

Apparate.

Ströhlein & Co., *Glashahn aus Konus und aufgeschliffener Kappe*. Mit dem Hahn (Fig. 48) erzielt man einen beliebig starken Ausflusstrom, die Vorrichtung läßt sich leicht reinigen, ist billiger als die Hähne alter Konstruktion und läßt sich als Büretten- oder Abflusshahn beliebig verwenden. (Chem.-Ztg. 30. 272. 28/3. Düsseldorf.) BLOCH.

Schuster-Steinebach, *Kombinierte Saug- und Waschflasche mit Dreiwegehahn und einem bis auf den Boden ragenden Rohre*. Das bis auf den Boden ragende und mit einem einfachen Absperrhahne versehene Rohr (Fig. 49) wird mit einer



Fig. 48.



Fig. 49.

gewöhnlichen Saugflasche verbunden, die durch einen Gummipfropfen luftdicht abgeschlossen ist und mit evakuiert wird. Hat das Filtrat eine bestimmte Höhe erreicht, so wird der Dreiwegehahn am Saugzapfen so gestellt, daß die äußere Luft in die Saugflasche eintreten kann und das Filtrat in das Nebengefäß drückt. Durch einfache Drehung des Dreiwegehahns wird die Filtration fortgesetzt. — Von Vorteil sind die beiden Hähne auch zum bequemen Regulieren der Saugwrkg. (besonders beim Digerieren des Filtrerrückstandes), Vermeiden eines Übersteigens des W. aus der Saugpumpe. — Zur Benutzung als Waschflasche wird der eingeschlossene Trichter herausgenommen und mittels Gummipfropfens durch ein Steigrohr ersetzt, wobei die beiden Hähne wieder zur Regulation des Gasstromes von Vorteil sind. — DRGM. — Zu beziehen von A. EBERHARD vorm. R. NIPPE, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde I. 293. 1/3.) BLOCH.

W. Iwanow, *Ein neues Tropfglas*. Um bei dem S. 425 beschriebenen Tropfglas ein Eindringen von Luft durch das Kapillarrohr nach dem Ausfließen der Fl. zu verhindern, wird in die Gummikappe ein Glashohlkörper so eingefügt, daß er in einer Durchbohrung der Kappe hängt. Der Glaskörper hat oben eine Öffnung und seitlich zwei kleine Löcher und wird mit Watte ziemlich fest gefüllt. Wird

nach dem Ausfließen der Fl. der Finger von der Öffnung gehoben, so strömt die Luft zur Ausgleichung des Druckes nunmehr durch die seitlichen Öffnungen des Glaskörpers in das Gefäß, wobei sie durch die Watte filtriert wird. (Chem.-Ztg. 30. 272. 28/3.) BLOCH.

Randolph Bolling, *Lötlampe für Gasolin oder Gas*. Vf. beschreibt einen im Prinzip nicht neuen, aber für Eisen- und Stahlchemiker bequemen und billigen Brenner für hohe und heisse Temperaturen, der so angebracht ist, daß er fest auf einer hölzernen Unterlage steht, die nach jeder beliebigen Stelle am Laboratoriumstisch transportiert werden kann. Die zugeführte Luft ist Preßluft (von 80 Pfund Druck), die der Hauptleitung entnommen wird. Das Gas wird dadurch dargestellt, daß Luft durch Gasolin gedrückt wird, welches in Stahlflaschen enthalten ist. — Es gelingt mit diesem Brenner, Quarz in einer Minute zur Weißglut zu bringen und Erzschnmelzen und insbesondere Kohlenverbrennungen im Platintiegel raschest durchzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 399—401. März. Lab. of Nova Scotia and Coal Co. Sydney Mines. Cape Breton. Canada.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Zenghelis, *Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente*. Trotzdem der höchste Wert des periodischen Systems in seiner Methodik liegt, folgen ihm die meisten Lehrbücher, wegen der Zerstreung ähnlicher Elemente in verschiedene Gruppen oder Vereinigung unähnlicher unter eine und dieselbe Gruppe, nicht präzise. Der Vf. hat bei Herausgabe seines Lehrbuches (*Εγχειρίδιον ἀνοργάνου Χημείας*, 1905) alle bis jetzt vorgeschlagenen Abänderungen der MENDELJEWSCHEN Tabelle studiert und versucht, die Elemente nach einer methodischen Einteilung zu ordnen, ohne eine wesentliche Umgestaltung des Systems vorzunehmen. Die zu Abweichungen Anlaß gebenden Tatsachen der bisherigen Anordnung sind: 1. Man muß im Widerspruch mit der natürlichen Entwicklung der ersten sieben Gruppen noch eine achte annehmen, welche ganz besonders aus Triaden besteht. Das zwingt dazu, Mn aus dem Fe, Co, Ni herauszunehmen, Au von den Platinmetallen zu trennen und unter Cu und Ag unterzubringen, während Hg, das dem Cu so ähnlich ist, notwendigerweise unter Mg, Zn und Cd kommt. 2. Es ist mißlich, die Metalle der seltenen Erden bloß dem System zu Liebe in verschiedene Gruppen zu ordnen (La unter B, Ce unter C, Pr u. Nd vielleicht unter N und O, Sa unter F etc.), während man Tb und Er meistens gar nicht in der Tabelle anzuführen sucht wegen der Unmöglichkeit, bestimmte, untereinander verschiedene Plätze für sie zu finden. Andere Unregelmäßigkeiten sind die Einfügung des Co vor dem Ni, des Te vor dem J, des A vor dem K. Vf. diskutiert dann ausführlich die zur Überwindung dieser Regelwidrigkeiten vorgeschlagenen Umformungen von STAIGMÜLLER (Z. f. phys. Chem. 39. 245; C. 1902. I. 165), ABEGG (Z. f. anorg. Ch. 39. 366; Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1386; C. 1904. II. 2; 1905. I. 1454), WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 914; C. 1905. I. 1065) und BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 562; C. 1902. I. 618) und verfißt die Anschauung, daß man die zusammengehörigen Elemente ebenso wie zu Triaden zu Tetraden u. Pentaden zusammenscharen könne, daß man solche an ein- und denselben Platz setzen müsse, als ob sie nur ein Element wären (verschiedene Anhäufung der Materie unter sonst gleichen äußeren Verhältnissen bewirkt die Entstehung von sehr ähnlichen Materienarten bei diesen *allomorphen Elementen*) und stellt schliesslich die Elemente in folgender Weise zusammen:

