigfabrikat.) PROSKAUER.

Walther Willimsky, *Über das Verhalten der aeroben Keime gegenüber der absoluten Sauerstoffentziehung*. Zu den Unterss. wurden aerobe Keime, die keine Sporen bilden, wie Cholera, Alkaligenes und Fluoreszenz von liquef. benutzt. Zur Erzielung der Anaerobiose wurde das Verf. der Verdrängung der Luft durch  $\text{H}_2$  gewählt. Das Hauptergebnis der Arbeit geht dahin, daß die aeroben Keime ihr Leben auf minimale Spuren von  $\text{O}$  einzustellen vermögen, und zwar um so besser, je langsamer die  $\text{O}$ -Entziehung erfolgt. Bei absoluter Anaerobiose aber sterben sie ab; es findet dies um so schneller statt, je plötzlicher diese herbeigeführt wird. (Arch. f. Hyg. 54. 375—85. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Franz Fuhrmann, *Über die Erreger des Fadenziehens beim Brote*. I. Mitteilung: *Bacterium panis, ein neuer Erreger des Fadenziehens beim Brote*. Das vom Vf. aus einem fadenziehenden Brote isolierte Bacterium panis unterscheidet sich von den bisher beschriebenen, aus fadenziehenden Broten isolierten Bakterien durch das Wachstum auf Nähragar, durch seine geringe Hautbildung auf fl. oder verflüssigten Nährsubstraten, durch die nur eben angedeutete Fadenbildung auf festen Nährböden und durch die von ihm bewirkte Zers. der Brotkrume, die dabei keinerlei Verfärbung aufweist. Die Krume wird durch den Bacillus nicht selbst in eine fadenziehende M. umgewandelt, sie nimmt einen obstartigen Geruch an. Vf. beschreibt die morphologischen und kulturellen Eigenschaften des Bacterium panis, das streng aerob wächst, Eiweiß verflüssigt, ohne dabei stinkende Prodd. zu erzeugen u. aus Milch zuerst das Kasein flockig unter geringer Säuerung der Fl. ausfällt. Später wird das Kasein langsam gel., wobei man eine neutrale oder sehr schwach alkal. Rk. des Nährbodens beobachtet. Auf anorganischen Nährböden mit Asparagin als N-Quelle vermag das Bacterium nur bei Ggw. von Glucose, Rohrzucker, Stärkekleister und Mannit spärlich zu wachsen.



Die Infektionsquelle war im beobachteten Falle das Kornmehl, während das mitverwendete Weizenmehl frei davon war. Die Dauerform des Bacteriums verträgt die Backtemperatur. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. 385—99. 538—44. 21/11. u. 21/12. 1905. Graz. Bot. Inst. Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

Otto Rahn, *Die Zersetzung der Fette*. (cfr. auch Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. 54; C. 1905. II. 911.) *Penicillium glaucum* und das gelbe *Penicillium luteum* (?) besitzen starkes Fettspaltungsvermögen. Sie bevorzugen neben dem Glyceriu die niederen Fettsäuren; Ölsäure wird nicht angegriffen. Der weisse Schimmel spaltet das Fett nicht ganz so stark, die flüchtigen SS. werden zuerst oxydiert, Ölsäure wird nicht angegriffen. Der graue Schimmel und die Hefe zers. das Fett nur sehr wenig. Ein aus zers. Fett isolierter Bacillus (*Bacillus α*) besaß sowohl kräftiges Spaltungs- wie auch Oxydationsvermögen; er greift die flüchtigen Fettsäuren nicht sehr stark an u. zerstört auch die Ölsäure. Ein anderer Bacillus  $\beta$  gleicher Herkunft zersetzte das Fett weniger stark; ob er irgend welche SS. bevorzugt, kann noch nicht sicher behauptet werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. 422—29. 21/12. 1905. Milchwirtsch. Lab. Landw. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

N. L. Söhngen, *Über Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle gebrauchen*. Der vom Vf. isolierte *Bacillus methanicus* vermag Methan zu CO<sub>2</sub> und W. zu oxydieren. Er stellt ein kurzes, dickes Stäbchen dar, das sehr gut in einer Atmosphäre von  $\frac{1}{8}$  CH<sub>4</sub> und  $\frac{2}{3}$  Luft auf ausgewaschenem Agar und anorganischen Salzen wächst. Der Methanverbrauch des Bacteriums ist ein sehr großer. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 513—17. 21/12. 1905. Delft. Mikrobiolog. Lab. d. Prof. W. BELJERINCK.) PROSKAUER.

Emanuel Mencl, *Cytologisches über die Bakterien der Prager Wasserleitung*. Die Arbeit bildet einen Teil der Unterss. über Struktur u. Entwicklungsgeschichte gewisser fadenförmiger Bakterien, die massenhaft in allen Entwicklungsstufen im Moldauwasser vorkommen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 544 bis 564. 21/12. 1905. Prag. Zool. Inst. böhm. Univ.) PROSKAUER.

B. Schorler, *Die Rostbildung in den Wasserleitungsrohren*. Vf. bespricht die B. von Rost in Wasserleitungsrohren durch *Gallionella ferruginea*. Die Rostmassen liefert nicht das Rohr, sondern das Leitungswasser, welches arm an Eisen sein kann, und dennoch mit der Zeit — nach Jahren — zu starken Rostkrusten Veranlassung gibt. Die *Gallionella* siedelt sich erst auf der inneren Asphalttschicht der Röhren an und wächst hier zu Fäden oder Fadenbüscheln aus. Sie nimmt das gel. Ferrodicarbonat des W. auf, oxydiert es zu Oxyd und erhält dadurch die nötige Lebens- und Wachstumsenergie. Das Oxydationsprod., Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, wird ausgeschieden, in der Scheide der Fäden abgelagert und häuft sich hier zu einem mehr oder weniger dicken Mantel an. Sobald der Rostmantel um die *Gallionella*fäden eine gewisse Dicke erreicht hat, gehen, vielleicht Hand in Hand mit Veränderung der Scheide selbst, molekulare Umlagerungen vor sich. Es hebt an seiner Peripherie eine Kristallisation an, die entweder zur Ausbildung mehr oder weniger vollkommener hexagonaler Täfelchen führt, oder die zahlreich angelegten Kristalle benachbarter Fäden verwachsen miteinander und bilden mit dieser formlose Aggregate. So entstehen undurchsichtige Klumpen, aus denen zuweilen noch vereinzelte *Gallionella*fäden hervorragen. In beiden Fällen werden die *Gallionella*fäden der mkr. Beobachtung entzogen. Dadurch erklärt sich auch, warum in den festen Teilen der Rostbrocken keine *Gallionella*fäden mehr nachweisbar sind, sondern nur in dem in den Brocken abgelagerten Rostmehl.

Die molekulare Umlagerung und Kristallisation des durch die Gallionella erzeugten  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  macht es nach Vf. wahrscheinlich, daß Raseneisenstein und seine Verwandten, in denen man zwar noch niemals Eisenbakterien hat nachweisen können, trotzdem durch die Tätigkeit solcher, besonders der Chlamydothrix ochracea Mig., entstanden sind.

Die Gallionella ist also als die Hauptursache der Rostablagerung in den Leitungsröhren zu betrachten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 564—68. 21/12. 1905. Dresden.)  
PROSKAUER.

Ernst Almquist, *Kultur von pathogenen Bakterien in Düngerstoffen*. In gedüngter Erde, sowie in reinem Dünger können nach Sterilisieren und genügendem Wasserzusatz die untersuchten Krankheitserreger von Cholera, Typhus, Paratyphus, Dysenterie und auch B. coli bei verschiedener Temperatur üppig wachsen. Die Eiterkokken und deren Verwandte vermehren sich darin spärlicher und werden im Folgenden außer acht gelassen. Die genannten Darmbakterien gedeihen nicht vorzugsweise in konz. Schmutzstoffen. Extrakte derselben von D. 1,005—1,0026 können eine vorzügliche Nahrung ausmachen. Umgekehrt kann ein mehr konz., salpeterreiches Extrakt nach Verdünnung ihnen mehr zusagen. In dieser Nahrung offenbaren die Bakterien manches Bemerkenswerte. Die Vermehrung der Typhusbakterien zeigt manchmal bei 24° eine Kurve, die langsamer den Höhepunkt erreicht als bei 18°. Ein beträchtlicher Höhepunkt äußerte sich in der 2. Woche u. noch später. Der späte Höhepunkt der Typhuskurve steht mit B. von kleineren Wachstumsformen in einem gewissen Zusammenhang. Beim Zusatz von 2 oder 1½% NaCl zum Dünger wuchsen die Erreger von Typhus und Cholera üppig. Die Virulenz dieser Bakterien kann beim Wachsen in Düngerstoffen während mehrerer Wochen unvermindert bleiben. Dabei bekommen die Choleravibrionen unter gewissen Verhältnissen Neigung, Kugeln, d. h. Conidien, zu bilden. Die völlig entwickelte Choleraconidie keimt in Peptonbouillon zu einem Spirillus aus.

Die Biologie der Erreger, ebenso wie die Verbreitungsweise der Epidemien machen die Theorie berechtigt, daß die erwähnten Mikroben in Düngerf. und gedüngter Erde außerhalb unserer Wohnungen wachsen können. (Z. f. Hyg. 52. 178—98. 2/2. Stockholm.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Le Baron und J. Sénéquier, *Anwendung des Verfahrens von Otto zur Sterilisation des Trinkwassers der Stadt Nizza durch Ozon*. Die Abhandlung enthält die Beschreibung der technischen Einrichtungen des Wasserwerks in Nizza, in dem durch einen langen Kanal zugeführtes Quellw. der Ozonisation nach OTTO unterworfen wird. Das Verf. von OTTO ist schon früher (C. 1905. II. 909) von beiden Vff. dargelegt worden. Der OTTOSche Zerstäuber in Nizza ist für 120 cbm W. pro Stunde eingerichtet. Die Ergebnisse, welche in Nizza erzielt werden, bestätigen die l. c. bereits mitgeteilten Beobachtungen. Hervorgehoben wird, daß das Ozon wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in W. und wegen seiner Unbeständigkeit schnell aus dem ozonisierten W. verschwindet, daß das letztere mehr  $\text{O}_2$  enthält, als das Rohw., daß es klar ist, u. daß eine Erzeugung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht stattfindet. Die geringen Mengen von Nitriten, die im Rohw. enthalten sind, bleiben bei der Ozonisation unverändert, die Spuren von  $\text{NH}_3$  verschwinden dabei. — Die bakteriologischen Resultate waren sehr günstige, indem von den einige Tausende zählenden Mikroben keine oder nur vereinzelte Keime im ozonisierten W. verblieben waren. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 45—58. 4/2.)

PROSKAUER.

Paul Fortner, *Über Bleivergiftungen durch eine Wasserleitung*. Das W. einer Hochquellenleitung gab zu Bleivergiftungen mehrerer Personen Veranlassung. Das W. geht durch einen 680 m langen Bleirohrstrang, der zu einem Teil 1,3—1,5 m tief knapp unter einem Kanalgraben liegt; letzterer führt heiße Kondenswässer ab und soll stark durchlässig sein. Das Bleirohr passiert endlich im Hofe des Gebäudes, in dem die Erkrankungen auftraten, die Nähe einer undichten Senkgrube, deren umgebendes Terrain mit Senkgrubeninhalt durchsetzt sein soll. Das W. aus der Bleirohrleitung besaß 14,8 mg CaO im Liter, enthielt Spuren von Nitraten, sehr viel Nitrite und eine Härte von 2,5 D.Gr.; sein Gehalt an PbO betrug 17,5 mg im Liter. Die Wasserprobe, die vor dem Anschluß an das Bleirohr entnommen war, war nitritfrei und zeigte sonst eine von obiger Probe nur wenig abweichende Zus. Eine später aus der Bleirohrleitung entnommene Probe ergab nur 2 mg  $N_2O_5$  und 3,2 mg PbO; die Leitung war währenddessen gesperrt gewesen. Anfangs wurde das Gutachten dahin abgegeben, daß die Pb lösende Wrkg. des vorliegenden W. unterstützt worden sei durch die lange Bleirohrleitung, durch die Beschaffenheit des W. an sich, namentlich die geringe Härte, und durch geringe Mengen von eindringenden, nitrithaltigen Fäkalwässern. Später wurde diese Ansicht aufgegeben, nachdem Vf. eine Angabe SCHÖNBEBNS gefunden hatte, wonach Pb wss. Lsgg. von Alkalinitraten zu reduzieren und das entstandene Alkalinitrit Pb zu lösen vermag. Nachprüfungen dieser Angaben bestätigten diesen Vorgang. Denselben Prozeß bewirkt Zn, in geringem Grade auch Fe; Cu, Sn, Messing dagegen verhalten sich ganz indifferent zu wss. Lsgg. von Nitrat.

Die Erklärung für das Auftreten von Pb im fraglichen W. wurde nun modifiziert, nachdem auch in dem zuerst untersuchten W. nach längerem Stehen in einer Flasche jetzt bei Prüfung auf  $N_2O_5$  ein Gehalt von 9,1 mg  $N_2O_5$  gefunden wurde, während das W. früher mit Diphenylamin geprüft nur Spuren von  $N_2O_5$  ergeben hatte. Durch die Berührung des W. im Pb-Rohr war eine Reduktion der  $N_2O_5$  zu  $N_2O$ , vor sich gegangen, und letztere hatte die Pb-Lsg. hegunstigt. Vf. weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß die qualitative  $N_2O_5$ -Rk. mit Diphenylamin unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben kann, u. daß ferner schon geringe Nitratmengen dazu genügen, eine Bleilsg. herbeizuführen. Die Undichtigkeit der langen Bleirohrleitung hatte sich nach späteren Ermittlungen nicht bestätigt. Vf. schließt sich den Ansichten RUZICKAS über die Ursachen der Pb-Aufnahme durch W. (Arch. f. Hyg. 41. 23; C. 1902. I. 131) in allen Punkten an; nur hat man bei der Erklärung des Pb-Angriffs durch dest. W. nicht nötig, die Ggw. von Luft, bezw. gel. O anzunehmen, da dest. W. selbst zu einem (wenn auch geringem) Teil ionisiert ist, und die Ggw. von geringen Mengen H- u. OH-Ionen die B. des  $Pb(OH)_2$  auch im dest. W. hinreichend erklärt.

Im oben erwähnten Falle hat sich die Schwefelung der Bleirohre nicht als schützend gegen den Bleiangriff durch das W. erwiesen. (Arch. f. Hyg. 54. 325 bis 334. Prag. K. k. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensm. d. Dtsch. Univ.) PROSK.

A. Trillat, *Über die antiseptischen Eigenschaften der bei der Verbrennung des Zuckers entstehenden gasförmigen Produkte*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 215; C. 1905. II. 565.) Vf. beschreibt einige Verss., welche die bakteriziden Eigenschaften der genannten Prodd. darlegten. Unter einer 10 l fassenden Glasglocke, unter der 5 g Zucker auf einer Metallplatte verbrannt wurden, wurden Bouillonkulturen und mit Bakterienkulturen getränkte Gazestückchen in 4 Stunden sterilisiert, während die Verdampfung von 0,05 g Kreosot für die Sterilisierung nicht genügte. Die Verbrennung von 4 kg Zucker, von 6 kg Zucker in 2 Portionen, bezw. von 6 kg Melasse in einem 100 cbm fassenden Raume führte dagegen wohl in der Mehrzahl der Fälle, doch nicht in allen eine Sterilisation infizierter Gegen-

stände herbei. Durch Vermischen des Zuckers oder der Melasse mit indifferenten, porösen Körpern ließe sich die Ausbeute an *Formaldehyd* erhöhen. Die Desinfektion größerer Räume auf diesem Wege wird überall empfohlen werden können, sobald geeignete Verbrennungsapparate, die ein Maximum von  $\text{CH}_2\text{O}$  liefern, konstruiert sind. Die Ggw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  in den Verbrennungsprodd. zuckerhaltiger Materialien vermag auch schlechte Gerüche zu beseitigen, eine Erscheinung, die schon im Altertum bekannt war, und die sich durch die Verb. des  $\text{CH}_2\text{O}$  mit gasförmigen Fäulnisprodd., namentlich den Aminen der Fettsäurereihe und den Merkaptanen, erklärt. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 655—57. Dezember 1905.)

MACH.

E. Pfuhl und M. Wintgen, *Über eine nicht bakterielle Ursache für die Auftreibung von Fleischkonservenbüchsen*. Der Inhalt dieser Abhandlung ist im Ref. über M. WINTGEN, S. 491, wiedergegeben. (Z. f. Hyg. 52. 145—48. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser-Wilhelmakad.)

BLOCH.

Lewellys F. Barker und B. A. Cohoe, *Einige Betrachtungen über Eiweißnahrung mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehalts an Amidstickstoff, Melanoidinstickstoff, Diaminostickstoff und Monoaminostickstoff*. Vff. haben die N-Verteilung nach der HAUSMANNschen, durch GÜMBEL und OSBORN modifizierten Methode in den folgenden Nahrungstoffen bestimmt: Schwein- und Kalbskotelett, Lenden-, Schwanzstück, Hals vom Ochs, Kalbsleber, Kalbsmilch und Kalbsherz, Huhn, Fisch (Forelle). Die Resultate sind in Tabellen niedergelegt. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 229—38. Januar 1906. [18/8. 1905.] Chicago.)

RONA.

Eugen Heß, *Untersuchungen einiger tropischer Stärkemehle*. Vf. beschreibt die mikroskopische Unters. einiger auf der Pariser Weltausstellung 1900 ausgestellten Stärkesorten und Mehproben, deren chemische Zus. zum Teil von BALLAND (J. Pharm. Chim. [6] 17. 476; C. 1903. I. 1431) festgestellt wurde. — Stärke von Caryot aus Tonkin ist ein mattweißes, feines Pulver, Stärkemehl von *Alocasia macrorhiza* aus Tahiti ist graubraun und von zweierlei Kornart, das von *Conophallus* aus Japan weiß, gelblich bis graugelblich und schwer pulverisierbar; ferner werden beschrieben Fruit dessecché de l'arbre à pain und Fécule d'Apé (beide von Tahiti), Mapé und Néthé. Ausführlicheres, sowie über Verwendung siehe Original. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 25—29. 13/1. Innsbruck. Pharmakol.-pharmakognost. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Balland, *Über die eßbaren Erden*. Vf. hat 2 eßbare Erden, welche sich seinerzeit auf der Pariser Weltausstellung 1900 befanden, analysiert. Die eßbare Erde von Gabon enthielt 0,55% W., 95,00%  $\text{SiO}_2$ , 4,20%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,28%  $\text{MgO}$ , sowie Spuren von Sulfat. Eine präparierte Erde, welche von den Eingeborenen von Neu-Caledonien gegessen wird, enthielt 0,80% W., 97,90%  $\text{SiO}_2$ , 0,43%  $\text{MgO}$ , ferner Sulfate, entsprechend 0,67%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber kein  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Cu. Diese Erden besitzen also keinerlei Nährwert. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 181—83. 16/2.)

DÜSTERBEHN.

Cecil H. Cribb und P. A. Ellis Richards, *Über Schönung des Reises*. Vff. haben auch in England neuerdings Reisproben angetroffen, die mit Magnesiumsilikaten, wahrscheinlich Talk, geschönt worden sind. Während reiner geschälter Reis in 11 Analysen 0,29—0,57% Gesamtasche, davon Spuren bis 0,03% unl. Asche, zeigte, hatten derartig geschönte Proben (16 Muster) 0,52—2,22% Gesamtasche mit 0,18 bis 1,65% unl. Tle. Nach Abzug des unl. Teiles entsprach der lösliche Teil der Asche recht gut dem %-Gehalte reinen Reises an l. Asche. Der unl. Teil enthielt

56—62% SiO<sub>2</sub> und 20—28% MgO. Vff. wollen einen derartigen Zusatz entschieden als Verfälschung des Reises behandelt wissen. (The Analyst 31. 40—45. Febr. [7/2.\*].) Woy.

## Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem. Ztschr. 5. 5—8. 5/1. Greifswald.) Woy.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Diabeteserin I* ist nach M. FRAENKEL eine Mischung der Salze von TRUNECECKS Serum mit 0,07% Eserin-salicylat, *Diabeteserin II* dasselbe Präparat mit einem weiteren Zusatz von 0,0118% Atropin. Je 2 Tabletten entsprechen 0,0005 g Eserin, bezw. 0,0005 g Eserin + 0,0001 g Atropin und dem Salzgehalt von 100 ccm Blutserum. Diese Präparate sollen die bei Diabetes vorhandene Stagnation in der Leber heben. — *Jodan* ist eine Lsg. von 25% Jod im fl. Teil des Gänsefettes. — *Kasucolum* ist Kaliumsulfogajakolat. — *Mercuran* ist eine 25% Hg enthaltende Salbe aus Gänsefett. — *Styptogan* ist eine Paste aus KMnO<sub>4</sub> u. Vaseline. — *Vesipyryn* ist nach HOFMANN u. LÜDERS ein Acetylsalol von der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCOCH<sub>3</sub>, fast geschmack- u. geruchlose Kristalle, F. 97°, unl. in W., l. in A. u. den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Chininphytin* wird durch Sättigen der freien Phytinsäure des D.R.P. Nr. 160470 mit Chinin und Eindampfen der Lsg. im Vakuum gewonnen u. bildet ein gelbliches, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver von der Zus. (OH)<sub>2</sub>OP·O·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·O·PO(OH)<sub>2</sub>·C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — *Jodipinum solidum* wird durch Emulgieren des ursprünglich öligen Präparates mit Roborat dargestellt und bildet eine aus gelblichen Schuppen bestehende, geschmack- und geruchlose M., die 10% Jod enthält. — *Pittylon* ist ein durch Kondensation von Nadelholzteer mit Formaldehyd dargestelltes Präparat, braungelbes Pulver von schwachem, nicht teerartigem Geruch, l. in A., Aceton, Kollodium und Terpinol. — *Benzosalin* ist der Methylester der Benzoylsalicylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOCH<sub>3</sub>, F. 82°, unl. in W., ll. in A. und Ä.; wirkt wie die Acetylsalicylsäure als Antirheumatikum und Antineuralgikum. — *Codrenin* ist eine Lsg. von 0,02 g Cocain- u. 0,00006 g Adrenalinchlorhydrat pro ccm Fl. — *Sulfopyryn* ist das Antipyrinsalz der p-Sulfanilsäure u. als solches ein Ersatzmittel des Migränins. (Pharm. Zeitung 51. 54. 17/1. 98. 31/1. 122. 7/2. 146. 14/2. 169—70. 21/2.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer u. J. v. Mering, *Über eine neue Klasse von jodhaltigen Mitteln*. Die gewöhnlichen Jodide, Jodkalium, Jodnatrium und Jodstrontium rufen bekanntlich oft unangenehme Erscheinungen hervor, welche unter dem Namen Jodismus zusammengefaßt werden. Vff. schlagen an ihrer Stelle die im W. unl. Salze der hochmolekularen *Monojodfettsäuren*, u. zwar speziell das *Calciumsalz* der *Monojodbehensäure*, (C<sub>23</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>J)Ca, vor. Es bildet ein farbloses, völlig geruch- u. geschmackloses Pulver und enthält 26% Jod und 4,1% Calcium. Es ist in W. unl., sehr haltbar. Zum praktischen Gebrauch wird der Name *Sajodin* vorgeschlagen. Die Erfahrung lehrt, daß es gut ertragen wird. (Medizinische Klinik 1906. Nr. 7.)

ABDERHALDEN.

N. Schoorl u. L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung einiger pharmazeutischer Präparate unter dem Einfluß von Licht und Luft*. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 387—421. 10/11. [Juli] 1905. Pharm.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam. — C. 1905. II. 1623 u. 1718; 1906. I. 441. 442. 650. 696.) LEIMBACH.

Émile Dufau, *Über die Augensalben mit Quecksilberoxyd*. Vf. führt die Reiz-

wrkg. der officinellen, ausschliesslich mit Vaseline hergestellten Quecksilberoxyd-Augensalbe auf die Umsetzung des  $HgO$  mit dem  $NaCl$  der Tränen in  $HgCl_2$  und  $NaOH$  zurück, welch letzteres durch die Vaseline nicht neutralisiert werden kann. Um dieses zu erreichen, schlägt Vf. vor, die Salbe aus 1 g orangefarbenem  $HgO$  (J. Pharm. Chim. [6] 16. 439; C. 1902. II. 1519), 9 g Vaseline und 10 g Wollfett zu bereiten. Das Wollfett wirkt auf das  $HgO$  nicht reduzierend. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 100—3. 1/2. [10/1.\*])

DÜSTERBEHN.

David Hooper, *Storaxproben*. Vf. macht nachdrücklich auf die Verfälschung von Storax aus Bombay und Kalkutta aufmerksam und fordert von den Pharmakopöen für orientalischen Storax die Festsetzung eines Mindestgehaltes von 20% Zimtsäure. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 107. 3/2.)

LEIMBACH.

## Agrikulturchemie.

F. Löhnis, *Untersuchungen über den Verlauf der Stickstoffumsetzungen in der Ackererde*. Vf. suchte die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Beschaffenheit und Bearbeitung des Bodens, die Witterung, die Düngung und der Pflanzenbestand des Feldes V. und Wirksamkeit der N-Bakterien in der Ackererde beeinflussen. Er nahm daher Impfungen zweckentsprechend zusammengesetzter Lsgg. mit 10% Erde vor, um damit den Einfluss obiger Faktoren zu ermitteln. Die Unters. erstreckte sich auf die B. von  $NH_3$  aus Knochenmehl, Kalkstickstoff und Harnstoff, die B. von Salpeter, Zers. des letzteren und N-Assimilation. Auf dem Felde wurde ferner durch entsprechende Verss. die Einw. der verschiedenen Bodenbearbeitung und N-Düngung auf das Ernteergebnis festgestellt. Die an den verschiedenen Umsetzungen vorwiegend beteiligten Bakterien wurden isoliert und auf ihre Fähigkeiten geprüft.

Man erhält durch Impfungen zweckmäfsig gewählter Lsgg. mit Erde wertvolle Anhaltspunkte bezüglich der durch Mikroben in der Ackererde veranlafsten Umsetzungen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 361—65. 430—35. 3/11. u. 21/11. 1905. Leipzig. Bakter. Lab. des Landw. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

J. Dumont, *Über die Absorption der Alkalicarbonate durch die Mineralbestandteile des Bodens*. Um diese Absorption aufzuklären, hat Vf. Sand, Ton, Kaolin, Kieselsäure, Tonerde und Ferrihydrat auf eine bestimmte Menge einer n.  $K_2CO_3$ -Lsg. einwirken lassen und in verschiedenen Zwischenräumen die entwickelte  $CO_2$  gemessen. Die Resultate waren folgende. Sand wirkt gar nicht, Kaolin nur wenig auf die Alkalicarbonate ein. Kieselsäure zers. selbst in getrocknetem Zustande die Carbonate in der Kälte, jedoch weniger energisch als das Tonerde- u. Ferrihydrat. Die eigenartige Wrkg. der Tonerde gleicht völlig derjenigen des Tons. — Es folgt hieraus, dafs die Absorption der Alkalicarbonate durch die Mineralbestandteile des Bodens in der Hauptsache eine rein chemische Erscheinung ist, und dafs der Ton der Ackererde eine nur sehr entfernte Ähnlichkeit mit dem Kaolin besitzt. Nach dem Vermengen mit dem Ackerboden dürfte das Kaolin ohne Zweifel tiefgehende physikalische Veränderungen erleiden, die ihn dem Ton des Bodens ähnlich machen. — Schliesslich wirft Vf. die Frage auf, weshalb wohl der Ton auf die Carbonate eine stärkere Wrkg. äufsere als eine gleichgrosse Menge seiner Bestandteile, einzeln oder zusammengenommen. Es ist nach seiner Ansicht verfrüht, für diese Tatsache eine Erklärung geben zu wollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 345—47. [5/2.\*])

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, *Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung von J. Dumont*. Zu

der von DUMONT am Schluss seiner Abhandlung aufgeworfenen Frage bezüglich der absorbierenden Eigenschaften des Tons bemerkt Vf., daß diese Eigenschaften in der chemischen Konstitution des Tons vollkommen ihre Erklärung fänden und eine notwendige Folge derselben seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 347. [5/2.\*].) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

V. Goldschmidt, *Glühverlust als mineralogisches Kennzeichen*. Die Mitteilung ist das Programm zu Arbeiten, die über Genauigkeit und Anwendbarkeit des Glühverlustes zur mineralogischen Diagnose Aufschluß geben sollen. Bei frischem Material und gegebenen Bedingungen des Glühens muß der Glühverlust für jedes Mineral eine bestimmte Zahl sein. Die Prozedur des Glühens wird sich nach den vorhandenen Hilfsmitteln und der zur Verfügung stehenden Mineralmenge richten. Man kann über der Spirituslampe, im Gasgebläse, elektrischen Ofen, aber auch in der Muffel oder im Windofen glühen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 16—19. 3/2. Heidelberg.) HAZARD.

V. Goldschmidt und P. Hermann, *Glühverlust der Zeolithe als deren mineralogisches Kennzeichen*. 30—100 mg wurden, auf einer auf 0,1 mg empfindlichen Wage abgewogen, im Platinlöffel über der Spirituslampe geglüht u. alle 10 Minuten bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz gewogen, letztere war meist schon bei der 2. Wägung erreicht. Das Material wurde in Stücken angewendet. Der Wassergehalt wird durch den Glühverlust angegeben, welcher also zugleich ein Teil der quantitativen Analyse ist. In der folgenden Aufzählung ist dem Glühverlust nach Prozenten in Klammern der H<sub>2</sub>O-Gehalt nach HINTZES Handbuch beige stellt. Analcim, Fassatal 8,3 (8,2); Apophyllit von Andreasberg 16, Guanajuato 17, Lake Superior 16 (16,1); Brewsterit von Strontian 14 (13,6); Chabasit von Fuchsberg b. Striegau 22, Annerod 21 u. 19, Oberstein 21 (21,3); Desmin von Belanitos Mine 18, Island 19, Striegau 18 (17,2); Edingtonit von Bohlet 12 (11); Epistilbit von Island 15,5 (14,8); Faujasit von Groß-Buseck 27,5 (28,1); Gismondin von Burkards (Vogelsberg) 21 (20,6); Gmelinit von Two Islands 21 (21,1); Harmotom von Kongsberg 16, Oberstein 14,5 und 16, Andreasberg 13 (13,9); Heulandit vom Berufjord 16 (14,8); Laumontit von Baveno 14, Fassa 13 (15,3); Mesolith von Hauenstein 13 (12,4); Natrolith von Salesl 9,8 u. 9,6, Stempel 9,8, Fassatal 9, Hohentwiel 9,6, Montecchio (Vicenza) 10 (9,5); Phillipsit von Nidda 17, Kaiserstuhl 17, Bürgenheim 17, Stempel 17 (16,5); Skolecit von Island 13 (13,8); Thomsonit vom Puffer Loch 13, von Kaaden 12 (13,8). — Datolith, Pektolith und Prehnit, deren Stellung zu den Zeolithen nicht sicher ist, geben nicht das ganze W. über der Spirituslampe her. Datolith von Arendal 3, Bologna 1, Bergenhill 5 (5,6); Pektolith von Patterson 1,0 (2,7); Prehnit vom Fassatal 1,4—1,6, Dauphiné 2 (4,4). (N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 20—26. 3/2. Heidelberg.) HAZARD.

W. F. Hillebrand, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Quecksilbermineral aus Terlingua, Texas*. Das Mineral enthält Hg, N, Cl, SO<sub>4</sub>, wahrscheinlich O und möglicherweise auch H, und scheint einer in der Natur noch nicht beobachteten Körperklasse, den Quecksilber-Ammoniums Salzen, anzugehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 122. Jan. 1906. [14/12. 1905.] U. S. Geological Survey. Washington, D. C.) ALEXANDER.

E. T. Allen und W. P. White, *Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Calciummetasilikate*. Vf. stellten sich die Aufgabe, Wollastonit darzustellen und

seine Beziehungen zu der künstlichen Form zu studieren. Reinstes Quarz und reinstes Calciumcarbonat entsprechend der Formel  $\text{CaSiO}_3$  wurde geschmolzen (bei mehr als  $1500^\circ$ ) und durch Einschütten in k. W. zu einem glänzenden, farblosen Glas abgekühlt. Aus diesem wurde dann durch Erhitzen auf  $800\text{--}1000^\circ$  echter Wollastonit erhalten. Das reinste Präparat hatte  $D^{25}$  2,915, das Glas D. 2,901 bis 2,905. Sowohl der monokline natürliche, wie der künstliche Wollastonit gehen bei  $1180^\circ$  in den hexagonalen Pseudowollastonit über. Aus letzterem liefs sich durch längeres Erhitzen auf  $800\text{--}900^\circ$  mit künstlich dargestelltem Calciumvanadat (1 g auf bis 5 g Pseudowollastonit) wieder Wollastonit herstellen. Der Pseudowollastonit schm. bei  $1512^\circ$  und hat  $D^{25}$  2,912. Wollastonit und Pseudowollastonit sind nach alledem enantiotrope Formen des Calciummetasilikats. Die genaue optische Unters. der natürlichen und künstlichen Prodd. wurde von F. E. WRIGHT vorgenommen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 89—108. Febr. Geophysical Laboratory. U. S. Geological Survey.) ETZOLD.

M. Sidorenko, *Magnetkies aus Gruschewkaanthracit und die Produkte seiner Metamorphose (gediegenes Eisen und Limonit)*. Im Anthracit von Gruschewka im Dongebiet findet sich sehr selten Magnetkies von lamellenartiger Struktur. Zwischen den Lamellen findet sich unregelmäßig verteilt gediegenes Eisen als Pünktchen, Drähtchen und Schüppchen. Dasselbe ist durch Reduktion aus dem Magnetkies entstanden. (Schriften neuruss. Naturf.-Ges. 25. 71—81. Odessa; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 13—14. 3/2. Ref. DOSS.) HAZARD.

S. Popow, *Über zwei neue phosphorhaltige Mineralien von den Ufern der Strafe von Kertsch*. Die Mineralien stammen aus Limonitzerzschichten. 1. *Paravivianit*,  $(\text{Fe, Mn, Mg})_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Durchsichtige, etwas blaue Nadeln, D. 2,66—2,67, Härte reichlich 2. Pulver und Strich blau. Kein Eisenoxyd. Vom Vivianit durch die Mg- u. Mn-Beimischung verschieden. — 2. *Kertschenit*,  $(\text{Fe, Mn, Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrün, fast schwarz, radialfaserige Aggregate, D. 2,65, Härte 3,5. Strich und Pulver grün.

	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
1.	27,01	—	39,12	2,01	1,92	0,48	29,41	100,00
2.	28,20	32,93	9,49	1,92	1,55	0,47	24,98	99,54.

(Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 112—13. 15/2. Min. Inst. Moskau.) HAZARD.

Luigi Colomba, *Kristallisierter Rhodonit von S. Marcel (Valle d'Aosta)*. Auf der Manganerzlagertätte wurde der ziemlich verbreitete Rhodonit jetzt auch in kleinen Kristallen gefunden, zum Teil mit Braunit, zum Teil mit Albit, sowie mit Granat, derbem Quarz und Ti-haltigem Eisenglanz. Die Farbe ist hellrosenrot, orangefarben oder bei der Verwitterung braun. Vf. fand in den Kristallen die Zus. 1., EBELMEN am dichten Rhodonit 2., demnach ist die Formel  $7\text{MnSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ .

	$\text{SiO}_2$	MnO	CaO	Summe
1.	46,71	47,73	5,41	99,85
2.	46,37	47,38	5,48	99,23.

(Atti R. Accad. d. Sc. di Torino 39. 4 SS. [17/4.\* 1904]; N. Jahrb. f. Mineral. I. 1906. 24—25. 3/2. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Hussak, *Mineralogische Notizen aus Brasilien. 2. Über Nephrit von Baytinga, Bahia, Brasilien*. An dem Fundort in der Nähe von Amargosos im Granit-



gebiet von Südbahia wurde sowohl roher wie bearbeiteter Nephrit beobachtet. Der Rohnephrit war teils hellgrün, grobkörnig, mit vielen ockerroten Flecken bedeckt, teils dunkler grün verworrenfaserig ohne rote Ockerflecken, ganz dem Material von Neuseeland und Jordansmühl gleichend. Beide Varietäten gehen ineinander über. Die körnige Varietät hat die Zus. 1., die faserige 2. (durch Verwitterung weiß gefärbt).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	54,76	4,08	—	1,80	14,31	21,26	0,40	3,72	100,33
2.	57,51	3,11	Sp.	—	14,65	21,80	—	3,39	100,46.

(Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums Wien 19. 85—95; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 25—26. 3/2. Ref. BAUER.)

HAZARD.

E. Hussak, *Mineralogische Notizen aus Brasilien*. 3. Über Hamlinite aus diamantführenden Sanden von der Serra de Congonhas bei Diamantina, Minas, Brasilien. Der Sand (Cascalho) enthält außer eckigen Quarzkörnern überwiegend nur Titanmineralien (nicht gerollten Rutil, Titanoxydfavas, Senait, Anatas, Titan-eisen etc.), außerdem aber hellrosae, hellgelben oder farblosen Hamlinite in eckigen Kristallbruchstücken, wie er bis jetzt nie dort in Diamantseifen gefunden worden ist. Er bildet Rhomboeder oder dünne Tafeln, besitzt basale Spaltbarkeit, ist optisch positiv, einachsige, ohne Anomalien, hat D. 3,254—3,281 und wird von SS. nicht angegriffen. Er ist reines Hydrophosphat ohne Ba und F. (Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums Wien 19. 85—95; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 27 bis 28. 3/2. Ref. BAUER.)

HAZARD.

Max Bauer, *Weitere Mitteilungen über den Jadeit von Ober-Birma*. Vf. beschreibt namentlich Stufen aus dem Jadeitbruch von Tammaw und macht wahrscheinlich, daß auch der Jadeit von Ta-li-fu birmanischen Ursprungs ist, indem letztere Stadt bloß den Handelsplatz des Minerals darstellt. Beobachtet wurden Druckwrkkg., Einschlüsse von Orthoklas im Jadeit und solche von Jadeitkörnchen oder -stäubchen im Feldspat. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 97—112. 15/2. Marburg.)

HAZARD.

G. Spezia, *Dynamometamorphismus und Mineralbildung*. Seine Experimente über Mineralbildung bei hohem Druck zusammenfassend, macht Vf. begründete Einwände gegen die GRUBENMANN-BECKESchen Anschauungen von der Metamorphose des Grundgebirges. Kalk und Quarz sollten infolge hohen Druckes durch Volumenverminderung Wollastonit geben, Vf. erhielt aber solchen weder bei seinen Vers., noch sah er ihn in Alpentunneln. Ebenso wenig könne aus Albit u. Nephelin Glaukophan resultieren, denn wo solle das Fe und Mg herkommen, das zum Bestande der Glaukophane gehört. Ferner sei zu bedenken, daß die mit der Tiefe zunehmende Wärme einen Teil des Druckes aufhöbe, daß die Elastizität in Frage komme, die gleichfalls dem Druck entgegenwirke. Lokal könne wohl ein Zerdrücken eintreten, auch könne durch einseitigen Druck Lsg. an der einen, Neubildung an der anderen Stelle vorkommen, und das erkläre einen Teil der sogen. dynamometamorphischen Vorgänge, u. zwar besser als die Volumenverminderungstheorie BECKES oder die bruchlose Faltung von HEIM, das eigentliche Agens aber bleibe immer die Wärme. Man solle daher statt von Dynamo- von Thermo-metamorphose sprechen. (Atti Accad. d. Sc. 40. 18 SS. [7/5.\* 1905]. Torino; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 47—48. 3/2. Ref. DEECKE.)

HAZARD.

F. F. Tuckett, *Merkwürdige Beispiele atmosphärischer Erosion an Gesteinen in*

*Korsika.* In Höhen von 5—6000 Fuß beobachtete Vf. an Gesteinsklippen u. losen Blöcken, daß die Verwitterung im Inneren der Gesteinsmasse vor sich ging, und letztere infolgedessen vollständig ausgehöhlt wurde. (Geol. Mag. New Ser. Dec. [5] 1. 12—13; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 45. 3/2. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Arthur Dieseldorff, *Neue Manganerzvorkommen in British Nord-Borneo.* Seit Jahresfrist hat man begonnen, in der Gegend von Taritipan an der Marudubai fast unerschöpfliche Manganerzlagerstätten bergmännisch zu bearbeiten, und hofft, pro Jahr 50 000 t fördern zu können. Das Haupterz ist Psilomelan, der auch in der Regenzeit höchstens 6% W. aufnimmt. Die Manganerze sind frei von Cu, As, Ni, Baryt und haben im Durchschnitt weniger als 0,05 P u. S. Im Mittel enthält das Fördergut 14,6 SiO<sub>2</sub> und 50,4 Mn. Aufmerksam gemacht wird noch auf die reinen Limonite von Mankapad (82,03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und die für Zuschlagszwecke vielleicht in Frage kommenden *Korallenkalke*, welche bestehen aus 0,24 SiO<sub>2</sub>, 0,30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 95,14 CaCO<sub>3</sub>, 1,23 MgCO<sub>3</sub>, Sp. bis 0,39 SO<sub>3</sub>, Sp. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,50 organ. Substanz. (Z. f. prakt. Geologie 14. 10—11. 13/1. Hamburg.) ETZOLD.

T. P. Mennell, *Durchschnittliche Zusammensetzung vulkanischer Gesteine.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß man bei Durchschnittsberechnungen vor allem die absolute M. der verschiedenen Eruptivgesteine berücksichtigen muß, nicht einfach das Mittel der Analysenzahlen nehmen darf. Von allen Eruptivgesteinen machen die Granite die größte Menge aus, z. B. würde das Dartmoorgranitmassiv schon die Gesamtheit aller übrigen britischen Eruptivgesteine an M. überwiegen. Auch in Südafrika nehmen Granite große Areale ein, Vf. berechnet als Durchschnittszahl für den SiO<sub>2</sub>-Gehalt aller Eruptivgesteine Rhodesiens 69,88 u. hält diese Zahl auch auf das übrige Afrika für anwendbar. Diese Zahl ergibt, daß beim Einschmelzen sämtlicher Eruptivgesteine in die Granitmassen diese letzteren kaum eine chemische Veränderung erleiden würden. Hieraus kann man schließen, daß das Magma, aus dem auch selbst die basischsten Gesteine durch irgend einen Differentiationsprozess sich bilden, im wesentlichen seiner Zus. nach granitisch ist. (Geol. Mag. New Ser. [5] 1. 263—64. London; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 46—47. 3/2. Ref. BUSZ.)

HAZARD.

Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöls.* Im Anschluß an die Arbeit von MONKE und BEYSLAG (S. 497) weist Vf. darauf hin, daß wiederholt so enorme Mengen von Tierleichen (z. B. von Heuschrecken, Schildkröten, Fischen) zusammengehäuft beobachtet worden sind, daß mit deren Verwesung das Vorhandensein der mächtigsten Petroleumgebiete erklärt werden könnte. Ging die Verwesung ohne Luftabschluss vor sich, so entweichen deren Endprodd., Kohlensäure u. Ammoniak. Dies mag bei den meist bitumenarmen oder -freien Algen-, Echinodermen-, Foraminiferen- und Muschelschichten der Fall gewesen sein, während Salz u. Ton die Entstehung von Bitumen ermöglichten. Zu der gleichen Vorstellung gelangte auch BERTELS in einem auf dem Petroleumkongress in Lüttich voriges Jahr gehaltenen Vortrage, der speziell an das Erdölvorkommen in der kaukasischen Provinz Kuban anknüpfte. (Z. f. prakt. Geologie 14. 54—56. 4/2. Marburg.) ETZOLD.

Th. Schloesing, *Beitrag zur chemischen Untersuchung des Meerwassers.* Die Analyse I. einer Probe Meerwasser aus dem Mittelländischen Meere, welche am 12. Juli 1904 an der Küste von Tunis genommen worden war, stimmt mit einer solchen von URIGLIO (Ann. Chim. Phys. [3] 27) bis auf den K<sub>2</sub>O- und Bromgehalt gut überein; Vf. fand mehr K<sub>2</sub>O und weniger Brom als URIGLIO. Um die K<sub>2</sub>O- und Brombest. zu kontrollieren, analysierte Vf. eine zweite Probe W. aus dem Mittelländischen Meere, entnommen zwischen Biserta und Marseille im Dezember

1905 (II.), und zum Vergleich eine Probe W. aus dem Atlantischen Ozean, entnommen am 15. Januar 1906 in der Nähe von Dieppe (III.). Die Resultate waren pro Liter:

	I.	II.	III.
D <sup>20</sup> . . . . .	1,0287	1,0286	1,0239
Alkalinität, als CaCO <sub>3</sub> . . . . .	0,126	0,127	0,099
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2,516	2,551	2,120
Cl . . . . .	21,676	21,376	17,830
Br . . . . .	0,072	0,072	0,060
CaO (excl. Carbonat) . . . . .	0,6174	0,599	0,519
MgO . . . . .	2,365	2,361	1,993
Na <sub>2</sub> O . . . . .	15,984	16,017	13,410
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,510	0,510	0,413
Gesamtsalzgehalt pro Liter . . . . .	38,974	38,789	32,420

Die Hauptbestandteile und der Gesamtsalzgehalt des W. des Mittelländischen Meeres und des Atlantischen Ozeans stehen zueinander im Verhältnis von 1 : 0,831 bis 0,837. — Vf. zieht aus seinen Analysenresultaten folgende Schlüsse. Die Analyse I. wird in bezug auf die K<sub>2</sub>O-Best. durch die beiden anderen bestätigt. Die Zus. des W. des Mittelländischen Meeres zwischen Frankreich und Afrika ist eine gleichmäßige. Das W. des Mittelländischen Meeres unterscheidet sich von dem des Atlantischen Ozeans nur durch seinen Gesamtsalzgehalt; die Mineralbestandteile der beiden Meere sind nahezu die gleichen. Es dürften daher sämtliche Ozeane annähernd das gleiche Salzgemisch enthalten. Die Konstitution des Meerwassers wird wie diejenige der Atmosphäre so gut wie konstant sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 320—24. [5/2.\*.]

DÜSTERBEHN.

Rudolf Delkeskamp, *Vadose und juvenile Kohlensäure*. Vados nennt Vf. die Kohlensäure, welche nahe der Erdoberfläche statthabenden Vorgängen ihre Entstehung verdankt, während die juvenile oder vulkanische Kohlensäure einen Bestandteil des Magmas bildet, beim langsamen Erstarren desselben ausgeschieden wird, also entweder als Einschluss im fest gewordenen Gestein auftritt, oder als Exhalation den letzten Akt vulkanischer Tätigkeit darstellt. Die vadose Kohlensäure kann dem Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft entstammen oder organischen Ursprung haben, nämlich Braunkohlen-, Torf- oder Moorlagern entströmen oder endlich durch verschiedene chemische Prozesse aus Kalkstein etc. frei gemacht werden. Alle diese verschiedenen Bildungsmöglichkeiten werden an der Hand besonders charakteristischer Beispiele kritisch, namentlich auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, behandelt, und zu diesem Zwecke wird die weit verstreute einschlägige Literatur zusammengetragen. (Z. f. prakt. Geologie 14. 33 bis 47. 4/2.)

ETZOLD.

### Analytische Chemie.

A. Frank-Kamenetzky, *Ein neuer Getreideprüfer*. Der App. besteht aus einem engen Glascylinder, dessen oberer Teil zu einem trichterförmigen und der untere Teil zu einem kugelförmigen Gefäß erweitert ist. Die Röhre ist geeicht, u. zwar so, daß jedem Teilstreife ein Hektolitergewicht entspricht, vorausgesetzt, daß die Best. mit 200 g ausgeführt wird. Zur Ausführung der Best. bringt man 200 g des zur Unters. vorliegenden Getreides möglichst auf einmal in den Trichter des Getreideprüfers, indem man letzteren möglichst vertikal hält. Man liest nun an der Skala die entsprechende Zahl ab, die direkt das Hektolitergewicht angibt. Es

empfiehlt sich, bei der Ermittlung des Hektolitergewichts stets drei, mindestens aber zwei Bestst. auszuführen und aus den gefundenen Zahlen das Mittel zu nehmen. Soll die Bestst. mit nicht geputztem, bezw. schlecht geputztem Getreide ausgeführt werden, so muß dasselbe vorher von Verunreinigungen, wie Stroh, Grannen, Steinen etc. möglichst befreit werden. Der App. ist für ein hl-Gewicht zwischen 45—75 kg direkt anwendbar. Die Best. wird bei schweren Getreidearten (z. B. Weizen) mit 250 g, bei leichten Getreidearten (z. B. Hafer) mit 150 g ausgeführt u. die Ablesung entsprechend umgerechnet. Der App. gibt gute Übereinstimmung mit dem reichsamtl. Getreideprüfer, er ist von FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 114—17. 16/2.) Wox.

Richard Kissling, *Versuche mit dem Dettmarschen Ölprüfapparat*. Vf. urteilt über diesen von der Firma Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. W. LAHMEYER & COMP. in Frankfurt a. M. hergestellten App. folgendermaßen. Der DETTMARSCHER Ölprüfapp. kann als Meßinstrument zur Beurteilung der Schmierfähigkeit von Schmierölen weder technischen, noch wissenschaftlichen Ansprüchen genügen. Die bei seiner Verwendung unvermeidlichen oder doch sehr schwer vermeidbaren Versuchsfehler sind so groß, daß die Resultate des App. unverwendbar erscheinen. Auch die von DETTMAR für die Temperaturkorrektur angegebene Formel ist unhaltbar. Mit einer anderen abgeänderten Tourenkorrektur erhielt Vf. günstigere Resultate. In der Technik wird man daher nach wie vor die Prüfung der Schmiermittel an den in Verwendung stehenden Maschinen selbst vornehmen. (Chem.-Ztg. 30. 152—55. 21/2.) ROTH-Breslau.

Otto Mohr, *Die Zuverlässigkeit der Heizwertberechnung aus den Analysen der Brennstoffe*. Vf. bespricht die Fehlerquellen bei der Berechnung des Heizwertes von Brennstoffen nach der Elementaranalyse. Ganz besonders bringt der Schwefel Unsicherheit in die analytischen Daten hinein. Sulfatschwefel bleibt bei der Asche oder entweicht als  $\text{SO}_3$ . Aus  $\text{FeS}_2$  wird  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , daher fällt der Aschenwert um diesen Sauerstoffwert gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen zu hoch aus. Da der Sauerstoffstickstoffwert einfach als Differenz der übrigen Werte von 100 berechnet wird, muß dieser Wert um denselben Betrag zu niedrig ausfallen. In einem Beispiel machten diese beiden Fehler 147 Wärmeeinheiten aus. Bei Ggw. von Carbonaten ist auch die C-Best., bei Ggw. von W., das bei  $106^\circ$  noch nicht entweicht, wie in gipshaltigen Kohlen, die H-Best. unrichtig. Daher ist es nicht ratsam, aus der sog. Verbandsformel den Heizwert zu berechnen. Die sehr leicht und mit geringen Mitteln durchführbare W.- u. Aschenbest. in Kohlen kann wohl Anhaltspunkte zur Beurteilung der Güte des Brennstoffes geben, daraus den Heizwert berechnen zu wollen mit Benutzung der GMELINSCHEN Formel kann zu schweren Täuschungen Anlaß geben. Sowohl bei Lieferungsverträgen als auch bei Heizverss. soll ausschließlich der in der kalorimetrischen Bombe ermittelte Heizwert, vermindert um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers, der korrigierte Heizwert, maßgebend sein. (Wchschr. f. Brauerei 23. 76—78; Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 75—76. 17/2. Berlin. Feuertechn. Abt. d. Inst. d. Gärungsgew.) Wox.

W. W. Skinner, *Eine Methode zur Bestimmung von Schwarzalkali in Berieselungswässern und Bodenextrakten*. Unter der Bezeichnung „Schwarzalkali“ werden gewisse Salze verstanden, die einen korrodierenden Einfluß auf Pflanzen ausüben u. auch die Fähigkeit besitzen, den Humusgehalt des Bodens mit dunkelbrauner oder schwarzer Färbung zu lösen, speziell das Carbonat oder Dicarbonat des Natriums. Die einen ähnlichen Einfluß ausübenden Carbonate des K u. Li sind selten in genügenden Mengen vorhanden, um in Betracht kommen zu können.

Die Alkalisalze sind meist, wenigstens teilweise, als Dicarbonat zugegen. Da jedoch das in einer Lsg. enthaltene Dicarbonat nach dem Verdunsten der Lsg. schnell in Carbonat übergeht, ist schliesslich der Einfluss auf die Pflanzen der gleiche, ob die in der ursprünglichen Lsg. enthaltenen Na-Salze als Carbonat oder als Dicarbonat zugegen waren.

Zur Best. des Schwarzalkalis empfiehlt Vf. die folgende Methode: 200 ccm des zu prüfenden W. oder der Bodenlsg. werden in einer Platin- oder Silberschale je nach der Menge der vorhandenen l. Ca- und Mg-Salze (meist genügt die geringere Menge) mit 50—150 ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (1 ccm = 0,00106  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) versetzt u. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit  $\text{CO}_2$ -freiem W. in eine 100 ccm-Flasche übertragen, zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und die Lsg. stehen gelassen, bis sie vollkommen klar geworden ist (gewöhnlich 12—15 Stdn. lang). 50 ccm der klaren Lsg. (= der Hälfte der angewandten Menge W. u. des zugefügten Alkalis) werden, ohne dass der Satz aufgerührt wird, in eine vollkommen weisse, von jeder rötlichen Färbung freie Glasstopfenflasche von ca. 250 ccm Fassungsvermögen gebracht, 5 ccm Chlf. und 1 ccm Erythrosinlsg. (0,25 g : 1000) zugefügt und mit  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Entfärbung titriert. Nach jedem Zusatz von S. wird stark geschüttelt. Die durch das Chlf. bewirkte milchige Trübung veranlasst, dass der Endpunkt scharf abgelesen werden kann. —  $\text{CO}_2$ -freies W. wird dadurch erhalten, dass destilliertes W. unter lebhaftem Sieden auf  $\frac{1}{3}$  seines ursprünglichen Volumens eingedampft wird. Es darf keine gewöhnliche Waschflasche benutzt werden, da der Atem des Analytikers die Resultate fehlerhaft machen kann.

Ist weniger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erforderlich, als der Hälfte des zugefügten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entspricht, so ist ein Teil des zugefügten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Einw. auf l. Salze von Ca und Mg umgewandelt. Die ursprüngliche Lsg. enthält dann kein Schwarzalkali, sondern einen Überschuss an sog. beständiger Härte. Die Härte wird gewöhnlich in Äquivalenten  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$ , bei Berieselungswässern am besten in letzteren, ausgedrückt. Die Differenz zwischen den verbrauchten ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der für die Hälfte des zugefügten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erforderlichen Menge, multipliziert mit 0,00136, ergibt die äquivalente Menge  $\text{CaSO}_4$  für 100 ccm W. — Wird mehr als die der halben zugefügten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht, so enthält die ursprüngliche Lsg. Schwarzalkali, und die Differenz der verbrauchten ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , multipliziert mit 0,00106, ergibt die in 100 ccm W. enthaltene Menge Schwarzalkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 77—80. Jan. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

D. J. Hissink, *Kalkbestimmung im Boden*. Vf. hat die verschiedenen Methoden der CaO-Best. geprüft und hält die Best. nach NEUBAUER (S. 83) für die einfachste, nach der 50 ccm der salzsauren Lsg. (20 g Boden) im Pt-Tiegel zur Trockene gedampft, dann bis zu schwacher Rotglut weiter erhitzt, gepulvert u. wieder erhitzt werden. Nach der Abkühlung gibt man W. zu, wonach keine Spur saure Rk. festzustellen sein darf, dann 2—5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , erwärmt auf dem Wasserbade, bis keine  $\text{NH}_3$ -Entw. mehr zu beobachten ist, spült alles in einen 125 ccm-Kolben, fügt einige Tropfen  $\text{NH}_3$  hinzu, kocht ein paar Minuten, kühlt ab, füllt auf, mischt, filtriert durch ein kleines trockenes Filter und benutzt 100 ccm für die CaO u. MgO-Best. Die Gefahr, dass Verluste entstehen durch B. von Ca- und Mg-Silikaten, wird durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gehoben. Möglich ist, dass in dem Fe-Al-Nd. nach der Acetatmethode einiger Kalk zurückbleibt, doch ist das noch nicht sicher erwiesen. (Chemisch Weekblad 3. 73—78. 10/2. [Jan.] Rijkslandbouwproefstation Goes.) LEIMBACH.

J. F. Liverseege, *Eine Methode zur Bestimmung der Trübe des Wassers*. Zum zahlenmäßigen Vergleich verschieden starker Trübungen des W. beobachtet Vf.

durch eine 2 Fuß dicke Wasserschicht Buchstaben von verschiedener Größe in einer Ordnung wie sie die Augenärzte benutzen. Die Trübung ist 0, wenn Buchstaben für 2,5 Fuß n. Sehvermögen durch das W. hindurch zu lesen sind, u. wird weiterhin so bezeichnet, daß man von der Zahl, die angibt, auf wieviel Fuß Abstand die Buchstaben bei n. Sehvermögen sichtbar sind, 2,5 Fuß abzieht. Beobachtet man durch eine weniger dicke Schicht, so ändern sich die Zahlen nicht im gleichen Verhältnis mit der Dicke der Schicht. Bei Beobachtung durch 1 Fuß lange Röhren erniedrigen sich die Zahlen für die Trübung nur um etwa den 10. Teil, so daß man also die Dicke der Schicht jeweils angeben muß. Für bakteriologische Unters. scheint die Methode nicht genau genug. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 45. 31/1. 1906. [14/12.\* 1905.] Birmingham.)

LEIMBACH.

G. Lunge, *Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen*. Vf. hat gemeinsam mit LWOFF (Z. f. angew. Ch. 1894. 348; C. 94. II. 254) eine kolorimetrische Methode zur Best. geringer Mengen  $N_2O_3$  in Schwefelsäure angegeben, die auch Anwendung in der Wasseranalyse gefunden hat. Vf. ist durch HAASTRUP darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei genauer Innehaltung der Vorschrift, wie sie sich in HAGERS Handbuch der pharmazeut. Praxis 1905. 334 und in dem AHRENSschen pharmazeut. Kalender für 1905. 245 findet, die Methode öfters versagt, wenn man nicht dem zu prüfenden W. etwas Schwefelsäure zusetzt. Das hat seinen Grund darin, daß die für Prüfung der  $H_2SO_4$  gegebene Vorschrift direkt auf die Unters. des W. übertragen worden ist. Bei ersterer, wie auch bei der Verwendung der behufs der Haltbarkeit ebenfalls mit  $H_2SO_4$  hergestellten Normal-lsg. wird vorgeschrieben, eine größere Menge (5 g) Natriumacetat zuzusetzen. Dies geschieht, um die freie  $H_2SO_4$  zu entfernen, deren großer Überschuss die Rk. verhindert. Wenn man aber W. prüfen will, so muß man das „Reagens“ diesem direkt zusetzen, ohne Zusatz von Natriumacetat. Natürlich muß auch bei der Wasseranalyse die stark schwefelsaure Normallsg. diesen Zusatz von Natriumacetat erhalten, nicht aber das zu prüfende W. selbst. Das einfachste ist natürlich, die bei HAGER u. s. w. gegebene Anweisung zur Prüfung des W. dadurch zu berichtigen, daß man die Worte: „fügt 5 g kristall. reines Natriumacetat“, da wegläßt, wo von dem zu prüfenden W. (40 ccm auf 1 ccm des Reagens) die Rede ist. Dann braucht man nicht nur keine  $H_2SO_4$  hinzuzusetzen, sondern soll dies gar nicht tun. (Z. f. angew. Ch. 19. 283. 16/2. [18/1.])