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
1.		H 1,01						
2.	He 4	Li 7	Be 9,1	B 11	C 12	N 14,04	O 16	F 19
3.	Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31	S 32	Cl 35,45
4.	A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55 Fe 55,9 Co 59 Ni 58,7
5.	—	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,93 Ru 101,7 Rh 103 Pd 106,5
6.	Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96	J 126,97
7.	—	Ag 107,93	Cd 112,4	In 115	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,6	
8.	X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9 Ce 140,2 Pr 140,5 Nd 143,6 Sa 150 Gd 156				
9.	—	—	—	Tb 160 Er 166 Tu 171 Yb 173		Ta 183	W 184	
10.	—	Hg 200	—	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 204,8	—	Os 191 Ir 193 Pt 194,8 Au 197,2
11.	—	—	Ra 225	—	Th 232,5	—	U 238,5	—

Diese Tabelle umfasst acht senkrechte Kolonnen, welche je eine Haupt- und Nebengruppe enthalten, wobei die ersten, die Grundelemente, in der Mitte zwischen beiden am Kopf stehen. Durch diese Anordnung können alle Metalle ungezwungen in 16 Gruppen geteilt werden. Diese sind den meisten Einteilungen der Lehrbücher, welche sich auf die allgemeinen u. die analytischen Charaktere der Metalle stützen, entsprechend. Diese 16 Gruppen wären folgende:

- | | |
|--|--|
| I. Gruppe der Alkalimetalle Li, Na, K, Ru, Cs. | IX. 2. Gruppe der seltenen Erden Sa, Gd, Tb, Er, Tu, Yb. |
| II. Gruppe der Alkalierdmetalle Ca, Sr, Ba, Ra. | X. Titangruppe Ti, Zr. |
| III. Magnesiumgruppe Be, Mg. | XI. Zinngruppe Ge, Sn, Pb, Th. |
| IV. Gruppe der Erdmetalle Al, Sc, Y. | XII. Vanadingruppe V, Nb, Ta, Bi. |
| V. Kupfergruppe Cu, Ag, Hg. | XIII. Chromgruppe Cr, Mo, W, U. |
| VI. Zinkgruppe Cd, Zn. | XIV. Eisengruppe Mn, Fe, Co, Ni. |
| VII. Galliumgruppe Ga, In, Tl. | XV. Palladiumgruppe Ru, Rh, Pd. |
| VIII. 1. Gruppe der seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd. | XVI. Platingruppe Os, Ir, Pt, Au. |

Die Einteilung der Nichtmetalle bleibt dieselbe wie bisher. (Chem.-Ztg. 30. 294—95. 4/4.; 316—17. 7/4. Athen.) BLOCH.

G. Tammann, *Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen einzugehen*. Durch die thermische Analyse kann die Anzahl und die Zus. der kristallisierten Phasen ermittelt werden, die der Molekelarten in den Fl. läßt sich bisher auf keine Weise feststellen. Die Frage der Verbindungsfähigkeit der Ele-

mente untereinander kann daher nur auf Grund der Feststellungen an kristallisierten Verbb. beantwortet werden. Es können übrigens noch andere Kristallarten auftreten, wenn die Stoffe zuvor auf höhere Temperatur erhitzt worden sind. Aus den Beobachtungen vieler Forscher können folgende Regeln abgeleitet werden.

1. Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbb., z. B. Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi. Ni und Fe bilden miteinander die Verb. Ni₂Fe, jedoch weder Co mit Ni, noch mit Fe. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Elemente mit den Pt-Metallen, mit denen sie eine natürliche Gruppe bilden, keine Verb. eingehen werden. Fraglich ist, ob nicht nur die aufeinanderfolgenden, sondern alle Elemente einer natürlichen Gruppe keine Verbb. miteinander bilden. Ausnahmsweise besteht übrigens die Verb. JBr; man wird aber an der Gültigkeit der Regel für die centralen Elemente festhalten können.

2. Man findet ferner, daß entweder alle Glieder einer natürlichen Gruppe mit einem beliebigen Elemente Verbb. bilden, oder daß sich keins mit jenem Element verbindet. Die Regel findet z. B. in dem Verhalten des Tl und Bi zu Cu, Ag, Au Bestätigung. Das gleiche findet sich in der Verbindungsfähigkeit dieser Elemente gegen Zn, Cd, Al, Sn, Sb bestätigt, jedoch nicht in Bezug auf die Analogie der Verbindungsformeln. Es finden sich jedoch auch Ausnahmen. Die Regel trifft in 43 Fällen nur achtmal nicht zu, dabei sind alle Metalloide ausgeschlossen, sonst wäre die Statistik noch günstiger.

3. Mit den beiden Regeln korrespondiert eine von KAYSER, RUNGE und RYDBERG gefundene über die Spektren der Glieder einer natürlichen Gruppe. Die Linien der Spektrallinien rücken mit wachsendem Atomgewicht in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne nach dem roten Ende des Spektrums hin, u. die Differenz ν der Schwingungszahlen einer Doppellinie sind dem Quadrat des Atomgewichts proportional. Die Analogie im Bau der Spektren ist auf den analogen Bau der Atome solcher Elemente zurückzuführen; von diesem Gesichtspunkt sind auch die Regeln über die Verbindungsfähigkeit verständlich. (Z. f. anorg. Ch. 49. 113—21. 31/3. [3/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

R. Kremann. *Über die Dissociation geschmolzener Körper.* Als Kriterium eines Dissociationszustandes kann der Umstand gelten, daß der Zusatz einer Komponente zur reinen geschm. Verb. eine geringere Gefrierpunktsdepression bewirkt, als nach der Zahl der zugesetzten Mole zu erwarten ist. Die zur Berechnung des Dissociationsgrades führende Überlegung ist vom Vf. früher am Beispiele von organischen Additionsverbb. erörtert worden (Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. I. 162), doch bedarf diese einer Korrektur, auf die Vf. von ROOZEBOOM aufmerksam gemacht wurde. Doch auch die durch Neuberechnung gefundenen Zahlenwerte für die Dissociationsgrade sind nur als Näherungswerte zu bezeichnen, da sie nur unter Voraussetzung der Gasgesetze in den Schmelzen gefunden worden sind. (Z. f. Elektroch. 12. 259—63. 6/4. [14/3.] Graz.) SACKUR.

A. Thiel, *Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Quecksilber.* Nach Beobachtungen von SCHAUM (Physikalische Ztschr. 1. 5) zeigen zahlreiche Stoffe, wenn sie auf eine unter verd. H₂SO₄ befindliche Hg-Oberfläche gebracht werden, merkwürdige Bewegungserscheinungen. Diese lassen sich durch die Elektrokapillarität, d. h. durch die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Hg von seiner anodischen oder kathodischen Beladung, erklären. Die Ggw. eines Oxydationsmittels wirkt wie eine anodische, die eines Reduktionsmittels wie eine kathodische Beladung. Im Hg wird eine Strömung eintreten, dertart, daß an Orten niederer Oberflächenspannung Oberfläche verschwindet, um an

Orten höherer Oberflächenspannung wieder aufzutreten. Alle von SCHAUM zur Erzeugung von Bewegungen verwendeten Stoffe sind entweder Oxydations- oder Reduktionsmittel. (Z. f. Elektroch. 12. 257—59. 6/4. [8/3.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Jules Amar, *Osmose von Gasen durch eine kolloidale Membran*. Die bisherigen Arbeiten über die Osmose von Gasen erstreckten sich hauptsächlich auf kristallinische Wände von Graphit, Gips etc., und GRAHAM hatte die Vermutung ausgesprochen, daß kolloidale Membranen für Gase undurchlässig seien. Zur Unters. dieser Frage wurde CO_2 von Luft durch eine Schweinsblase gut abgeschlossen und die hindurchdiffundierende Menge CO_2 durch ein Absorptionsmittel fixiert und gewogen. Wurde die Membran feucht eingeführt, so nahm die hindurchdiffundierte Menge CO_2 von Tag zu Tag regelmäÙig ab, in dem MafÙe, wie die Membran eintrocknete. Führt man in den durch die Membran abgeschlossenen Raum konz. H_2SO_4 ein, so verschwindet die Durchlässigkeit nach 15 Tagen vollständig. Eine völlig trockene kolloidale Membran ist also für Gase undurchlässig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 779—81. [26/3.*]) SACKUR.