WOY.

Christian, *Zum Nachweis fäkaler Verunreinigungen von Trinkwasser*. Die Unters. eines verdächtigen W. auf die Ggw. von „Bakterium coli“ kann mitunter wertvolle Anhaltspunkte für seine Beurteilung liefern. Vf. führt dies des näheren aus und bespricht die dafür empfohlenen Methoden, unter denen die von EIJKMAN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde 37. I. Abt. 742; C. 1905. I. 466) beschriebene einen Fortschritt auf diesem Gebiete bedeutet. Da man aber kein absolutes Kriterium für den „echten“ Colibacillus besitzt, so bleibt nichts übrig, als die praktische Leistungsfähigkeit des Verf. an einer möglichst großen Anzahl von WW. zu erproben, deren Verhältnisse bekannt sind. Von den Berliner WW., die Vf. untersuchte, zeigten die verunreinigten stets positiven Ausfall. Kanalwasser gab noch bei 0,000001 ccm die EIJKMANSche Erscheinung, Drainwasser der Rieselfelder bei 0,0001 ccm, Spreewasser bei 0,001 ccm, dagegen gaben gute Brunnenwässer und das Berliner Leitungswasser selbst bei Verwendung von 100 ccm und darüber keine Gärungserscheinungen in der EIJKMANSchen Nährlsg. 10—20 ccm W. werden für praktische Zwecke genügen. Bei positivem Ausfall entsteht diffuse Trübung und meist reichliche Gasbildung.

Eine Prüfung verschiedener Colistämme ergab ferner, daß sie alle auf dem

EIJKMANSchen Nährboden bei 46° Gärung lieferten, dagegen taten dies nicht die vom Frosch und von Fischen stammenden Darmbakterien. Anwendung von Milchsucker an Stelle der Glucose bietet keine Vorteile. (Arch. f. Hyg. 54. 386—95. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)  
PROSKAUER.

Emil Petersen, *Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse*. Vf. glaubt, daß in der Laboratoriumspraxis nur noch ausnahmsweise die Normal-lsgg. wirklich genau eingestellt werden, man sich vielmehr damit begnügt, die Titerfl. von der ungefähr passenden Stärke herzustellen, um nachher diese genau zu bestimmen. Er macht den Vorschlag, die Benutzung der genauen Normal-lsgg. sowohl beim Unterricht als in der Praxis des Chemikers, bei der Titrierung u. bei der Berechnung der Resultate ganz aufzugeben und dafür folgende Arbeitsweise einzuführen: Als das titrimetrische Äquivalentvolumen einer Lsg. kann die Anzahl ccm bezeichnet werden, in welcher das titrimetrische Äquivalentgewicht des gel. Stoffes in g enthalten ist. Das Äquivalentgewicht einer (festen oder fl.) Mischung in Bezug auf einen bestimmten Bestandteil derselben kann in analoger Weise die Gewichtsmenge in g bedeuten, die ein titrimetrisches Grammäquivalent des betreffenden Bestandteiles enthält. Das titrimetrische Äquivalentvolumen (bezw. Äquivalentgewicht) kann in allen Fällen als Bezeichnung der Stärke oder des Gehaltes benutzt werden. In den sehr seltenen Fällen, in welchen eine Substanz mit einem anderen mafsanalytischen Äquivalentgewicht fungiert als mit dem gewöhnlichen, muß selbstverständlich dieses ausdrücklich angegeben und betont werden. Die Berechnung der Analysenresultate gestaltet sich mit den vorgeschlagenen Bezeichnungen sehr einfach und gleichartig. Will man z. B. das Äquivalentvolumen einer Lsg. durch Abwägung einer reinen Titersubstanz bestimmen, und bedeutet:  $a$  die Anzahl g der Titersubstanz;  $v$  ihr Äquivalentgewicht;  $b$  die verbrauchte Anzahl ccm der Lsg.;  $x$  das gesuchte Äquivalentvolumen derselben, so ist  $x = \frac{b}{a} v$ .

Wird zur Bestimmung des unbekanntem Äquivalentvolumens einer Lösung eine Titerflüssigkeit mit bekanntem Äquivalentvolumen benutzt, und ist:  $a$  die Anzahl ccm der Titerflüssigkeit;  $V$  ihr Äquivalentvolumen;  $b$  die Anzahl ccm der zu prüfenden Lsg.;  $x$  das Äquivalentvolumen derselben, so wird  $x = \frac{b}{a} V$ . Liegt eine (feste oder fl.) Mischung vor, in welcher ein Bestandteil bestimmt werden soll, und bedeutet in der letzten Gleichung  $b$  die abgewogene Anzahl g der Mischung, so ist  $x$  des Äquivalentgewicht der Mischung, d. h. die Gewichtsmenge derselben, welche 1 Grammäquivalent des Bestandteiles enthält. Wenn man schließlich zu der zu prüfenden Lsg. einen Überschuf der Titerfl. gibt, mit der Lsg. einer dritten Substanz, deren Äquivalentvolumen =  $V_1$  ist, zurücktitriert u.  $c$  ccm verbraucht, so ist:  $x = \frac{bV}{a-cV_1}$ . Mittels dieser drei Gleichungen wird man in fast allen Fällen die

Analysenresultate berechnen können. Soll das Ergebnis in % (Anzahl g in 100 ccm der Lösung oder 100 g der Mischung) angesehen werden, so erhält man es aus:  $100 \frac{v}{V}$ , wobei  $v$  das Äquivalentgewicht des gel. Stoffes (bezw. des betreffenden Bestandteiles der Mischung),  $V$  das Äquivalentvolumen der Lsg. (bezw. das Äquivalentgewicht der Mischung) ist. (Z. f. anal. Ch. 45. 14—18. Februar. Kopenhagen. Univ.-Lab.)  
WOY.

H. Pellet, *Lakmus und Phenolphthaleïn zur Bestimmung der Alkalität oder Acidität von Zuckerfabriksprodukten*. Vf. spricht sich für die Verwendung des

*Lakmus* aus, das in Form des neutralen, nach Vf. hergestellten, empfindlichen Lakmuspapiers allen Ansprüchen genügt, während *Phenolphthaleïn* dadurch, daß es durch die Ggw. verschiedener Substanzen, wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , und auch von der Temperatur beeinflusst wird, keine verlässlichen Resultate ergibt. In der Zuckerfabrikation, speziell bei der Verarbeitung von Zuckerrohr, ist es nicht erforderlich, auch auf eine Alkalität der einzelnen Prodd. gegen Phenolphthaleïn zu sehen. Die B. von reduzierenden Zuckern bei der Verarbeitung von Säften, die sauer gegen Phenolphthaleïn, aber alkal. gegen Lakmus reagieren, ist nicht zu befürchten. Nach Vf. sollte das Phenolphthaleïn in der Praxis der Zuckerfabrikation verworfen und wenigstens nicht allein verwendet werden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Suer. et Dist. 23. 620—27. Dezember 1905.)

MACH.

V. Hassreidter, *Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschwefelungsgrades zu beurteilen?* Der Totalschwefelgehalt einer gerösteten Blende gibt kein Kriterium für die Güte der Röstung, da verschiedene Begleiter der Blenden, wie Pb (als Bleiglanz), Ca, Mg u. Ba (als Carbonate oder Sulfate) bei der Röstung ganz oder teilweise in Sulfate übergehen. Man bezeichnet daher als „schädlichen“, bezw. „austreibbaren“ S die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt ( $a$ ) u. dem Sulfatschwefel ( $b$ ). Diese Differenz ( $c$ ) entspricht dem als Zinksulfatschwefel ( $d$ ) u. Sulfidschwefel ( $e$ ) zurückgebliebenen S;  $a - b = c = d + e$ . Die Best. von  $c$  aus  $a - b$  ist schwierig und wenig exakt; man bestimmt besser  $d + e$ , und zwar den Zinksulfatschwefel durch Auslaugen mit w. W., das ZnS nach HASSREIDTER und VAN ZUYLEN (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 11; C. 1905. I. 1433) mit  $\text{SnCl}_2$  und HCl und Auffangen des  $\text{H}_2\text{S}$  in Bromsalzsäure. (Z. f. angew. Ch. 19. 137—38. 26/1. 1906. [30/12. 1905.] TROOZ.)

BLOCH.

L. L. de Koninck, *Bemerkungen über die Reaktion von Eisensalzen mit Schwefelnatrium*. Ferro- wie Ferrisalze geben mit Alkalisulfiden einen schwarzen Nd. von  $\text{FeS}$ , wobei die überstehende Fl. eine Grünfärbung, in sehr verd. Lsgg. allerdings zunächst eine Braunfärbung annimmt. Diese Rk. tritt noch bei 0,25 mg Fe im l, bezw. bei 1:400000 ein und entspricht an Empfindlichkeit der Rk. mit *Ferrocyankalium*. Zu beachten ist, daß 0,01—0,03 mg Fe von  $\text{FeCl}_3$  in reinem W. sich mit Ferrocyankalium nur nach vorherigem Ansäuern mit HCl färbt, weil  $\text{FeCl}_3$  durch W. zers. wird, und bekanntlich basische Eisensalze mit Ferrocyanalkalien nicht reagieren. — Der Übergang der in sehr verd. Lsgg. eintretenden Braunfärbung in Grün ist nicht auf eine Oxydation oder Reduktion, sondern wohl auf eine molekulare Umwandlung des  $\text{FeS}$  zurückzuführen, wie man sie bei den Farbenveränderungen von  $\text{MnS}$  (Rosa in Grün),  $\text{CdS}$  (Gelb in Rot),  $\text{HgS}$  und  $\text{SbS}$  (Rot oder Schwarz) annimmt. Die Grünfärbung kann nicht durch die B. eines Doppelsulfids erklärt werden, weil die wenig beständigen Doppelsalze von  $\text{FeS}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{K}_2\text{S}$  keine derartige Färbung aufweisen. Das beste Verhältnis zum Auftreten und Bestehen der Grünfärbung und Lsg. des  $\text{FeS}$  liegt zwischen 1—0,4 ccm 2-n.  $\text{Na}_2\text{S}$  für 20 ccm Fl., d. h. bei 800—320 Mol. Alkalisulfid für 1 Atom Fe. Bei Ggw. von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht die Grünfärbung unter sonst gleichen Bedingungen langsamer als ohne diese Zusätze, und vergeht auch schneller, was für die Deutung der Erscheinung durch Annahme des kolloidalen Zustandes des  $\text{FeS}$  sprechen würde. Ferner hat Vf. die Beobachtung des öfteren gemacht, daß Spuren von Fe die mit Alkalisulfiden entstehenden hellen Ndd., von z. B.  $\text{ZnSO}_4$  oder *Kaliumalaun*, stark färben. Im ersteren Falle scheint es sich allerdings um eine Verb. von ZnS mit  $\text{FeS}$  (dauernde Braunfärbung) zu handeln, während das sich mit dem  $\text{FeS}$  nicht verbindende Al ohne Einfluß auf die Farbe des Nd. (grün) ist.  $\text{MgCl}_2$ -Lsgg. bewirkten, wie die Al-Lsgg., ebenfalls nur eine Grünfärbung, wobei eine inter-



mediäre Braunfärbung ausblieb.  $CdSO_4$  bedingte eine gelbgrüne Färbung, die verschwand. Eine Verbindung zwischen  $FeS$  u.  $CdS$  findet nicht statt. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 181—89. Juli: [April.] 1905. Lüttich. Analytisch-chem. Univ.-Lab.)  
ROTH-Breslau.

Atherton Seidell, *Bestimmung von Quecksilber und Jod in antiseptischen Seifen*. In der Literatur finden sich mehrfach Hinweise auf die große keimtötende Wirksamkeit des *Quecksilberjodids*, welche die des  $HgCl_2$  mehr als um das Doppelte übersteigt und auch in Seifen unverändert zur Geltung kommt. Dagegen finden sich keine Angaben über brauchbare Methoden zur *Bestimmung von Quecksilberjodid in Seifen*. Nach der folgenden Methode wurden befriedigende Resultate erhalten.

Eine gewogene Menge der Seife wird in einem Erlenmeyerkolben mit 150 ccm 95%ig. A. und 3—5 ccm konz.  $HCl$  versetzt, das Gemisch erwärmt und allmählich kleine Mengen W. zugefügt, bis beim Schütteln eine vollkommen klare Lsg. entsteht. Sind suspendierte Partikel oder Verunreinigungen vorhanden, so wird die Lsg. filtriert und dann ca. 1 Stunde lang ein langsamer Strom von  $H_2S$ -Gas eingeleitet. Das ausgefällte  $HgS$  wird dann durch einen sorgfältig vorbereiteten Goochtiegel filtriert. Die in der Lsg. vorhandene Fettsubstanz scheint die Tendenz des Nd., durch das Filter zu gehen, zu erhöhen, doch kann diese Schwierigkeit dadurch überwunden werden, daß eine möglichst geringe Saugung angewendet wird. Der Nd. wird mehrere Male mit 95%ig. A. gewaschen. Die gefundene Menge  $HgS$ , multipliziert mit 1,955, ergibt die Menge des in der Probe enthaltenen Quecksilberjodids. Filtrat und Waschwässer von  $HgS$  werden in ein Becherglas übertragen und auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte oder  $\frac{1}{2}$  des ursprünglichen Volumens eingedampft. Der verdunstete A. wird durch W. ersetzt und nach dem Abkühlen das ausgeschiedene Fett abfiltriert. Die klare Lsg. wird in einem Schütteltrichter mit 25—50 ccm  $Chlf.$  und einigen Tropfen salpetriger S. versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod schnell mit dem  $Chlf.$  ausgeschüttelt. Nach 2—3 maliger Wiederholung findet sich alles Jod in der  $Chlf.$ -Lsg. Diese wird durch wiederholtes Ausschütteln mit W. gewaschen, und die Waschwässer durch Behandeln mit frischem  $Chlf.$  von aufgenommenem Jod befreit. In der  $Chlf.$ -Lsg. wird schließlich das Jod durch Titration mit n. Natriumthiosulfatlg. bestimmt.

Die Salpetrigsäurelg. wird dargestellt durch Einleiten des aus 10 g Stärke, 10 g  $As_2O_3$  und 150 ccm  $HNO_3$  (D. 1,3) entwickelten Stickoxydgases in 100 ccm konz.  $H_2SO_4$ . Diese Lsg. hält sich gut, und wenige Tropfen genügen, um die in der zu prüfenden Lsg. vorhandene Menge Jod in Freiheit zu setzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 73—77. Januar. U. S. Dep. of Agric. Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

C. Hoitsema, *Zur Bestimmung des Feinsilbers in großen Quantitäten silberner Münzstücke*. Zur Best. des Silbergehaltes in großen Mengen silberner Münzstücke sind in der niederländischen Münze bisher zwei Methoden üblich. Bei der meist üblichen wurde eine Durchschnittsprobe  $\frac{1}{2}$ —1%, bei Scheidemünzen etwa 4%, unter einer Kohlendecke eingeschmolzen und aus der Schmelze einige Schöpfproben (3—6 g) genommen, die auf gebräuchliche Weise analysiert werden. Bei der zweiten Methode wurde jedem Münzstück auf mechanischem Wege an bestimmten Stellen ein Stück entnommen. Diese Teilproben wurden gut gemischt und von ihnen eine größere Menge, etwa 125 g gel., auf ein bestimmtes Vol. gebracht und ein aliquoter Teil hiervon wie eine gewöhnliche Silberprobe weiterverarbeitet. Vf. bespricht die Fehlermöglichkeiten der letzten Methode, welche zur Ausarbeitung einer neuen titrimetrischen Methode von höchster Genauigkeit Veranlassung gegeben haben.

Die Probenahme der Münzen findet nach dem STASSchen Verf. statt, und zwar  
X. 1. 63

werden je 1000 Münzen bei bestimmter Anordnung der Löcher gestanzt. Bei kleineren Münzen wird auch ein Teil des Randes sektorartig mit entnommen, doch so, daß in das Probemetall, welches  $\frac{1}{10}$ -n. Teil des Stückes wiegt, auch  $\frac{1}{10}$ -n. Teil des Randes der Münze einbegriffen ist. Von den sehr gut gemischten Stückchen wird so viel abgewogen, daß diese Menge sehr nahe an 20 g Silber (große Probe) oder als „kleinere Probe“ 5 g Silber enthält. Diese Mengen werden in 3-l-Flaschen gel. Die Flaschen sind über die obere Hälfte schwarz lackiert und befinden sich während der Arbeit in schwarzen, oben offenen Blechbüchsen, wodurch die Wrkg. des Lichts auf das Chlorsilber in genügender Weise ausgeschlossen ist. Für das Schütteln der Flaschen dient eine speziell für 4 Flaschen eingerichtete Maschine, welche von einem Elektromotor getrieben wird. Zur Titration dienen STASSCHE Pipetten von 2000, bezw. 500 ccm Inhalt. Der Endpunkt der Rk. wird mit Büretten, die  $\frac{1}{10}$ -n. Ag- und  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. enthalten, aufgesucht. Nach Durchsprechung der bei der Titration innezuhaltenden Vorsichtsmaßregeln, um höchste Genauigkeit zu erzielen, zeigt Vf. an einigen Analysen, wie weit diese Genauigkeit getrieben werden kann. (Z. f. anal. Ch. 45. 1—14. Febr.) Woy.

L. Moser, *Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben vom Kadmium und Kupfer*. MONTEMARTINI und EGIDI haben gezeigt (Gaz. chim. ital. 30. II. 377; C. 1900. II. 1256), daß von den möglichen neutralen Wismutphosphaten nur das Orthophosphat beständig ist. Wie früher CHANCEL und neuerdings RÜGHEIMER und RUDOLFI (LIEBIGS Ann. 339. 349; C. 1905. II. 4) erwiesen haben, hat dieses Phosphat die Zus.  $\text{BiPO}_4$ . Es ist in verd.  $\text{HNO}_3$ , namentlich bei Zusatz von Ammoniumnitrat, fast völlig unl. und eignet sich vorzüglich als Bestimmungsform des Wismuts. Die Fällung findet in möglichst schwach salpetersaurer, nicht zu konz. Lsg. durch Ammoniumphosphat statt, es wird mit h. W. ausgewaschen, der Nd. geblüht und als  $\text{BiPO}_4$  gewogen.

Da die Phosphate von Cd u. Cu in  $\text{HNO}_3$  ll. sind, kann die Fällung als  $\text{BiPbO}_4$  als Trennungsform des Bi von diesen beiden Metallen dienen. Die Trennung von Cd gelingt dann vollkommen, wenn wenig Cd neben viel Bi vorhanden ist. Überschreitet jedoch der Cd-Gehalt eine gewisse Grenze, dann ist es sehr schwer, ein vollkommen reines Bi-Phosphat zu erhalten, da bei der Fällung immer Cd-Salze mitgerissen werden, und man wegen der Schwerlöslichkeit des  $\text{BiPO}_4$  eine doppelte Fällung nicht ausführen kann. Bei Einhaltung folgender Arbeitsweise gelingt es, verhältnismäßig gute Resultate zu erzielen. Man setzt zu der mäsig salpetersauren Lsg. von Anfang an 50—100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HNO}_3$ , erhitzt zum Sieden, fällt durch Ammoniumphosphat, dekantiert von dem sich gut absetzenden Nd. ab und digeriert den Nd. wieder mit 50—100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HNO}_3$  unter Umrühren 3—5 Minuten in Siedehitze. Um hierbei in Lsg. gehende geringe Mengen  $\text{BiPO}_4$  wieder zu fällen, gibt man schließlich 10—20 ccm Ammoniumphosphat zu. Cu-Salze werden nicht so leicht mitgerissen. Das Verf. bietet im Vergleich zu den gebräuchlichen Trennungsmethoden mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat keine Vorteile, da es nur innerhalb gewisser Grenzen anwendbar ist, dagegen ist die Bestimmungsform des Bi als Phosphat in der angegebenen Weise entschieden zu empfehlen. (Z. f. anal. Ch. 45. 19—26. Febr. 1906. [Juni 1905.] Wien. Lab. der k. k. techn. Hochschule.) Woy.

F. Ulzer u. F. Sommer, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Paraffins in Mischungen mit Ceresin*. Von bisherigen Methoden des Nachweises von Paraffin in Ceresin sind zu erwähnen die Prüfung von GRAEFE (Chem.-Ztg. 27. 248; C. 1903. I. 936), bei der die Lsg. des Ceresins in  $\text{CS}_2$  durch eine bestimmte A.-Ä.-Mischung gefällt wird, und die refraktometrische Prüfung von BERLNERBLAU (5. Internat. Kongress f. angew. Chemie II. 619). Vf. fanden als Grenzwerte der Refraktion

bei 90° von Paraffinen, die als Zusätze für Ceresin in Betracht kommen können, 1,5—4,0, während Ceresine bei 90° die Refraktion 11,5—13 haben. Eine Kombination beider Methoden und refraktometrische Prüfung des in Lösung bleibenden Paraffins gestatten auch den Nachweis geringerer Mengen Paraffin im Ceresin. Der von reinem Ceresin in A.-Ä. übergehende Teil von deutlichem Paraffincharakter hatte ebenfalls Refraktion 11. Sollen geringe Mengen Ceresin in Paraffin nachgewiesen werden, so l. man 5 g der Probe in 50 ccm CS<sub>2</sub> und fügt 100 ccm Ä. hinzu. Hierauf läßt man bei etwa 25° C. so lange 95%ig. Ä. aus einer Bürette zufließen, bis ein reichlicher Nd. entsteht, läßt kurze Zeit stehen und filtriert bei bedecktem Trichter durch ein rasch filtrierendes Filter. Der Nd. wird einige Male mit A.-Ä. gewaschen, vom Filter entfernt und auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand besteht, wenn die Probe reines Paraffin war, aus dessen höhermolekularen Anteilen, hingegen vorwiegend aus Ceresin, wenn solches vorhanden war. Die Unterscheidung gelingt nun leicht, wenn man die Originalprobe u. die ausgefällten Anteile im Refraktometer vergleicht.

Ein weiterer Weg zum Nachweis von Paraffin in Ceresin ist die Best. der kritischen Lösungstemperatur in A. nach CRISMER u. MOTTEN. Galizische Paraffine haben die kritische Lösungstemperatur in A. 155,5°, Ceresin 174—177°. Es bestätigte sich die Angabe von CRISMER, daß die kritische Lösungstemperatur der Mischungen dem berechneten Werte entspricht. Möglicherweise bietet auch die Kapillaranalyse nach GOPPELSROEDER ein brauchbares Unterscheidungsmittel. (Chem.-Ztg. 30. 142—43. 17/2.) Woy.

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung*. Beim Einkaufe eines großen Postens Rohweinsteins hatte der Käufer eine Durchschnittsprobe sorgfältig gezogen und aus ihr 6 Muster hergestellt, die zu je zwei unter verschiedener Bezeichnung an 3 Chemiker zur Best. der Weinsäure nach der Methode GOLDEMBERG u. GÉROMON gesandt wurden. Unter sich stimmten die Parallelunters. völlig überein, zwischen den 3 Analytikern ergaben sich jedoch Unterschiede bis 4% Weinsäure. Angesichts dieses Analysenausfalles geht Vf. die Fehlermöglichkeit der genannten Methode durch. Die Stärke der HCl bei der Lsg. spielt keine Rolle. Daß die verwendete 50 ccm-Pipette genau die Hälfte der 100 ccm-Pipette beträgt, ist eine selbstverständliche Forderung. Die erste Fehlerquelle liegt wohl bei der Umwandlung des Ca-Tartrats in das neutrale K-Tartrat. Gibt man, wie üblich, die Pottaschelsg. zur salzsauren Lsg. zu, so kann eine Ausfällung von Ca-Tartrat eintreten, und dieses umso mehr, je kalkreicher die Probe ist. Dafür, daß sich nach 10 Minuten langem Kochen das Ca-Salz in das neutrale K-Salz umgewandelt hat, hat man keine Gewissheit. Säuert man mit Essigsäure an, und bleibt ein ungel. Nd., so ist dieses ein Zeichen, daß noch Ca-Tartrat vorhanden war. Vf. hat deshalb empfohlen, umgekehrt die Tartratlg. zur Pottaschelsg. langsam und in der Kälte zuzugeben und dann 25 Minuten zu kochen. Die nächsten Operationen bis zur Umwandlung in das K-Ditartrat haben keine Fehlermöglichkeiten. Beim Auswaschen des Weinsteins mit Ä. zieht Vf. die mehrfache Digestion im Fällungsgefäß selbst vor, statt den Nd. auf einmal aufs Filter zu bringen und auf diesem auszuwaschen. Das erstere Verf. bietet bessere Gewähr für die Entfernung der Essigsäure. Ebenso zieht es Vf. vor, den Nd. in die alte Schale hinzulösen. Als Urmaß für die Titerstellung der zu verwendenden Lauge, die CO<sub>2</sub>-frei sein muß, ist Weinstein anzuwenden. Doch ist die Bereitung eines 100%igen Weinsteins keine ganz so einfache Sache. Vf. löst 100 g Weinsäure, filtriert die Lsg. u. teilt sie in zwei völlig gleiche Teile, deren einen er in Siedehitze genau mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und dann mit dem anderen Teile vereinigt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Nd. wird mit w. W. gewaschen und dann in sd. W. gel. Das abermals erhaltene Kristallmehl wird

wieder gewaschen und schliesslich bis zur Gewichtsgleichheit auf dem Wasserbade getrocknet. Auf richtige Einteilung der verwendeten Büretten ist besonders zu achten. Titerstellung u. Titration führe man unter möglichst gleichen Bedingungen aus. Vf. zieht Phenolphthalein dem Lakmuspapier vor. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 58—62. 15/2.) Wox.

**Vladimir Staněk**, *Über die quantitative Trennung von Cholin und Betain*. Vf. hatte vorher gezeigt, dass sowohl *Cholin* (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 280; C. 1905. II. 1667) als *Betain* (Listy cukrovarnické 1905. 281) aus ihren sauren Lsgg. durch Kaliumtrijodid quantitativ als kristallinische Perjodide gefällt und so von einer Reihe anderer Stoffe getrennt werden können. Um die beiden in Pflanzen oft nebeneinander vorkommenden Basen voneinander zu trennen, benutzte Vf. die Eigenschaft des Cholins, auch aus alkal. Lsgg. mittels Kaliumtrijodid quantitativ fällbar zu sein. Die Trennung erfolgt auf folgende Weise: Zu 25 ccm der (höchstens 5 % ig.) Lsg. des Gemisches beider Chlorhydrate wurden 5 % Kalium- oder Natriumbicarbonat zugefügt und mit Kaliumtrijodid gefällt, das abgeschiedene Cholinperjodid abfiltriert, gewaschen u. der N bestimmt. Das Filtrat wird auf etwa 25 ccm konz., dann ca. 10 %  $H_2SO_4$  zugesetzt, die Fl. mit NaCl gesättigt und so lange Kaliumtrijodid zugesetzt, als noch ein Nd. entstand. Nach 3 Stunden wurde in einem Goochtiegel filtriert, fünfmal mit 5 ccm gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen u. der N bestimmt. Nach dieser Methode können Cholin und Betain ziemlich genau nebeneinander bestimmt werden. — Weiterhin untersuchte Vf., wie sich andere Stickstoffbasen (Chlorhydrate von Mono-, Di-, Trimethylamin, Leucin, Cholin, Betain, Kreatinin, Adenin, Pepton, Pyridin, Pikolin [ $\alpha$ ], Lutidin, ferner Tetramethyljodid, Trimethylbrommethyliumbromid), die mit Jodjodkalium in saurem Medium einen Nd. liefern, in alkal. Lsgg. verhalten. Die erhaltenen Rkk., die noch weiter verfolgt werden, sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 83—87. 10/2. [8/1.] Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) RONΔ.

**F. A. Steensma**, *Über Farbenreaktionen der Eiweiskörper, des Indols und des Skatols mit aromatischen Aldehyden und Nitriten*. 1. Rkk. mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd a) auf *Eiweiss*. Man kocht das Eiweiss, bezw. die Eiweisslsg. mit 25 % ig. HCl u. einer genügenden Menge des Reagens (2 % Lsg. von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 96 % A.); die Fl. wird rot (ROHDE, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 161; C. 1905. I. 1657) nach Hinzufügen einiger Tropfen  $NaNO_2$ -Lsg. intensiv blau. Der blaue Farbstoff geht nicht in Chlf. über. Dieselbe Gruppe (nach ROHDE das Tryptophan), die mit dem Aldehyd reagiert, reagiert wahrscheinlich auch mit dem Nitrit. b) Auf *Indol*. Zu zwei Teilen der zu prüfenden Fl. setzt man einen Teil der Aldehydlsg. zu, dann bis zum Auftreten der roten Farbe tropfenweise 25 % HCl (EHRlich, Medizinische Woche 1901). Bei vorsichtigem Zusatz einiger Tropfen einer  $NaNO_2$ -Lsg. (0,5 %) geht die Farbe in ein schönes dunkles Rot über, das ziemlich bald verschwindet. c) Auf *Skatol*. Nachweis analog wie beim Indol. Ohne Nitrit ist die Farbe blauviolett (AD. SCHMIDT, Münch. med. Wchschr. 1903. 721) mit  $NaNO_2$  tiefblau; der blaue Farbstoff, der übrigens nicht immer auftritt, ist in Chlf. l. — 2. Rkk. mit *Vanillin* (5 % Lsg. in 96 % A.). Ausführung der Rk. wie vorher. Beim Eiweiss ist die Farbe ohne Hinzufügen von Nitrit rot (ROHDE), nach Hinzufügen desselben blau. Beim Indol wird die orangerote Farbe nicht geändert. Beim Skatol ist die Farbe ohne Nitrit rotviolett, nach Nitritzusatz blauviolett. Die Rk. wird durch Ggw. von Indol beeinträchtigt. 3. Rkk. mit *p*-Nitrobenzaldehyd; wird in Substanz angewendet. Eiweiss mit diesem Reagens und HCl gekocht, gibt eine grüne Farbe (ROHDE), die nach Hinzufügen von  $NaNO_2$ -Lsg. in

ein dunkles Blau übergeht. Mit Indol und Skatol keine Rkk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 25—27. 10/2. [4/1.] Amsterdam. Patholog. Lab. der Univ.) RONA.

Fernau, *Bestimmung des Zuckergehaltes in Eisenzuckerlösungen, z. B. Tinct. ferr. sacchar. comp. etc.* Man versetzt 50 ccm der zu untersuchenden Fl. mit einigen ccm Schwefelammonium, erwärmt behufs Ausfällung des Schwefeleisens und etwa vorhandenen Mn, bringt das Filtrat nebst Waschwasser auf 150 oder 200 ccm und polarisiert. Aus der Polarisation läßt sich der Rohrzuckergehalt ermitteln. Vermutet man auch Invertzucker (meist nur in Spuren vorhanden und Best. unnötig), so polarisiert man das Filtrat vor und nach der Inversion mit HCl und berechnet nach bekannter Formel den Rohr- und Invertzuckergehalt. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 30. 13/1.) BLOCH.

W. D. Horne, *Einfluss des Bleiniederschlags auf die Polarisation der Zucker.* Den Ausstellungen, welche H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. 23. 285; C. 1905. II. 1555) an der vom Vf. vorgeschlagenen trockenen Klärung (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1904. 52; C. 1904. I. 697) gemacht haben, hält Vf. folgendes entgegen: 1. In dem Nd. verbleibt nach Entfernung des in W. l. Anteils nur sehr wenig Zucker (1,81% des Pb-Nd.), der sich bei dem geringen Gewicht des Nd. jeder polarimetrischen Best. entzieht. — 2. Der von H. u. L. PELLET ausgeführte Vers., nach welchem ein Pb-Nd., dessen Gewicht und D. ermittelt, und der durch H<sub>2</sub>S zers. und nach Konzentration der Lsg. von neuem in einer Zuckerlsg. erzeugt wurde, nicht eine seinem Volumen entsprechende Zunahme der Polarisation erzeugt hat, ist nicht beweiskräftig, da sich Zus. und Eigenschaften des organischen Teils des Nd. bei der angegebenen Behandlung stark ändern. — 3. Dafs das Verf. bereits vorgeschlagen wurde, ist dem Vf. erst durch die Arbeit von H. u. L. PELLET bekannt geworden. — 4. Die Schwierigkeiten, die sich der Einführung der trockenen Klärung entgegenstellten, haben sich überwinden lassen, seitdem BAKER u. ADAMSON, Easton Pa., die Herst. eines Subacetats von der konstanten Zus. 3Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2PbO gelungen ist. — 5. Dies Prod. kann als trocken angesehen werden, da es höchstens 2% W. enthält. — 6. Ein Überschufs des Reagens läßt sich bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermeiden. — 7. In der vom Pb-Nd. getrennten Fl. ist kein Pb vorhanden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. 23. 635 bis 637. Dezember 1905.) MACH.

H. u. L. Pellet, *Einfluss des Bleiniederschlags auf die Fällung der Zucker.* Auf die Bemerkungen von HORNE (s. vorsteh. Ref.) erwidern Vf.: 1. Die vom Pb-Nd. zurückgehaltene Zuckermenge wechselt mit der Menge des Nd. u. dem Gehalt der Lsg. an Zucker. — 2. Sie entspricht nicht der im gewaschenen Nd. nachweisbaren; ein analoges Verhalten zeigt die Tierkohle. — 3. Die Behandlung des Pb-Nd. mit H<sub>2</sub>S und das Eindampfen der Lsg. ändert die Beschaffenheit der hauptsächlich organischen Substanz nicht. Wird diese Substanz in einer Zuckerlsg. von neuem gefällt, so vermehrt sie die Polarisation nicht, da bemerkenswerte Zuckermengen absorbiert werden. Auch nach neuen Verss. von GILLOT und GROSJEAN schließt der in einer Zuckerlsg. erzeugte Pb-Nd. mehr Zucker ein, als man bisher angenommen hat. — 4. Es ist anzuerkennen, dafs das Prod. von BAKER u. ADAMSON von gleichmäßiger Zus. ist, und dafs es möglicherweise mit Vorteil verwendet werden kann. — 5. Weitere Verss. mit Rohrzuckern aus Zuckerrohr sollen die vorliegende Frage zur Entscheidung bringen. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. 23. 638—39. Dezember 1905.) MACH.

Porcher, *Berechnung des Verhältnisses der Laktose, welche in einer Lösung*

dieses Zuckers unter der Einwirkung von Laktase zersetzt wird. Messung der Aktivität einer Laktase. Die Laktase zers. Laktose in Glucose und Galaktose. Um die beiden letzteren neben unzers. Galaktose zu bestimmen, kann man sich 4 Verf. bedienen, über die BRACHIN in seiner Thèse: „Unterss. über die Laktase“ (Paris 1904) Näheres berichtet hatte. Das erste Verf. beruht auf der Zunahme des Drehungsvermögens einer Lsg., in der die Laktose nur unvollkommen hydrolysiert ist; das zweite auf der verschiedenen Löslichkeit der Phenyllosazone der Laktose in sd. W. einerseits, andererseits der Glucose und Galaktose. Das dritte Verf. verwendet die Tatsache, daß durch die Oxydation der 3 Zuckerarten durch Jod entsprechende einbasische SS. gebildet werden, und daß man um so mehr Jod dazu braucht, je größer die Menge der hydrolysierten Laktose in der Lsg. ist. Schliesslich kann man auch die Vermehrung des Reduktionsvermögens einer der Zers. unterworfenen Laktose benutzen. Vf. kritisiert besonders eingehend das letztere Verf. Um die Angaben von BRACHIN zu prüfen, wurde Laktose mit SS. hydrolysiert und das Reduktionsvermögen der Lsg. in den verschiedenen Stadien der Hydrolyse FEHLINGScher Lsg. gegenüber untersucht. Damit wurde nun die fortschreitende Zers. der Laktose unter der Einw. von Laktase verglichen. Während das Reduktionsvermögen der durch das Ferment hydrolysierten Laktose  $R = 131,7$  gefunden wurde, lag dasjenige der durch SS. invertierten Laktose bei ca. 129. Man muß daraus schliessen, daß bei der Hydrolyse durch die SS. etwas Zucker zerstört wird, und daß die Laktase die Laktose völlig zu hydrolysieren vermag. Weitere Berechnungen gestatteten dem Vf., eine Kurve zu entwerfen, aus der man die von Stunde zu Stunde fortlaufende Zers. der Laktose durch das Ferment ersehen kann. Gleiche Beobachtungen kann man an anderen Zuckerarten anstellen, z. B. an Maltose unter der Einw. der Maltase. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1285—95. 23/12. 1905. Lyon. Chem. Lab. der Tierarzneischule.)

PROSKAUER.

R. Harcourt, *Vergleichende Wertbestimmung verschiedener Weizensorten von Ernten aus den Jahren 1903 und 1904*. Die Unters., die sich auf chemische, Mahl- und Backproben erstreckt, hat ergeben, daß bei den niedriger bewerteten Sorten die Ausbeute an Mehl und die Farbe des Brotes hinter denen der besseren Sorten zurückstehen, daß aber der Gehalt, wie er sich aus der chemischen Analyse ergibt, und die Ausbeute an Brot einen geringen oder keinen Unterschied aufweisen. Die beträchtlichen Preisunterschiede der verschiedenen Sorten scheinen dem Vf. demnach nicht gerechtfertigt zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 66—73. Jan. Guelph. Canada. Ontario Agr. College.)

ALEXANDER.

Küttner und Ulrich, *Eine neue Schnellmethode zur Milchfettbestimmung (Salmethode nach Dr. Wendler)*. Vf. haben 360 Milchproben nach GERBER, der SICHLERSchen Sinacidmethode und nach der neuen WENDLERSchen Salmethode je doppelt auf ihren Fettgehalt untersucht und teilen das gesamte Zahlenmaterial ausführlich mit. Die Bestst. wurden sämtlich in Planbutyrometern (System GERBER) ausgeführt, welche richtig geeicht waren. Bei der Salmethode füllt man die Butyrometer in folgender Reihenfolge: 11 ccm Lsg. (bestehend aus weinsaurem Salz, Kochsalz und Natriumhydrat in bestimmtem Verhältnis), welche gefärbt oder wasserhell verwendet werden kann, 10 ccm Milch u. 0,6 ccm Isobutylalkohol, verschleift dieselben mit trockenen Gummistopfen. Der Inhalt der Butyrometer wird nun unter dreimaligem Stürzen der letzteren kräftig durchgeschüttelt u. durchgemischt, wobei darauf zu achten ist, daß bei jedesmaligem Stürzen die Fl. stets vollkommen herunterfließt. Man bringt hierauf die Butyrometer in ein Wasserbad von 45° und beläßt sie darin 2—3 Minuten. Nach dieser Zeit werden die Butyrometer noch-

mals kurz durchgeschüttelt, 2—3 Minuten gestürzt und 3 Minuten lang bei einer wie bei der Acidmethode beschriebenen Tourenzahl centrifugiert. Nachdem man die Butyrometer wieder in das Wasserbad zurückgebracht und darin 1—2 Minuten stehen gelassen hat, wird bei einer Temperatur von 45° abgelesen.