F. T. Trouton, *Der Dampfdruck im Gleichgewicht mit Stoffen, die verschiedene Beträge von Feuchtigkeit festhalten*. Es wird die Frage aufgeworfen, wie viel W. ein absorbierender Stoff, wie Wolle oder Baumwolle, in einer Atmosphäre von gegebener Feuchtigkeit festzuhalten im Stande ist. Die Verss. ergaben, daß 1. die absorbierte Menge bei verschiedenen Temperaturen nur von dem Verhältnis des herrschenden Dampfdruckes zum Sättigungsdruck abhängt, und daß 2. durch Verminderung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur die absorbierte Menge nach einer parabolischen Gleichung abnimmt. Diejenigen Kurven des Temperatur-Druckdiagramms, längs deren das Verhältnis von Dampfdruck zu Sättigungsdruck konstant ist, werden zweckmäÙig als „*isohygommetrische*“ Kurven, diejenigen, die als Abzisse die Temperatur, als Ordinate den Dampfdruck bei einem gegebenen konstanten Gehalt des Stoffes an Feuchtigkeit enthalten, als „*Isoneren*“ bezeichnet (von *νηκος* = Feuchtigkeit). Die Isoneren können auch bis über die kritische Temperatur hinaus sich erstrecken, da ja z. B. auch Gase oberhalb derselben von festen Körpern okkludiert werden. Sie werden an der kritischen Temperatur umknicken und dann langsamer als zuvor ansteigen. Die Verlängerung einer solchen Isonere zu tiefen Temperaturen gestattet z. B., die Wrkg. der Holzkohle zur Darst. hoher Vakua voraus zu berechnen. Kapillarkräfte allein genügen nicht, die Absorption zu erklären. Es müssen noch spezifische Anziehungskräfte zwischen dem festen Stoff u. dem Dampf bestehen, die stärker sind als die Kräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen, da ja nur die letzteren oberhalb der kritischen Temperatur überwunden werden. Für die Mischung eines Stoffes ohne Dampfdruck, wie z. B. H_2SO_4 , mit W. gilt für eine konstante Temperatur nach RÉGNAULTS Messungen angenähert dasselbe Dampfdruckgesetz, wie für die Dampfdrucke der Systeme Flannel mit verschiedenen Mengen W.

Die quantitativen Verss. wurden gemeinsam mit B. Pool ausgeführt, und zwar mit Flannel. Dieser wurde mit einer bestimmten Menge W. befeuchtet und in einem evakuierbaren Kolben sein Dampfdruck manometrisch gemessen. Die Temperatur wurde bis nahe an 100° variiert. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 292—314. 29/3. [25/1.*]) SACKUR.

Samuel Edward Sheppard, *Theorie der alkalischen Entwicklung, mit Bemerkungen über die Affinitäten einiger Reduktionsmittel*. (cf. S. 1077.) Alle untersuchten Entwickler waren schwache SS.; in überschüssigem Alkali ist daher die

wirksame Ionenkonzentration proportional der Gesamtkonzentration des Entwicklers. Die Methoden zum quantitativen Studium des Entwicklungsvorganges sind schon früher mitgeteilt worden (Proc. Royal Soc. London 74. 447; C. 1905. II. 6) die folgende Tabelle enthält die Resultate. Es bedeutet R das Reduktionsvermögen, d. h. die von einer Molekel Entwickler reduzierten Ag-Molekeln, K die Geschwindigkeit in $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. bei 20°, E die Wirksamkeit, d. h. die Geschwindigkeit verglichen mit Ferrooxalat pro reduzierte Ag-Molekel, $T. C.$ den Temperaturkoeffizienten $\frac{K + 10^0}{K}$, und F die Energie, d. h. die Konzentration von Bromid, welche dieselbe Verzögerung hervorrufen, wie $\frac{1}{10}$ -n. Bromid in Ferrooxalat:

Entwickler	R	K	E	$T. C.$	F
Ferrooxalat	1	0,061	1,00	1,70	1,00
Hydroxylamin	1	0,305	5,0	2,10	1,13
Hydrochinon	2	0,146	1,2	2,80	0,52
p-Aminophenol	(2)	0,550	4,5	1,5	3,4
Methyl-p-aminophenol	(2)	0,500	4,4	1,25	

(J. Chem. Soc. London 89. 530—50. März. Univ. College. London.) SACKUR.

Meyer Wildermann, *Galvanische Ketten, hervorgerufen durch die Wirkung des Lichts. — Die chemische Statik und Dynamik reversibler und irreversibler Systeme unter dem Einflusse des Lichts. (2. Mitteilung.)* Auch unter dem Einflusse des Lichts gilt in homogenen Systemen für die Reaktionsgeschwindigkeit und das Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz. Für die Veränderung der EMK. einer Elektrode durch Licht gilt das früher Gesagte (Proc. Royal Soc. London 74. 369; C. 1905. II. 288 u. S. 1394). Es wird eine ausführliche theoretische u. experimentelle Begründung gegeben. Für heterogene Systeme, die nur durch die Wrkg. des Lichtes reagieren, gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten, die der Vf. für die Rkk. heterogener Systeme im Dunkeln aufgestellt hat (Z. f. physik. Ch. 30. 348; C. 99. II. 1013), jedoch erst nach Ablauf einer Induktionsperiode. Die Beweisführung selbst wird in dem vorliegenden Auszuge nicht mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 274—77. 29/3. [25/1.*]) SACKUR.

P. Villard, *Über den Mechanismus des positiven Lichtes.* Die positiven Lichterscheinungen in GEISSLERSchen Röhren verändern sich nicht, auch wenn der Gasdruck in weiten Grenzen variiert wird. Es werden Verss. betreffend seiner magnetischen Ablenkbarkeit in einem Bereich von 1—5 cm Hg-Druck ausgeführt. Die Diskussion der eintretenden Ablenkungen führt auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie zu dem Resultat, daß die positive Lichtsäule aus einer Kette von ruhenden Gasteilchen besteht, die vom Strom durchflossen werden. Das Leuchten wird wahrscheinlich durch den Stromdurchgang hervorgerufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 706—9. [19/3.*]) SACKUR.

Ch. Fabry u. H. Buisson, *Über die Anwendung der Cooper-Hewittschen Lampe als monochromatische Lichtquelle.* Das Spektrum des Quecksilberbogens enthält nur einige wenige Strahlen, die leicht durch geeignete Absorptionsmittel zu isolieren sind. Da die COOPER-HEWITTSche Quecksilberlampe billig und bequem arbeitet, so ist sie als monochromatische Lichtquelle sehr zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 784—85. [26/3.*]) SACKUR.

Henry Alexander Miers u. Florence Isaac, *Die Brechungsexponenten kri-*

stallisierender Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung des Überganges vom metastabilen in den labilen Zustand. (J. Chem. Soc. London 89. 413–54. März. Mineralog. Abteil. Univ.-Museum. Oxford. — C. 1906. I. 1075.) SACKUR.

Philip Blackman, *Quantitative Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme eines Gases und seiner molekularen Konstitution*. Bekanntlich ist in der üblichen Bezeichnungsweise $c_p - c_v = R$ u. $\gamma = 1 + \frac{R}{c_v}$. Da c_v mit steigender Temperatur zunimmt, muß γ abnehmen. Tritt eine Dissociation des Gases ein, so muß γ zunehmen, bis es bei vollständiger Dissociation ein Maximum durchläuft und dann infolge des Wachsens von c_v wieder abnimmt. Ist γ_{Min} der Minimums- u. γ_{Max} der Maximumswert von γ , so läßt sich der Prozentgehalt der Dissociation des Gases x bei beliebiger Temperatur berechnen aus der Gleichung: $x = \frac{\gamma_x - \gamma_{\text{Min}}}{\gamma_{\text{Max}} - \gamma_{\text{Min}}}$. (Chem. News 93. 145. 30/3. East London Techn. College.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Maitland, *Über das Jodpotential oder das Ferri-Ferropotential*. Die Konstante des Jodpotentials wird gewöhnlich in zwei verschiedenen Zahlenwerten angegeben, je nachdem sie für an J_2 gesättigte (A_1) u. für J_2 $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. (A_2), die an Jodionen ebenfalls n. sind, definiert wird. Da die Jodsättigung bei 25° 0,0013 Mol./Liter beträgt, so ist der Unterschied beider Werte = 0,0849 Volt. Zur nochmaligen genauen Best. dieser Größe wurden die Potentiale von Pt-Elektroden bei verschiedenem Gehalt an J_2 und KJ gegen die Normalkalomelektrode bei 25° ausgeführt u. für die Konstante die Werte $A_1 = 0,2569$ und $A_2 = 0,3418$ Volt bestimmt. Die Konzentration des J_2 wurde aus Verteilungsverss. mit CCl_4 berechnet. Die Zahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den von SAMMET (S. 432) gefundenen, nämlich $A_1 = 0,341$. Es ist möglich, diesen Wert durch das Ferri-Ferropotential zu kontrollieren. In Ergänzung der Messungen von PETERS (Z. f. physik. Ch. 26. 193; C. 98. II. 321) wurde dieses in Mischungen von Ferro- u. Ferrinitrat, die am weitgehendsten dissociiert sind, zu $0,460 + 0,0591 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{\text{Fe}^{++}}$ gegen die Normalelektrode bei 25° bestimmt. In Gleichgewichtslsgg., die durch Reduktion von Ferrisalz durch KJ oder Oxydation von Ferrosalz durch Jod erhalten werden, muß das Potential einer Pt-Elektrode sowohl durch den Quotienten $\frac{\text{Fe}^{\cdot}}{\text{Fe}^{+++}}$ wie durch $\frac{J_2}{(J^{\cdot})^2}$ gegeben sein. Da diese beiden analytisch bestimmbar sind, so ergibt der Vergleich des berechneten mit dem beobachteten Potential eine Kontrolle der Normalpotentiale, nach den Gleichungen: $\log \frac{(\text{Fe}^{\cdot})}{(\text{Fe}^{+++})} = \frac{0,460 - \varepsilon}{0,0591}$ und $\log \frac{(J_2)}{(J^{\cdot})^2} = \frac{\varepsilon - 0,3415}{0,02955}$.