Bei diesen vergleichenden Verss. hat sich die SICHLERSche Sinacidmethode recht wenig bewährt, so daß Vff. sie nur ungünstig beurteilen können. Dagegen erfüllt die Salmethode alle Anforderungen, welche für eine Schnellfettbest. in Milch von seiten des Fachmanns sowohl, als auch von seiten des Laien zu stellen sind; sie übertrifft die GERBERSche Acidmethode in der Verwendung einer wesentlich niedrigeren Temperatur und in der Genauigkeit und Schärfe der Ablesung; sie ist dem GERBERSchen Verf. vollständig in Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung u. Genauigkeit gleich. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 41—58. 15/2. [22/1.] Leipzig.) Woy.

**E. Winterstein u. W. Bissegger, Zur Kenntnis der Bestandteile des Emmentaler Käses. III. Mitteilung. Versuche zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Käsebestandteile.** In früheren Mitteilungen wurde gezeigt (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 28; 41. 485; C. 1902. II. 950; 1904. II. 466), daß bei der Käseierung aus dem Parakasein unter Mitwrg. von Bakterien und vielleicht auch der im Lab und in der Milch vorhandenen Fermente (Galaktase), mit Ausnahme des Arginins, dieselben Spaltungsprodd. entstehen, wie sie aus dem Kasein durch Säuren und Fermente erhalten worden sind. Daneben treten auch Tetra- und Pentamethyldiamin, zuweilen vielleicht auch Phenyläthylamin als Prodd. sekundärer Prozesse auf. Arginin wird wohl weiter in seine Spaltungsstücke zerlegt. Bezüglich der bisher aus Emmentaler Käse isolierten Prodd. (vergl. II. Mitteilung) ist nachzutragen, daß Phenylalanin in beträchtlicher Menge im reifen Käse vorhanden ist, während Tyrosin zuweilen in ganz geringen Mengen, zuweilen gar nicht unter den Spaltungsprodd. des Käses aufgefunden werden konnte. — Was das Mengenverhältnis der vorhandenen Aminosäuren anlangt, erhielten Vff. aus 4 kg entfetteter Käsemasse 13 g Prolin und 12 g Phenylalanin. Nach E. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 151; 39. 88; C. 1901. II. 691; 1903. II. 580) ist der Gehalt des Kaseins an Prolin 3,2%, an Phenylalanin 3,5%; Vff. bekamen also ungefähr so viel von diesen Prodd., als dem zers. Kasein entspricht. Auf Grund der Befunde darf man wohl behaupten, daß die Spaltung des Parakaseins bei der Käseierung durch Bakterien eine weitgehendere ist, als die Hydrolyse des Kaseins durch die kombinierte Pepsin-Pankreatin-Verdauung (E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 81; C. 1903. II. 580).

Der zur Best. der N-haltigen Bestandteile verwendete Käse wurde mit Hilfe von 21 FREUDENREICHschen Reinkulturen und unter Anwendung von BLUMENTHALSchem Labpulver fabriziert. Nach sechsmonatlicher Reifung wurden 52 kg von dem Käselab in Unters. genommen, u. zwar ca.  $\frac{2}{3}$  sofort, während der Rest noch weitere 5 Monate der Nachreife überlassen wurde. Der Wassergehalt (nach Trocknen über  $H_2SO_4$  im Vakuum, dann bei 95°) betrug 31,11%; der Fettgehalt war 47,61%. Die bei der Extraktion mit Ä. verbliebene weiße Masse, an der Luft, dann bei 30° getrocknet, wurde für die Best. der einzelnen N-Verbb., bzw. die Verteilung des N auf die verschiedenen N-Verbb.: das  $NH_3$ , die organischen Basen, die Aminosäuren, Purinkörper, die Peptone, bzw. Polypeptide und die anderen Eiweißkörper, verwendet. Ferner wurde die im wss. Auszuge enthaltene N-Menge u. die Quantität der im wss. Extrakt enthaltenen organischen Substanzen ermittelt. Die Analyseergebnisse bei dem 8, bzw. 11 Monate alten Käse, auf fett-, aschen- und wasserfreie Substanz berechnet, waren die folgenden: Gesamt-N 14,48, bzw. 14,73%; Gesamteiweißstickstoff 11,57, bzw. 11,57%; N im koagulierbaren Eiweiß 0,45, bzw. 0,28%; Pepton-N 1,04, bzw. 0,82%; Basen-N 1,13, bzw. 1,07%; Lysin-N

0,56, bezw. 0,47 %;  $\text{NH}_3\text{-N}$  0,06, bezw. 0,48 %; Aminosäuren-N 1,5, bezw. 1,74 %; N in den Alloxurbasen 0,03 %; N im wss. Extrakt 4,32, bezw. 4,28 %; N im Phosphorwolframsäurend. des wss. Extrakts 2,25 %; wasserlösliche organische Substanz 22,76, bezw. 26,02 %. Im wss. Extrakt in den Gerbsäurend. eingehender N 0,46, bezw. 0,5 %; in dem Filtrat durch Bleiessig gefällter Nd. enthielt 0,66, bezw. 0,58 % N. — Von den Einzelheiten der Unters. seien nur folgende Punkte hervorgehoben: Für die Zahlen des Eiweiß-N wurden die bei Fällung der Eiweißstoffe mit Kupferhydroxyd gewonnenen benutzt. Die Best. des  $\text{NH}_3$ -Gehalts wurde durch Dest. im Vakuum bei 40° direkt mit der Substanz unter Zufügung von Magnesia durchgeführt. Bei dem „Pepton- (und Polypeptid-) -N“ wird diejenige N-Menge genommen, die bei den wasserlöslichen Eiweißstoffen in den Bleiessignd. eingehen, nachdem man aus dem wss. Kaseextrakt die koagulierbaren Eiweißstoffe durch Kochen entfernt hat. Von dem „Kaseoglutin“ (WEIDMANN, Landw. Jahrb. 1882. 594) fanden Vf. 5,2, 9,6, 7,1, 9,1 %. — Die quantitative Best. u. Abscheidung der nicht kristallinischen Spaltungsprodukte gibt bei Anwendung der verschiedenen Fällungs- und Trennungsmittel keine sehr gut übereinstimmenden Resultate. Auch die einfache Ermittlung der wasserlöslichen Substanz liefert, je nach den Versuchsbedingungen, innerhalb mehrerer Prozente schwankende Zahlen. Diese Differenzen sind auf die leichte Veränderlichkeit und das sonderbare Verhalten der vom Kasein abgeleiteten Eiweißkörper zurückzuführen (cf. Original). Die Beobachtungen lassen vermuten, daß das Kasein kein einheitlicher Körper ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 28—57. 10/2. [11/1.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) RONA.

Lucien Robin, *Zum Nachweis von Kokosfett in Butter*. MUNTZ und COUDON (Les Corps gras industriels 30. 307; C. 1904. II. 1345) empfehlen beim Nachweis von Kokosfett in Butter, das Destillat erst nach 24-stündigem Stehen zu filtrieren, damit ein klares Filtrat erhalten werde. Einfacher ist es, das Destillat mit einer erbsengroßen Menge Kaolin oder noch besser Talk 15—20 Sekunden lang tüchtig zu schütteln, um alle unl. flüchtigen Fettsäuren zur völligen Abscheidung zu bringen. Man kann dann sofort filtrieren. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 62—63. 15/2.) Woy.

R. Marcille, *Beobachtungen bei der Bishopschen Reaktion*. Zum Nachweis von Sesamöl in Olivenöl hat KREIS außer der BELLERSchen Probe auch die BISHOPSche Farbenrk. empfohlen. Vf. hat nun beobachtet, daß im Laboratorium selbst hergestellte, also sicher unverfälschte Olivenöle die charakteristische Farbe der BISHOPSchen Rk. gaben. Diese Öle waren schon etwa ein Jahr alt, sie gaben auch deutlich die Phloroglucinkr. von WIEDMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 3. 136; C. 1904. II. 738), die bei ranzigen Ölen eintritt. Es bestätigte sich die Vermutung, daß die BISHOPSche Rk. allgemein durch die sich beim Ranzigwerden der Öle bildenden Körper hervorgerufen wird. Doch scheinen die WIEDMANNsche und die BISHOPSche Rk. nicht durch den gleichen Körper einzutreten. Erstere zeigt sich eher und stärker als letztere. Sie tritt noch bei Ölen, die auf 200° erhitzt werden, ein, wo die BISHOPSche Rk. schon ausbleibt. Nach 14-tägiger Belichtung traten beide Rkk. ein bei Kokos-, Kopra-, Palmöl, Schweineschmalz und Butter. Daß manche Öle, wie Olivenöl, die Rkk. nur ausnahmsweise geben, liegt an der geringen Neigung dieser Öle zum Ranzigwerden. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 51—53. 15/2. Turin. Agrikulturchem. Lab.) Woy.

Jean Vamvakas, *Nachweis eines durch Schwefelkohlenstoff extrahierten Olivenöles in Seifen*. Man löst 2 g Seife in 100 ccm 95%ig. A. und filtriert. Diese Lsg. ist weiß oder leicht grau gefärbt, wenn das Olivenöl durch mechanische Mittel



erhalten worden ist. Sie ist hellgelb oder gelb mit Fluoreszenz ins Grünliche, wenn ein durch  $\text{CS}_2$  ausgezogenes Olivenöl verwendet wurde. Ist zur Färbung der Seife ein grüner oder gelber Farbstoff zugefügt, so macht sich die Fluoreszenz immer noch deutlich bemerkbar. In diesem Falle gibt man zur alkoh. Seifenlsg. 500 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und betrachtet nach mehrstündigem Stehen die Farbe der aufschwimmenden Fettsäuren. Sie sind bei gepressten Ölen hell, bei extrahierten schmutziggelb gefärbt. Dieses Verf. hat sich bei Seifen der Insel Kreta bisher stets bewährt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 53—54. 15/2. Canca.) Woy.

**L. Roos und W. Mestrezat, Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.** Das Prinzip des Verf. ist Übertreibung der flüchtigen SS. unter vermindertem Druck. In einen Rundkolben von etwa 125 ccm ist zur Einführung von W. ein Scheidetrichter eingesetzt. Der Kolben wird mit einem LIEBIGSchen Kühler, die Vorlage mit einer Luftpumpe verbunden. Man destilliert 20 ccm Wein nach hergestelltem Vakuum aus dem sd. Wasserbade ab, wobei man den Wein fast ganz eintrocknen lassen kann, ohne daß sich an dem Rückstande die geringsten Zerss. zeigen. Man läßt jetzt 20 ccm W. ein, destilliert wieder ab und wiederholt dieses Verf. nochmals. Alsdann ist man sicher, daß auch die letzten Teile flüchtiger SS. übergegangen sind, die man in der Vorlage, Phenolphthalein als Indikator, titriert. Durch vielfache Verss. haben Vf. festgestellt, daß bei Titration des Destillats und des Rückstandes zusammen genau die gleiche Zahl erhalten wird, wie bei Titration der Gesamtsäure im Wein. Man kann deshalb mit gleicher Genauigkeit die flüchtigen SS. als Differenz der Gesamtsäure und der nichtflüchtigen, bei dieser Arbeitsweise im Destillationskolben verbleibenden S. erhalten. Vf. verbinden deshalb bei Massenunterss. 4 Destillationskolben, die in demselben Wasserbade eingesetzt sind, gleichzeitig mit nur einer evakuierten Vorlage ohne Kühler und führen somit die Best. der flüchtigen S. als Differenzbest. in 4 Proben gleichzeitig aus. Enthält der Wein Milchsäure, so vermeide man ein Eindunsten des Weines bis zur Trockne, sondern destilliere nur so weit ab, daß stets etwa 5 ccm Fl. im Kolben verbleiben. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 41—51. 15/2.) Woy.

**J. Amann, Eine neue Methode zur mikroskopischen Auffindung von Cylindern und Cylindroiden im Harn.** Man scheidet den Harnsatz durch Zentrifugieren oder Sedimentieren ab, bringt ihn in kleinen Tröpfchen auf einen Objektträger und färbt den Tropfen durch aufgeschlämmte chinesische Tusche oder Berliner Blau. Die Harncyliner erscheinen farblos in gefärbter Fl. u. sind sehr leicht wahrnehmbar. Die Hauptsache ist hierbei, daß die färbende Substanz, wie die genannten zwei Stoffe es sind, nicht eine Lsg. darstellt, sondern einen festen Körper in feinsten Verteilung, durch welche eine Färbung der Cylinder selbst nicht eintritt. Man vermeide eine seitliche Bewegung des Deckgläschens, damit nicht durch Rollung von Mucin-substanzen cylinderartige Bildungen entstehen, die bei nicht genügender Aufmerksamkeit zu einer Verwechslung Anlaß geben könnten. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 73—74. 10/2. [Jan.] Lausanne.) Woy.

**Julius Kóssa, Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Vogelharn.** Dem Harn wird die gleiche Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Alkohols (90%) hinzugefügt und längere Zeit (1—3 Tage) stehen gelassen, wobei die Harnsäure vollständig ausfällt. Der Nd. wird mit 90% w. A. einige Male ausgewaschen, der Rest des A. auf dem Wasserbade vollständig verdampft u. die Harnsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgelöst. Die dunkelbraune Lsg. wird mit 200—400 ccm A. versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird die Harnsäure sorgfältig mit 90% ig. A. ge-

waschen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 1—4. 10/2. 1906. [26/12. 1905.] Budapest. Pharmakol. Inst. der Kgl. ung. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Eduard Pflüger, *Ob der Zucker im Harn durch Gärung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann?* (Eine Antwort an E. SALKOWSKI.) (Vgl. Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 44a. Abt. 48; C. 1905. II. 1744.) Vf. nimmt für sich und seine Mitarbeiter SCHÖNDORFF und WENZEL (PFLÜGERS Arch. 105. 146; C. 1905. I. 110) das Verdienst in Anspruch, bewirkt zu haben, daß in Zukunft die Täuschung bei der Gärprobe zum Zuckernachweis im Harn vermieden wird, wenn letzterer bereits in ammoniakal. Gärung übergegangen war, u. sucht ferner nachzuweisen, daß die von SALKOWSKI gegen seine (l. c.) veröffentlichten Verss. gemachten Einwände haltlos seien. Als Beweise hierfür dienen ihm die in den Lehrbüchern aufgeführten Vorschriften, die die nach Vfs. Verss. nötig gewordenen Vorsichtsmaßregeln nicht erwähnen. Ein Irrtum durch die ammoniakal. Harn gärung ist auch dann noch möglich, wenn der Harn nach Abschluß der Gärung nicht alkal., sondern neutral oder sauer reagiert. Vf. habe gezeigt, daß Hefe sogar aus einer neutralen Lsg. chemisch reinen Harnstoffs CO<sub>2</sub> entwickle, und daß im Harn immer ein Körper vorhanden sei, der durch Entw. von CO<sub>2</sub> unter Umständen die Ggw. von Zucker vortäuschen könne. (PFLÜGERS Arch. 111. 241—50. 1/2. Bonn. Physiolog. Lab.) PROSKAUER.

C. Reichard, *Über eine neue Reaktion des Cocains.* Verteilt man einen Tropfen der dunkelgrünen Lsg. von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol und Nickelsulfat in Salzsäure auf einer glasierten Porzellanplatte auf einer Kreisfläche von 1 cm Durchmesser, bringt einige Kriställchen von Cocainchlorhydrat in die Mitte des Fleckens und beginnt nach einigen Minuten gelinde zu erwärmen, so erhält man einen trockenen gelbgrünen Rand und eine feuchte Mitte, die bei stärkerem Erhitzen prächtig hellblau wird, während das verharzte Cocain als glänzender Flüssigkeitstropfen erscheint. Beim Erkalten verschwindet die blaue Farbe, um beim Erwärmen wieder zu erscheinen. Eine konz. salzsaure Nickelsulfatlsg. gibt die gleiche Rk., aber weniger deutlich. Am besten wählt man beim Anstellen der Rk. künstliche Beleuchtung. NH<sub>3</sub> u. Alkalilauge zerstören die blaue Färbung bereits in der Kälte. — Morphin gibt die erwähnte Farbenrk. nicht. (Pharm. Zeitung 51. 168. 21/2.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

Watson Smith, *Mahlmühlenerplosionen und gefährlicher Staub.* Vf. berichtet über eine große Anzahl Explosionen, deren Ursache die Ggw. organischer oder kohleartiger Substanzen in fein verteiltem Zustand in der Luft war. Nicht nur Kohlenstaub, sondern auch Mehl- u. Reisstaub, Ruß, auch Lampenruß, ebenso Staub von Zucker u. Harz, fein verteilte Baumwolle, Garanzin etc. bedeuten eine Gefahr. Vf. bespricht weiter die Unterss., die über diesen Gegenstand seit FARADAY angestellt worden sind, und beschreibt schließlichs einen mehrfach patentierten App., von H. SIMON in Manchester, durch den die Explosionsgefahr aus den Mahlmühlen gebannt zu sein scheint. Der Staub wird durch einen starken Luftstrom in einen trichterartigen Raum geblasen, dessen Windungen die Luft nach unten zu der engen Mündung führen. Durch Centrifugalkraft wird der Staub an die Wandung des Trichters abgeschleudert u. rollt von dort nach unten und zu der Mündung hinaus, während die Luft in der Mitte des Trichters wieder senkrecht nach oben getrieben wird und dort entweicht. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 54—57. 31/1. 1906. [13/12.\* 1905.] Liverpool.) LEMBACH.

**E. Hartmann u. F. Benker**, *Über die Stellung des Ventilators und über einige neuere Fortschritte beim Bleikammerprozefs.* (Vgl. HÜPPNER, S. 710, und NIEDENFÜHR, S. 878.) Bei Einschaltung eines Ventilators vor, zwischen oder hinter den Glovern wird durch den größeren Druck die Lebensdauer der Bleikammerwände herabgesetzt; ferner wird dem Glover viel Flugasche zugeführt, was den Salpeterverbrauch steigert und die Lebensdauer des Glovers verringert. Am Ende des Systems (zwischen den GAY-LUSSACschen Türmen) ist der Ventilator haltbarer, leichter aufzustellen, zu reparieren und auszuschalten und reguliert die durch die GAY-LUSSACschen Türme und atmosphärische Einflüsse erzeugten Widerstände.

Die wesentlichsten Erfordernisse für die Erzielung der Höchstleistung eines Systems sind: Rationelle Konstruktion der Kammern, Türme und Verb.; Wasserzerstäubung in den Kammern und Ersatz des Wasserdampfes durch k. zerstäubtes W.; Aufstellung eines Ventilators; exakte Zufuhr von  $\text{HNO}_3$ , bezw. Salpeterslg. durch Zerstäubung; künstliche Kühlung der Endgase vor dem GAY-LUSSACschen Turme; intensive Kühlung der Kammerwände; Aufstellung von zwei ersten Kammern. (Z. f. angew. Ch. 19. 132—37. 26/1. 1906. [16/12. 1905.]) BLOCH.

**H. Cayen**, *Fabrikation eines reinen Kalkes und eine neue Art der Behandlung des Schlammes der Zuckerfabrik.* Vf. beschreibt einen einfachen, rotierenden Ofen, der mittels in einem Gaserzeuger hergestelltem Gas geheizt wird. Der Ofen wird zunächst mit gemahlenem, möglichst reinem Kalkstein beschiekt, bis die ersten Schlammengen aus der Fabrik kommen, die direkt von den Filterpressen in den Ofen gepumpt werden. Da eine direkte Berührung mit der Feuerung ausgeschlossen ist, erhält man einen sehr reinen, flugstaubfreien Kalk. Der Ofen wird periodisch mit neuem Kalkstein beschiekt, um den Schlamm zu regenerieren und die  $\text{CaO}$ -Verluste in der Fabrik zu ersetzen. Außerdem gewinnt man sehr viel mehr  $\text{CO}_2$ , und zwar 1. aus der Zers. des  $\text{CaCO}_3$ , 2. aus der Verbrennung des Heizgases, und 3. aus der Verbrennung der im Schlamm enthaltenen organischen Substanz. Der in der Praxis bereits mit Erfolg angewandte Ofen arbeitet sehr ökonomisch. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 647—49. Dez. 1905. Perwez.) MACH.

**H. Frischer**, *Verhalten von chemisch gereinigtem Kesselspeisewasser im Dampfkessel und über Korrosionen von Dampfkesseln.* Vf. hat bei einer größeren Dampfkesselanlage das Verhalten eines mit Soda und Ätznatron gereinigten Kesselspeisewassers einen längeren Zeitraum über durch Unters. des gereinigten W., der Ausblawässer und des abgeschiedenen Kesselsteins beobachtet. Er faßt das Ergebnis dahin zusammen, daß in einem Dampfkessel bei 10 Atm. Dampfdruck die Magnesia, sei es als basisches oder n. Magnesiumcarbonat oder Silikat, zunächst zur Abscheidung gelangt. Der Kalk wird in dem Maße, als genügender Überschufs von Natriumcarbonat zugegen ist, gleichzeitig mit der Magnesia gefällt.  $\text{CaSO}_4$  scheidet selbst bei 10 Atm., entsprechend  $180^\circ$ , sich erst mit steigender Konzentration ab. Bei Ggw. von Magnesia wird das Natriumcarbonat schon in der Verdünnung von 0,03—0,04 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Liter in Natriumhydroxyd u.  $\text{CO}_2$  zerlegt. Letztere wirkt in statu nascendi korrodierend auf die Kesselwandungen ein. Die freie u. halbgebundene  $\text{CO}_2$  ruft keine Korrosionen hervor. (Chem.-Ztg. 30. 125—27. 14/2. Kasnau b. Pilsen.) WOX.

**B. Wigersma**, *Mittel zur Verhinderung von Kesselsteinbildung* sind 1. Kalk u.  $\text{BaCl}_2$ , der Kalk zur Fällung der doppeltkohlen-sauren Salze von Ca und Fe u. den Mg-Salzen (als MgO), das  $\text{BaCl}_2$  zum Fälln der Schwefelsäure zugesetzt. 2. Kalk und  $\text{BaCO}_3$ , wobei sich das letztere mit den Sulfaten und den Ca-Salzen unter B. von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{CaCO}_3$  umsetzt. 3. Ba-Aluminat,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , 10:100 W., das sich mit den Hydrocarbonaten zu  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u. unl. Carbonaten, mit den Sulfaten

zu  $\text{BaSO}_4$ , u. mit Ca-Salzen zu unl. Ca-Aluminat umsetzt. Dabei reißt der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Nd. alle gebildeten feinen Ndd. mit sich. 4. Kalk und Soda mit derselben Wrkg. wie in 2., doch bleibt hier  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Lsg. 5. Soda allein, die sich mit den Sulfaten wie bekannt umsetzt, mit den Dicarbonaten  $\text{NaHCO}_3$  und unl. Carbonate bildet. Das  $\text{NaHCO}_3$  kommt in den Kessel, verwandelt sich bei der großen Hitze in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und läßt sich dann wieder zum Reinigen des W. verwenden. Das W. aus den Groninger Torfmoorkolonien setzt keinen Kesselstein ab, greift auch die Kesselwandungen nicht durch Säurewrkg. an, hinterläßt aber einen schwarzen, übelriechenden Schlamm verfaulten Stoffe. Das W. ist auch infolge Mangels freien Sauerstoffs ohne jedes tierische Leben und reagiert neutral oder schwach alkalisch. Dicarbonate kommen aufgelöst im W. nicht vor, und Sulfate werden durch den Gärprozess zu Sulfiden reduziert. Auch flüchtige SS. sind im W. nie gefunden worden. Über die Reinigung von W. dieser Art ist in der Praxis noch nichts bekannt. Mit seiner biologischen Reinigung werden Verss. gemacht. Vf. bespricht noch einige App., die zur Reinigung anderer Kesselwasser im Gebrauch sind. (Chemisch Weckblad 3. 47—56. 27/1. 1906. [Dez. 1905.] Sappemeer.) LEIMBACH.

W. H. Hess, *Die Beziehung des Volumengewichts des rohen Zementmaterials zu der Ausbeute bei einem rotierenden Ofen*. Verss. des Vf. ergaben, daß die Ausbeute an Zement bei einem rotierenden Brennofen um so größer ist, je höher das Volumengewicht des rohen Zementgemisches ist. Die Menge des Rohzementmaterials gemessen in Kubikfuß, die im Ofen auf die notwendige Zementbildungstemperatur erhitzt wird, ist bei sonst gleichen Bedingungen nahezu eine Konstante. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 91—94. Jan. Neodesha. Kansas. Indian Portland Cement Co.)

ALEXANDER.

J. Wunder, *Über Ultramarin*. (Vgl. FEIGENSOHN, Chem.-Ztg. 29. 783; C. 1905. II. 656; HOFMANN u. METZENER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2482; C. 1905. II. 859 und WUNDER, Chem.-Ztg. 14. 1119; C. 90. II. 616.) Eine Unsicherheit und Kompliziertheit des Brennprozesses kommt hauptsächlich bei kieselreichen, schwefelreichen Sodamischungen (nicht bei tonerdereichen Sulfatmischungen) vor; bei einer kieselreichen, S-reichen Mischung findet sich, bevor sie in die Glut kommt, die Verb.  $\text{Na}_2\text{S}_3$ , die bei Luftzutritt zu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oxydiert wird, und aus Sulfid u. Kieselerde bilden sich dann Natriumsilikat und Schlacke statt Ultramarin. Damit sich dieses, zunächst grünes, bildet, muß die Mischung vor Luftzutritt geschützt und die Erhitzung so langsam geführt werden, daß die nach  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{S} + \text{C} = \text{Na}_2\text{S}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}$  entstehenden Gase Zeit haben, sich zu entfernen, ehe die Rk. der Kieselsäure und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf das  $\text{Na}_2\text{S}_3$  beginnt. Ist der angewendete Kaolin zu wasserreich, so treibt die  $\text{CO}_2$  unter dem Einfluß des Wasserdampfes den S aus dem Na-Sulfid als  $\text{H}_2\text{S}$  aus, es bleibt zu wenig S in der Mischung, u. das Ultramarin übersteigt durch verunreinigenden Kaolin den Normalgehalt von 65,5%  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zur Aufklärung der Konstitution des Ultramarins empfiehlt Vf., aus reinen Materialien nacheinander die einander entsprechenden Ultramarinverb. herzustellen u. zu analysieren, u. zwar nacheinander aus Tonen der Zus.  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  u.  $\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{11}$ . Er gibt Vorschriften für die Darst. im Laboratorium und zeigt, daß Ultramarin grün aus S-reicher Mischung durch Brennen in luftdichtem Tiegel sich wohl als einheitliche chemische Verb. herstellen läßt; die aus Grün quantitativ sich bildenden Blau, Violett und Rot sind gleichfalls bestimmte chemische Verb.; die Sorten des Handels sind nicht zu Unterss. über die chemische Konstitution geeignet. — Das Na des Ultramarins kann teilweise mittels  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  durch  $\text{NH}_4$ , durch Kochen mit Kaliumsalzlgg. durch K ersetzt werden. Aus fertigem Violett wird durch  $\text{HCl}$  kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr freigemacht,  $\frac{1}{6}$  des Na von Blau ist im Violett durch H

ersetzt; es ist also vielleicht das an S direkt gebundene Na bei seiner Darst. frei geworden. Das noch an den Ultramarinrest gebundene SH hat sich oxydiert unter B. einer S—O-Verb. (Thiosulfatverb.). Bei der Rotbildung treten noch 2 Atome Na (von übrigen 5) als NaCl aus. — Vf. wendet sich dann mehrfach gegen REINH. HOFFMANN, „Ultramarin“, besonders dagegen, daß violettes Ultramarin eine Mischung von Blau und Rot sein soll. (Chem.-Ztg. 30. 61. 24/1. 78—80. 27/1.) BLOCH.

J. Swinburne u. G. Rudorf, *Physikalische Erklärung des Schwebens der Erze*. Der Potterprozess beruht darauf, daß gestoßene Erze, mit einer geeigneten Fl. (starke Lsg. von saurem Natriumsulfat) behandelt, bei einer gewissen Temperatur (nahe Kp. des W.) emporsteigen u. dadurch separiert werden können. Vf. erklären diese Erscheinung damit, daß alle trockenen, festen Körper mit einer dünnen Gashülle (wahrscheinlich Luft) ausgestattet sind. Manche Stoffe (Sand, Quarz, Konglomerate) verlieren diesen Überzug leicht in W. und werden nafs, während namentlich metallische Substanzen, und besonders die Sulfide von Pb, Mo und Sb sich entgegengesetzt verhalten und daher zu schweben vermögen. Reicht die Luft-hülle zum Emporheben der Teilchen nicht aus, so kann deren Wirksamkeit durch laugsame Gasentw. gesteigert werden. Einmal nafs, verlieren die Teilchen die Schwefähigkeit, und dann nützen auch auf ihnen entwickelte Gasbläschen nichts. Die Schwimmfähigkeit ist beschränkt auf die sich fettig anführenden Sulfide, auf denen durch Zers. von Carbonaten Gasbläschen entwickelt werden können. Werden durch S. die Carbonate u. durch Kochen die Gashüllen entfernt, dann können die Erzpartikeln nicht mehr zum Schwimmen gebracht werden. Am leichtesten schwimmt Molybdänit, dann folgen Stibnit, Bleiglanz, Zink-Blei-Sulfide (z. B. von Broken Hill), Kupferglanz und Zinkblende sowie Pyrit, welche beide kaum schweben. Von Carbonaten schwimmt nur der sich fettig anführende Malachit. (Chem. News 92. 288—89. 295—97. [12/12.\* 1905.]) ETZOLD.

A. H. Hiorns, *Wirkung gewisser Elemente auf die Struktur von Gusseisen*. Vf. berichtet zusammenhängend über die Tatsachen, die für die Wrkg. von Si, Mn, P und S auf die Struktur von Gusseisen in Betracht kommen, u. über die Erklärungsverss., die auf diesem Gebiete gemacht worden sind. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 50 bis 54. 31/1. 1906. [14/12.\* 1905.] Birmingham.) LEIMBACH.

Ranieri Pini, *Über die Zuckerindustrie in Italien und die Kultur der Zuckerrübe*. Vf. schildert die Entw. und den gegenwärtigen Stand der Zuckerindustrie in Italien, die dort übliche Kultur und Düngung der Zuckerrübe, und berichtet über die in den einzelnen Provinzen erzielten Erträge an Rüben und ihren Gehalt an Zucker. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. 23. 660—67. Dezember 1905. Caserta.) MACH.

H. Pellet und H. Naus, *Chemische Kontrolle der Rübenzuckerfabrikation*. Die jährlichen Berichte von PRINSEN-GEERLIGS über die Kontrolle in den javanischen Zuckerfabriken haben Vf. zu einer Abhandlung (Arch. de l'Ind. sucr. de Java 1905. Juni) veranlaßt, in der sie sich besonders mit den Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt des Saftes und dem des Zuckerrohres selbst, sowie mit den Zuckerverlusten in der Bagasse beschäftigt haben. Den Einwänden, welche gegen die hier geäußerten Ansichten von CARP und PASMA erhoben wurden, treten Vf. entgegen u. präzisieren ihren Standpunkt in bezug auf den Wert des Saftfaktors, die Zuckerverluste in der Bagasse und die Reinheit der Melassen, sowie die sich hieraus ergebenden Folgerungen für die Fabrikkontrolle. Eine Wiedergabe der Einzel-

heiten ist im kurzen Auszug nicht zugänglich. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 763—66. Januar.) MACH.

William D. Horne, *Die chemische Kontrolle in der Rohruckerfabrik*. Zur Anbahnung einer einheitlichen chemischen Kontrolle in den Zuckerrohr verarbeitenden Fabriken hat Vf. eine Anleitung für die Einrichtung u. Ausführung der Kontrolle ausgearbeitet, in der die Prüfung u. Eichung der App., die Ermittlung der Mengen, die Musterziehung und die Analyse der Roh- und Fabriksprodd., sowie die rechnerische Behandlung der gewonnenen Daten behandelt werden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 766—75. Januar 1906. [November 1905.]) MACH.

M. Delamare u. Léon Pellet, *Schnelle Methode zur Berechnung der relativen Mittelzahlen bei der chemischen Kontrolle in der Zuckerfabrik*. Um aus dem durchschnittlichen Zuckergehalt ( $a$ ) der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt verarbeiteten Rübenmenge ( $A$ ) und dem mittleren Gehalt ( $b$ ) der in der folgenden Dekade verarbeiteten Rübenmenge ( $B$ ) den Gehalt ( $x$ ) der gesamten Verarbeitung zu erhalten, lassen sich die drei mathematisch gleichwertigen Formeln:  $x = \frac{Aa + Bb}{A + B}$ ,  $x = \frac{aA}{A + B} + \frac{bB}{A + B}$  und  $x = a + \frac{b - a}{1 + \frac{A}{B}}$  anwenden. Die bequemste und schnellste Berechnung wird durch die 3. Formel ermöglicht. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 775—77. Januar.) MACH.

A. Trillat, *Beobachtungen über die Rolle des Formaldehyds bei der Karamelisation des Zuckers*. In Karamelproben, die durch Erhitzen von Zucker auf mehr oder weniger hohe Temperatur hergestellt waren, in einigen Proben des Handels und auch in auf 125° erhitztem Zucker liefs sich stets Ggw. von Formaldehyd nachweisen. Seine Ggw. dürfte die Reduktions- und Gärfähigkeit dieser Prodd. beeinflussen. Die B. von  $\text{CH}_2\text{O}$  besitzt auch bei der Zerstörung von Zucker durch Berührung mit überhitzten Heizflächen praktische Bedeutung u. erklärt zum Teil die Änderungen der Reduktionsfähigkeit in den gekochten MM. (vgl. PELLET, Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 22. 758; C. 1905. I. 1441). Die Ggw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  würde auch die Beobachtung von RIFFARD (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 22. 888) erklären, dafs angebranntes Zuckerrohr nicht vergärb. ist. Neben freiem  $\text{CH}_2\text{O}$  polymerisiert sich augenscheinlich ein anderer Teil des gebildeten  $\text{CH}_2\text{O}$  u. bildet Prodd., die dem Methylenitan oder der Formose analog sind; möglicherweise wird das Karamel einfach durch das Zusammenwirken dieser Polymerisationsprodd. gebildet. Hierfür spricht die weitere Beobachtung des Vfs., dafs Formaldehydsgg. bei höherer Temperatur in Ggw. kleiner Mengen von Alkali oder Metalloxyden eine braune, unkristallisierbare Substanz liefern, die wenigstens äufserlich alle Eigenschaften, auch Geruch und Geschmack des aus Zucker dargestellten Karamels besitzen. Sind auf 100 Tle.  $\text{CH}_2\text{O}$  4—5 Tle. Alkali vorhanden, so vollzieht sich die Umwandlung in wenigen Minuten. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 652—55. Dezember 1905.) MACH.

L. Ehrmann, *Bemerkung über die Konservierung von Säften durch Quecksilberchlorid*. Zur Konservierung von Zuckersäften, die nicht sofort analysiert werden können oder verschickt werden müssen, verwendet Vf. trockne Gefäfsse, in die, je nach der Gröfse, einige ccm einer konz., alkoh. Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  gegeben, durch Umschwenken auf den Wandungen verteilt und dort zur Trockne gebracht werden. An  $\text{HgCl}_2$  wird etwa 1‰ des Saftes verwandt. Die Auflösung erfolgt sofort, und

die Verteilung wird schon durch den Transport bewirkt. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 23. 634. Dezember 1905. Melbourne.)

MACH.

E. Parow, *Die fabrikmäßige Bestimmung der Stärkeausbeute in einer Kartoffelstärkefabrik*. Vf. beschreibt eingehend, wie von ihm in einer neu erbauten Nafstärkefabrik die Stärkeausbeute festgestellt worden ist, um Erfüllung der von der Maschinenfabrik geleisteten Garantie zu prüfen. Es wurde die Stärke in allen Abgängen festgestellt. Durch fabrikmäßige Verarbeitung wurde der Stärkegehalt der Kartoffeln, welcher nach der Kartoffelwage 19,3% betrug, mit 18,4% ermittelt. Die Differenz beträgt demnach 0,9%. Da der Zuckergehalt der Kartoffeln nicht festgestellt worden ist und es nicht ausgeschlossen erscheint, daß die Kartoffeln zuckerhaltig waren, so dürfte sich die Differenz noch um etwas verringern, so daß die Methode der Ausbeutebest. als richtig bezeichnet werden kann. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 51—52. 15/2.)

WOY.

H. Will und H. Wanderscheck, *Beiträge zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe*. (cf. Z. f. ges. Brauw. 28. 533; C. 1905. II. 939.) Für die Unters. dienten ober- und untergärrige Kulturhefen und im Brauereibetrieb aufgefundenen wilde Hefen. Auch noch andere Hefen, darunter die durch starke  $H_2S$ -Bildung ausgezeichnete Weinhefe Barbara (italienische Herkunft) gelangte zur Prüfung. Es sollte gezeigt werden, daß überhaupt u. in welchem Grade die Versuchshefen in der gleichen Würze und in solchen verschiedener Herkunft  $H_2S$  zu entwickeln vermögen. Festgestellt wurde, daß viele der für den Brauereibetrieb in Betracht kommenden Hefenarten, u. zwar sowohl Kultur-(Bierhefen), wie wilde Hefen aus gehopfter Bierwürze  $H_2S$  in verschiedenem Grade entwickeln. Maßgebend hierfür ist neben der Hefenart und Hefenrasse die Zus. der Würze. Dabei bleibt es noch unentschieden, welche schwefelhaltigen Bestandteile der Bierwürze aus der Gruppe der Eiweißkörper und Sulfate vorherrschend als Quelle für die B. des  $H_2S$  dienen. Ein Zusatz von  $CaSO_4$  u.  $MgSO_4$  hatte unter den gegebenen Bedingungen keinen wesentlichen Einfluß auf die  $H_2S$ -Bildung. Bei Peptonzusatz blieb innerhalb der Beobachtungszeit die  $H_2S$ -Bildung eine etwas geringere als bei der gleichen Würze ohne Zusatz; bei Zusatz von Asparagin war dagegen der Unterschied weniger deutlich, doch trat ein solcher auch bei einzelnen Hefen stärker hervor. Eine Vermehrung der leicht von der Hefe assimilierbaren N-haltigen Körper der Würze scheint also der Entw. von  $H_2S$  entgegenzuwirken.

Dagegen ist in einer mineralischen Nährslg. mit Zucker und Asparagin als N-Quelle die  $H_2S$ -Bildung meist eine starke, vielfach stärkere als in Bierwürze. — Berührung der gärenden Würze mit Schwefel ruft eine stärkere  $H_2S$ -Bildung hervor, insbesondere wenn jener fein verteilt ist. Erhöhung der N-haltigen Würzebestandteile durch Zusatz von Pepton verminderte auch in diesem Falle bei vielen Hefen die  $H_2S$ -Bildung. — Gärungsintensität und  $H_2S$ -Erzeugung gehen nicht parallel.

In Beziehung auf die unliebsamen Erscheinungen, die im Bier durch die Entw. von  $H_2S$  hervorgerufen werden können, müssen verschiedene Umstände berücksichtigt werden: 1. Eine Steigerung der  $H_2S$ -Bildung durch besondere, mit sehr starkem  $H_2S$ -Bildungsvermögen ausgestattete Hefenarten (darunter Kulturhefen), die entweder schon bei der Hauptgärung zur Geltung kommen, oder erst bei der Nachgärung, wobei sie event. aus solchen Bestandteilen der Würze, aus welcher die Kulturhefen  $H_2S$  nicht zu bilden vermochten, solchen abspalten; 2. ein besonderer Zustand der n. Hefe; 3. die chemische Zus. der Würze, insbesondere hinsichtlich des Nährwertes für die Hefe und ihres Gehaltes an Substanzen, aus welchen leicht  $H_2S$  gebildet werden kann (auch freier Schwefel, herrührend vom Ausschwefeln,

oder an geschwefeltem Hopfen — durch Sublimation — anhaftend). Besondere Verss. müßten zeigen, ob nicht auch die physikalische Beschaffenheit des Bieres eine Rolle spielt. Schon die relativ geringen Mengen von  $H_2S$ , welche normalerweise in der Bierwürze durch die Kulturhefe erzeugt werden und unter gewöhnlichen Verhältnissen rasch verschwinden, werden durch eine besondere Beschaffenheit der Würze und des Bieres festgehalten und rufen hierdurch unliebsame Erscheinungen hervor. Es genügen schon sehr geringe Mengen von  $H_2S$ , um den Geruch und Geschmack einer Fl. zu beeinflussen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 73—78. 89—96. 3. und 10/2. [Januar.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSK.