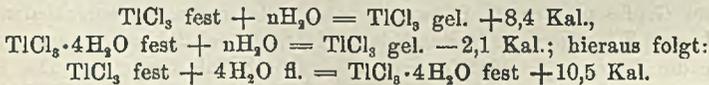
Der Vers. ergab gute Übereinstimmung. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes fällt bei der Reduktion des Ferrisalzes das Eisenpotential, während das Jodpotential steigt. Tatsächlich wurde ein Ansteigen des Potentials beobachtet: mithin spricht die Elektrode in der gemeinsamen Lsg. vornehmlich auf das Jodpotential an. (Z. f. Elektroch. 12. 263–68. 6/4. [23/3.*] Anorg. u. phys.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. Breslau.) SACKUR.

Norman Smith, *Langsame Oxydation bei Gegenwart von Feuchtigkeit*. (J. Chem. Soc. London 89. 473–82. März. Manchester. Univ. — C. 1906. I. 813.) SACKUR.

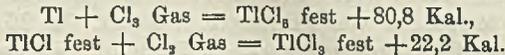
A. Siemens, Zur Kenntnis des Phosphors und der Schwefelphosphorverbindungen. Wegen des Verbotes eines Gehaltes von freiem gelbem P in Zündhölzern u. anderen Zündwaren sind die für solche Zwecke anwendbaren Phosphorpräparate des Handels (Schwefelphosphorverb., roter P und SCHENCKEScher hellroter P) auf einen Gehalt an freiem gelbem P zu prüfen. Bei Darst. von S-P-Verbb. aus rotem P konnte ein Teil des letzteren in gelbem P umgewandelt werden; doch glaubt die Technik, daß die Temperatur zu einer derartigen Umwandlung nicht hoch genug ist. — Zum Nachweis des gelben P in diesen Präparaten existiert noch kein sicheres Verf., denn die Methoden der Prüfung, resp. die Erklärungen über das Phosphorleuchten von JUNGFEISCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 444; C. **1905**. I. 851) u. von VIGNON (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1449; C. **1905**. II. 166) widersprechen einander. Die Beobachtungen von JUNGFEISCH lassen sich leicht bestätigen, es läßt sich zeigen, daß unter gewissen Bedingungen auch der rote P das von JUNGFEISCH gefundene niedere Oxyd zu bilden vermag. — Als Zersetzungsprodd. von älteren, nicht unter völligem Luftabschluß aufbewahrten Handelsprodd. von S-P-Verbb. finden sich Oxyde des P, besonders das von VIGNON nicht angegebene P_2O_3 , in nicht unbeträchtlicher Menge. — Der BOULOUCHESche rote Körper (*Phosphorsubjodid*) (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 256; C. **1905**. II. 742) dürfte nichts anderes als hellroter, d. h. fein verteilter roter P sein, der aus der CS_2 -Lsg. Phosphorjodür bei seiner Ausscheidung mit niedergerissen hat. (Chem.-Ztg. **30**. 263 bis 264. 24/3. 271—72. 28/3.)

BLOCH.