Lintner, *Über die theoretische Ausbeute aus dem Malze*. Als theoretische Ausbeute gilt der im Laboratorium höchst erreichbare Wert des Extraktes, der in der Praxis vielleicht einmal erreicht, niemals aber überschritten werden kann. Zu wahren theoretischen Ausbeuten aus einem Malze würde man gelangen, wenn Feinmehl vermeischt, die Extraktbest. nach der Treberauswaschmethode oder nach der Zweifiltrationsmethode vorgenommen und endlich die Berechnung der Extraktausbeute auf Grund der Tabelle von K. WINDISCH ausgeführt werden würde. Die erste u. dritte dieser Forderungen läßt sich erfüllen. Dagegen kann in Rücksicht auf die Zeit die Proportionalitätsmethode noch nicht zu Gunsten der der Zweifiltrats- oder Treberauswaschmethode aufgegeben werden, trotzdem ihre Fehlerhaftigkeit erkannt ist. Nur in besonderen Fällen, in welchen es sich um die Erzielung der größtmöglichsten Genauigkeit handelt, wird die Treberfiltrationsmethode anzuwenden sein. Das BAILLINGSche Saccharometer sollte als fehlerhaft verlassen werden. (Z. f. ges. Brauw. 28. 753—57. 10/11. 1905. Vortrag auf d. 29. ordentl. Mitgliederversamml. d. wissenschaftl. Stat. f. Brauerei in München.) WOX.

Franz Erban, *Die Fabrikation von Titanpräparaten und deren Verwendung in der Färberei*. Vf. beschreibt ein Fabrikationsverf., nach welchem vor etwa 10 Jahren von einer englischen Firma die Aufschließung von Titanerzen vorgenommen u. ein Prod. hergestellt wurde, welches aus Titanammoniumoxalat, einem sauren Titanoxalat u. etwas freier Oxalsäure bestand. Nach einem ähnlichen Verf. dürfte auch Titankaliumoxalat herstellbar sein.

Im Gegensatz zu DREHER (Färberzeitung 13. 295; C. 1902. II. 1235) fand Vf., daß man durch Einw. von Titanammoniumoxalat auf die mit Tannin oder einem anderen Gerbstoff gebeizte vegetabilische Faser ein schönes, sattes Goldgelb erhält, welches durch vorzügliche Koch- und Waschechtheit ausgezeichnet ist. Auf diesem gelben Tannin-Titangrund kann man einzelne Farben und Nuancen wesentlich rationeller und echter herstellen als auf Tannin-Antimonbeize; in Betracht kommen namentlich Gelb, Braun, Scharlachrot, Grün. Sehr vorteilhaft ist die Tannin-Titanbeize für die Gallocyaninfarbstoffe; es scheint, daß sowohl das Tannin wie das Titan mit dem Mol. des Gallocyanins in Rk. treten; es entstehen so Färbungen von guten Echtheitseigenschaften. Das jetzt im Handel befindliche Titantrichlorid kann ebenso wie Titanammoniumoxalat zum Fixieren von Tannin verwendet werden. (Chem.-Ztg. 30. 145—46. 17/2.) PRAGER.

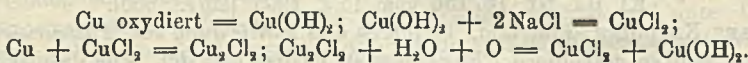
A. Voigt, *Über Stabilität des Zelluloids*. Vf. ist von den Gegenausführungen von K. VOIGT (S. 297) durchaus nicht überzeugt worden, daß die mögliche Entsäuerung der Kollodiumwolle für die Zelluloidfabrikation unnötig sei. Allerdings hebt der starke Kampferzusatz, welchen das Zelluloid erfährt, die Neigung zur Selbstentzündung und zur Explosion ziemlich auf. Leicht entzündlich bleibt es aber immer noch, und je unreiner die Ware ist, umso tiefer liegt der Entzündungspunkt. Dem Vf. haben Zelluloidwollen als Primaprodd. zur Unters. vorgelegen,



welche sogar noch Lakmuspapier röteten und die Jodzinkstärkerk. schon nach 2 Min. zeigten; es ist tatsächlich erstaunlich, daß mit solchem Material nicht öfters Unglück passiert. (Z. f. angew. Ch. 19. 237. 9/2. 1906. [29/12. 1905.] Schönebeck a/E.) Woy.

**K. Voigt**, *Über die Stabilität des Zelluloids*. Vf. erwidert auf die Entgegnung von A. VOIGT (s. vorsteh. Ref.), daß er bei seinen Verss. gerade der verschiedenen Entsäuerung besondere Beachtung geschenkt habe. Diese Verss. ließen jedoch wider Vfs. Erwarten keine wesentlich größere Empfindlichkeit des minderwertigen Zelluloids im Vergleich zu dem guten erkennen, was auch erneute Unterss. bestätigt haben. Die theoretischen Spekulationen von A. VOIGT sind unfruchtbar, solange sie nicht durch experimentelle Beweise gestützt werden. (Z. f. angew. Ch. 19. 286—87. 16/2. [30/1.] Erfurt.) Woy.

**John Sebelien**, *Über die Korrosion und die Reinigung metallischer Antiquitäten*. Nach Axel Krefting sind Al, Zn und Ni widerstandsfähig gegen Natriumchlorid, Luft und Dampf, während Cu nur, Fe stärker in Ggw. von NaCl angegriffen wird; bei Cu, Pb, Zn oder Mg ist das Waschwasser Cl-haltig; die Korrosionsprodd. sind Gemenge von Hydroxyden mit meistens basischen Chloriden oder Carbonaten. Der Korrosionsprozess läßt sich erklären durch die Fähigkeit der Metalle, in verschiedenen Oxydationsgraden aufzutreten, z. B. bei Cu:



Stark dissoziierbare Salze, wie NaCl, können ohne vorhergehende Hydroxydbildung Metalle korrodieren. — Metallischblankes Eisen rostet nicht in lufthaltigem W. bei Abhaltung von CO<sub>2</sub>, z. B. durch alkal. Fl., Alkalien, Na-Phosphat und Borax; setzt man dagegen zu einer solchen Fl., wie Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ein wenig NaCl, so überzieht sich das Fe darin bald mit grünem Eisenphosphat; Fe hält sich in ausgekochter Lsg. von K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>; bei Zugabe von wenig ausgekochter NaCl-Lsg. zu dieser Fl. färbt sich das Fe an der Oberfläche sofort blau. — Zur Reinigung eiserner Gegenstände (vgl. RHOUPOPOULOS, S. 104) umwickelt man diese mit Zinkstreifen derart, daß freigelegtes Eisen u. Zn an einigen Stellen sich berühren, u. reduziert dann durch Einstellen in 50%ig. NaOH; nach 1 Tag ist der Rost weg, man spült mit dest. W., A., trocknet und reibt mit einer Lsg. von Paraffin u. PAe. (Chem.-Ztg. 30. 56. 24/1. Kristiania.) BLOCH.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 2c. Nr. 167244 vom 13/7. 1904. [22/1. 1906].

**Rademanns Nahrungsmittelfabrik m. b. H.**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung eines längere Zeit frischbleibenden, zellulosereichen Brotes*. Bei Darmträgheit, Fettleibigkeit u. Zuckerkrankheit hat sich ein Brot aus Weizenschrot, Weizenmehl, Salz, Hefe und einem Zellulosezusatz als sehr geeignet erwiesen; um sein solches meist nur in kleinen Mengen genossenes Brot längere Zeit hindurch frisch zu erhalten, wird nun die zur Herrichtung des Teiges benutzte Hefe mit Hilfe eines wss., geklärten Auszuges aus *Johannisbrot* aufgelöst, wodurch außerdem eine Geschmackverbesserung bewirkt wird.

**Kl. 2c. Nr. 167 697** vom 7/1. 1903. [8/2. 1906].

**Charles Antoine Heudebert**, Nanterre (Seine, Frankreich), *Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen kohlehydratfreien Brotes*. Das aus Patent 156797 (vgl. C. 1905. I. 51) bekannte Verf. zur Herst. eines glutenreichen Brotes wird dahin verbessert, daß man aus fast reinem, etwa 96%<sub>ig</sub>. *Gluten* u. *Eiweiß* (*Plasmon*), bezw. *Kasein* mittels Hefe einen Teig herstellt, diesen in Formen bringt, backt u. das erhaltene Prod. nach dem Backen trocknet. Durch den Zusatz von *Kasein* wird das sonst ohne Beigabe von gewöhnlichem, backfähigem Mehl nicht backfähig, *Gluten* backfähig gemacht und ergibt ein für *Zuckerkranke* geeignetes, nahrhaftes und leicht verdauliches, sowie schmackhaftes Gebäck.

**Kl. 6b. Nr. 167491** vom 21/5. 1904. [25/1. 1906].

**Gebrüder Fuchs**, Schwäb. Gmünd, *Verfahren zur Herstellung alkoholfreien Bieres*. Geschrotenes Malz wird mit Hopfen in h., aber nicht kochendem W. unter ständigem Umrühren eingemaischt und die ganze Würze längere Zeit gekocht. Nach der Abkühlung unter dem Siedepunkt wird sie sodann durch einen Zusatz von Malzmehl völlig verzuckert, von den Trebern und dem Hopfen getrennt und mit Kohlensäure imprägniert. Nachdem das Getränk auf Flaschen gezogen ist, wird es noch in einem Dampfbad pasteurisiert, wodurch jegliche Gärung verhindert und die Haltbarkeit des *alkoholfreien Bieres* gesichert wird.

**Kl. 6a. Nr. 167136** vom 15/3. 1905. [25/1. 1906].

**Franz Knipping**, Elberfeld, *Verfahren und Einrichtung zum Pasteurisieren von Bier und anderen gashaltigen Flüssigkeiten in Fässern oder dgl.* Die Pasteurisierung des Bieres und dgl. geschieht unter Ausschluss der Luft und unter Gegendruck von Kohlensäure oder einem anderen geeigneten Gase in der Weise, daß die mit Bier oder dgl. gefüllten Fässer durch eine gemeinsame, für jedes einzelne Faß abschließbare Leitung mit einem Kohlensäure oder dgl. unter Druck enthaltenden Behälter einerseits und mit einer Wassersäule andererseits derart in Verb. stehen, daß während des Pasteurisierens und Abkühlens des Bieres der Druck in den Fässern sich selbsttätig regelt und nahezu konstant bleibt.

**Kl. 8a. Nr. 167 632** vom 17/12. 1901. [10/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 143104 vom 18/6. 1901.)

**Carl Kübler**, Elmshorn, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzielung von melangeartigen Farbenwirkungen auf Geweben*. Nach dem Hauptpatent werden melangeartige Farbenwirkungen auf Geweben dadurch erzielt, daß ein durch den Rauhpapierprozess erzeugter Faserflaum in einer oder mehreren dem Grundgewebe gegenüber abweichenden Farben so angefärbt, angeätzt oder angebleicht wird, daß der Grund wenig oder gar nicht mit anfärbt. Dies soll nun in der Weise geschehen, daß die Farbe oder die zur Erzeugung derselben dienende Beize mit Hilfe von Rauorganen oder ähnlich wirkenden Hilfsmitteln auf die Faser des Flaums übertragen werden. Dazu wird die Farbe oder Beize vorteilhaft auf den Kratzerbeschlag einer Raumaschine aufgebracht und von den Kratzern in die Flaumfaser eingestrichen, was mehrfach wiederholt werden kann, wobei zwischen dem jedesmaligen Aufstreichen vorteilhaft ein Nachrauhnen des Flaumes stattfindet.

**Kl. 8m. Nr. 167348** vom 14/7. 1904. [26/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166308 vom 13/2. 1904; vgl. Seite 716.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser*. Das Verf. des Hauptpat. kann nun auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die Leuko-

verb. aus den beiden Komponenten zunächst auferhalb der Faser herstellt, dann im Färbe- oder Druckweg auf die Faser bringt und durch Oxydation den Farbstoff auf der Faser entwickelt und fixiert. Man erzielt hierdurch ein gleichmäßigeres u. sicheres Resultat als mit der Mischung aus den einzelnen Komponenten.

Kl. 8n. Nr. 167530 vom 26/4. 1905. [8/2. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weis- und Bunttätzen gefärbter Böden*. Gewisse Azofarbstoffe, so das  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux liefern selbst bei Anwendung von Hydrosulfit N. F. (Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Hydrosulfit und von Rongalit C (formaldehydsulfoxylaures Natrium) ungenügende Ätzaffekte. Diese lassen sich nun doch erzielen, wenn man den stark alkal. Druckpasten aufser den genannten Reduktionsmitteln *Metallsalze*, insbesondere *Eisen-, Zinn- u. Nickelsalze* zusetzt. Eine für diese Zwecke geeignete alkal. Eisenlsg. wird z. B. erhalten durch Mischen einer Eisenchlorid- und einer von Carbonat möglichst freien Ätzkalilsg. mit Glycerin.

Kl. 12a. Nr. 167422 vom 10/11. 1904. [23/1. 1906].

Eduard Theisen, München, *Verfahren zur Erzielung einer mehrfachen Wärmeausnutzung in Verdampfapparaten*. Um eine mehrfache Wärmeausnutzung in Verdampf-, Destillier- u. dgl. App., bei welchen die Dämpfe des einen zur Beheizung des anderen dienen, zu erzielen, werden die in einem Verdampfkörper aus der zu verdampfenden M. erzeugten Dämpfe, Gas- und Luftteilchen durch in die Zwischenleitung eingeschaltete Propeller oder dgl. abgesaugt und hierauf unter Druck der Heizfläche (Heizkörper, Heizmantel) des jeweils nächsten Verdampfkörpers zwangsweise zugeführt und durch Kondensation verdichtet. Hierdurch wird einerseits in dem einen Verdampfraum eine wirksame Luftverdünnung erhalten, und andererseits werden die aus diesem Verdampfkörper mitkommenden Luft- u. unkondensierbaren Gasteilchen aus dem Heizraum des nächsten Körpers aus regulierbarer Auslaßöffnung desselben herausgedrückt, wodurch eine erhöhte Leistung u. eine mehrfache Wärmeausnutzung, jedoch ohne Vakuumpumpe und besonderen Kondensator, bewirkt wird.

Kl. 12a. Nr. 167010 vom 16/6. 1903. [27/1. 1906].

Christian Buhmann, Itzehoe, *Verfahren und Apparat zum Auswaschen von Filtermasse*. Um das Waschen von Filtermasse mittels Durchspülung der M. mit einer Waschflüssigkeit intensiver zu gestalten, erfolgt nun die Durchspülung der M. nacheinander von zwei Seiten, und die Schmutzteile werden einmal von oben nach unten u. das andere Mal von unten nach oben abgeführt. Hierzu dient ein Behälter mit die Filtermasse zwischen sich aufnehmenden Siebböden, wobei unter jedem dieser Böden ein Flüssigkeitseinlaß mit Stellhahn und unter dem unteren, sowie über dem oberen Boden Ablässe angeordnet sind, zum Zwecke, die Waschflüssigkeit nach Belieben von oben nach unten und von unten nach oben durch den App. treiben zu können.

Kl. 12g. Nr. 167423 vom 12/11. 1904. [22/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen*. Manche Substanzen, besonders sehr feinpulverige, werden sehr schwer vom W. benetzt, was sehr lästig ist, wenn solche Körper in W. oder wss. Lsgg. gel. werden sollen. Sie schwimmen auf der Oberfläche der Lösungsmittel und lösen sich erst, wenn sie durch starkes, langandauerndes Rühren benetzt worden sind. Derartige schwer benetzbare Körper benetzen sich nun sofort, wenn man ihnen vor dem Übergießen mit W.  $\frac{1}{2}$ —3%

Seifenpulver zusetzt. Dafs Seifenlsgg. leichter benetzen als W., ist bekannt. Beim Färben von Baumwolle werden deshalb dem Färbebade oft Seife oder ähnliche Substanzen, wie Türkischrotöl, zugesetzt, damit die Flotte die im rohen Zustande sich schwer netzende Baumwolle rasch und gleichmäfsig durchdringt. Bei pulverförmigen Substanzen aber, die sich schwer netzen, wirkt ein Zusatz von Seife zum W. sehr wenig oder gar nicht. Die Wrkg. wird in jedem Falle weit übertroffen durch Zusammenreiben trockner Seife mit dem Pulver.

**Kl. 12 g. Nr. 167424** vom 17/3. 1905. [22/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167423 vom 12/11. 1904; vgl. vorstehend.)

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.** Für die Ausführung des Verf. des Hauptpatents in grösserem Mafsstabe ist es noch vorteilhafter, und wird eine noch innigere Vermischung herbeigeführt, wenn man nicht fertig bereitete Seife in Anwendung bringt, sondern dieselbe erst beim Mischen entstehen läfst. Dies bewirkt man dadurch, dafs z. B. das leicht benetzbar zu machende trockne, pulverförmige Material unter Zusatz trockner Soda fein gemahlen und dann mit der entsprechenden Menge von fl. *Ölsäure* nochmals vermahlen wird.

**Kl. 12 i. Nr. 167457** vom 2/12. 1903. [24/1. 1906].

**Hermann Koch, Eisleben, Verfahren zur Gewinnung von reinem Selen aus Bleikammerschlamm.** Das neue Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des *schwefelsauren Bleies*, des Hauptbestandteils des Bleikammerschlammes, in Schwefelsäure mittlerer Konzentration u. besteht darin, dafs man zwecks Auflsg. des Selens den Schlamm mit solcher S. und mit *Kaliumpermanganat* in mäfsiger Wärme behandelt, worauf nach Zusatz von *Chlornatrium* (um *Silber* zurückzubehalten) die resultierende Lauge verd., filtriert und aus dem erhaltenen Filtrat schliesslich das Selen in bekannter Weise durch Reduktionsmittel (schweflige S.) in reinem Zustande ausgefällt wird. Das *Selen* fällt in der Kälte als rotes, amorphes Pulver, welches beim Erwärmen der Lsg. in dieser zu eigentümlich geformten Konkretionen zusammenschmilzt, so dafs die Gewinnung ohne Filtration durch Herausnehmen der nierenförmigen Knollen mittels Sieblöffel erfolgen kann, wodurch das Verf. selbstverständlich sehr vereinfacht und erleichtert wird.

**Kl. 57 b. Nr. 166799** vom 2/3. 1905. [4/1. 1906].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Photographischer Entwickler.** Das durch Einw. von *Chloracetamid* auf *p-Aminophenol* bei Ggw. salzsäurebindender Mittel (event. überschüssiges Aminophenol selbst) erhältliche *p-Oxyphenylglycinamid*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \end{matrix}$ , bietet bei seiner Verwendung als photographischer Entwickler eine Reihe erheblicher Vorzüge vor anderen Entwicklern ähnlicher Art.

**Kl. 85 a. Nr. 166625** vom 10/2. 1903. [9/1. 1906].

**Eugène Pellas und Julien Legrand, Paris, Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Permanganate bei gleichzeitiger Zuleitung des elektrischen Stromes.** Die bekannte Reinigung von W. (namentlich die Bakterienabtötung) mittels wasserlöslichen Permanganats wird nun wesentlich gefördert, wenn das W. gleichzeitig der Wrkg. des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Gleichzeitig wird hierbei auch ein event. Überschufs des Permanganats als unl. Manganoxyd abgeschieden.