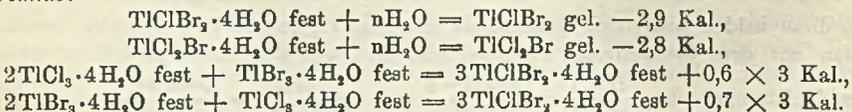
V. Thomas, Über die Halogenverbindungen des Thalliums. I. Thermochemie der Thallihaloide. Thallchlorid:



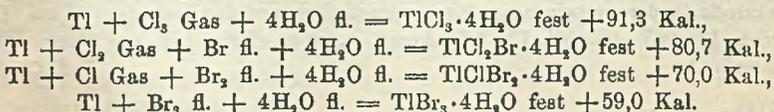
Aus der Bildungswärme des wasserhaltigen Trichlorids nach THOMSEN berechnet sich:



Thallbromid: $\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ fest} + n\text{H}_2\text{O} = \text{TlBr}_3 \text{ gel.} + 2,2 \text{ Kal.}$ Aus diesem Wert und der bereits bekannten Bildungswärme des Thallbromids in Lösung berechnet sich: $\text{Tl} + \text{Br}_3 \text{ fl.} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ fest} + 59 \text{ Kal.}$ — Beim Mischen der Lsgg. des Thallchlorids und -bromids treten keine thermischen Erscheinungen auf; die Chlorobromide des Tl sind also in Lsg. völlig dissoziiert. — *Thallchlorobromide:*



Diese thermochemischen Bestst. bestätigen die chemische Existenz der Thallchlorobromide; die Hypothese von isomorphen Gemischen muß demnach aufgegeben werden.



Chlorhydrat des Chlorids: Während das wasserhaltige Chlorid sich mit HCl-Gas

unter B. des Chlorhydrats, $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, verbindet, tritt eine solche Verb. mit dem wasserfreien Chlorid nicht ein.

Chlorierung des Thallochlorids auf trockenem Wege: Die Einw. eines noch so großen Überschusses von fl. Cl führt stets nur zum Chlorid Ti_2Cl_6 , diejenige von Cl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur und völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit zum Dichlorid, Ti_2Cl_4 . In der Hitze gelingt die vollständige Chlorierung unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen niemals; unter 6–7 Atm. Druck im Rohr entstehen geringe Mengen des wasserfreien Chlorids in Form eines weissen, anscheinend kristallinischen Sublimats, häufig verunreinigt durch ein gelbliches, niederes Chlorid. Während das auf nassem Wege bereitete Chlorid bei 25° schm., wird dieses Chlorid in einer Cl-Atmosphäre unter Druck nicht vor 60 – 70° fl. Es ist nicht unmöglich, das niedrige F. des auf nassem Wege bereiteten Chlorids auf die Ggw. einer Spur W., die selbst über P_2O_5 nicht zu entfernen ist, zurückzuführen wäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 838–41. [2/4.*]) DÜSTERBEHN.

Georges F. Jaubert, *Über die technische Darstellung des Calciumhydrürs*. Die technische Darst. des Calciumhydrürs zerfällt in 2 Phasen, in die Darst. des metallischen Ca und die Umwandlung des letzteren in Hydrür. Die Darst. des metallischen Ca erfolgt durch Elektrolyse von geschmolzenem CaCl_2 ; 100 kg Ca erfordern zu ihrer Darst. innerhalb 24 Stunden 150 Kilowatts. Dieses Ca wird in horizontalen Retorten einige Stunden in einem H-Strom auf hohe Temperaturen erhitzt. Das technische Calciumhydrür bildet weisse bis graue, unregelmässig poröse Stücke von beträchtlicher Härte, die ca. 90% CaH_2 enthalten, während der Rest größtenteils aus Nitrid und Oxid besteht. 1 kg dieses technischen Hydrürs entwickelt in Berührung mit W. etwa 1 cbm reinen H. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 788 bis 789. [26/3.*]) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Untersuchungen über die seltenen Erden*. Vf. fasst seine seit der früheren eingehenden Zusammenstellung (Ann. Chim. Phys. [7] 19. 184; C. 1900. I. 516) u. die gemeinsam mit H. LACOMBE ausgeführten Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 136; C. 1901. I. 437; C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 792; C. 1904. I. 52; C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 84. 627; C. 1904. I. 541. 1106; C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1166; C. 1904. II. 85; C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 736; C. 1905. I. 67; C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 583; C. 1905. I. 995; C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1233; C. 1905. II. 19; C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222; C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 954; C. 1906. I. 325; C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 205; C. 1906. I. 641) ausführlicher zusammen. Einleitend stellt er unter anderem die Vermutung auf, das zwischen den seltenen Erden und den radioaktiven Körpern enge Beziehungen bestehen müssten, besonders zwischen Ac und Ne u. Sa, und weist darauf hin, das die Trivalenz der seltenen Erden durch den Nachweis der Analogie mit dem Bi sichergestellt sei.

Die Theorie des Fraktionierens, besonders mit Rücksicht auf das Verhalten der isomorphen Salze, die Verwendung sogen. trennender Elemente, z. B. des Bi, die Technik des Fraktionierens werden auseinandergesetzt, die Kontrollmittel, wie Färbung der Salze, Absorptions-, Funkenspektren, Atomgewichtsbest., Phosphoreszenz besprochen und die angewandten allgemeinen Trennungsmethoden und die Gesetzmässigkeit in der Reihenfolge der seltenen Erden diskutiert. Vf. stellt dabei das Gesetz auf: „Die seltenen Erden klassifizieren sich rücksichtlich der Löslichkeit ihrer Salze in einer festen Ordnung“, und ordnet sie danach in folgende Reihe: Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Yttrium, Erbium, Thulium, Ytterbium, obwohl gelegentlich Ausnahmen (Löslichkeit der Äthylsulfate und der Nitrate) vorkommen u. auch bei

der Ordnung nach der GröÙe der At.-Geww. Yttrium eine andere Stellung erhält. Diese neue Aufreihung hat sich bereits als guter Führer bei der Trennung der Erden erwiesen, u. Vf. glaubt, daß sie auch für andere physikalisch-chemische Eigenschaften gelten wird. (*Journal de Chimie Physique* 4. 31—66. 26/2.) MEUSSER.

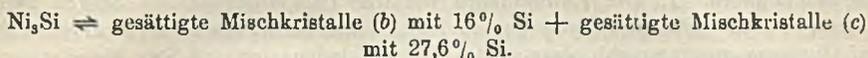
Jean Becquerel, *Über die Veränderung der Absorptionsbanden eines Kristalles im Magnetfelde*. Bekanntlich haben die doppelbrechenden Kristalle mehrere Absorptionsspektren, die einachsigen speziell besitzen 2, ein ordentliches, entsprechend den Schwingungen normal zur optischen Achse, und ein außerordentliches, entsprechend den parallelen Schwingungen. Der Vf. untersucht diese beiden Spektren für den einachsigen *Xenotim* (*Yttriumphosphat*, enthaltend *Erbium* und seltene Erden) mit Hilfe eines ROWLANDSchen Gitters. 2 Gruppen von Banden, im Rot und im Grün, wurden ausführlich untersucht und gleichzeitig ihre Veränderung in einem Magnetfelde von etwa 31800 C.G.S.-Einheiten bestimmt. Einige Banden werden viel stärker verrückt, als sich aus der GröÙe des Zeemaneffekts in Metalldämpfen erwarten lieÙ. Die Veränderung der Banden ist in hohem Maße abhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Auch ihre Intensitäten werden von diesem beeinflusst. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 775—79. [26/3.*]) SACKUR.

N. Slomnesco, *Über die Einwirkung der Xanthinleukomaine auf Kupfer*. Theobromin, Theophyllin, Harnstoff, wahrscheinlich auch die anderen Xanthinleukomaine, sowie andere analoge Basen besitzen die Eigenschaft, Cu aus dessen Lsgg. in Form von gelbem Hydrat zu fällen, jedoch handelt es sich hier nicht nur um eine einfache Reduktion, sondern auch um die B. von Verb. dieser Basen mit dem gelben Cuprohydrat. Eine wss. Lsg. der genannten Basen schlägt aus einer Kupfersalzlsg. sämtliches Cu nieder; sie wäre ein Mittel zum Nachweis von Cu in Trinkwässern, ebenso wie CuSO_4 ein Mittel zur Verhütung der Harnsäurebildung. Die Ungiftigkeit des Cu in gewissen Dosen führt Vf. auf die Fällung des Cu durch die Xanthinbasen im Organismus zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 789—90. [26/3.*]) DÜSTERBEHN.

W. Guertler u. G. Tammann, *Die Silicide des Nickels*. Die Vf. haben ein Zustandsdiagramm der Ni-Si-Legierungen mit denselben Mitteln und nach der gleichen Methode ausgearbeitet, wie früher daß der Fe-Si-Legierungen (vgl. Z. f. anorg. Ch. 47. 163; C. 1905. II. 1488). Das Porzellanschmelzrohr wurde von der Ni-Si-Schmelze weniger angegriffen als bei den früheren Verss. Die benutzten Stoffe Ni und Si wurden analysiert und ihre Verunreinigungen in Rechnung gezogen. Die %-Zahlen im folgenden bedeuten Atomprozente.

1. Legierungen von 0—33,3% Si. Das Maximum im Punkte C der Schmelzkurve entspricht der Verb. Ni_3Si (ca. 1309°) 33,3% Ni. Diese bildet mit Ni Mischkristalle, die bei 1153° durch eine Lücke zwischen 11,6—27,6% Si unterbrochen werden. In den Legierungen von 0—27,6% Si vollziehen sich unterhalb der eutektischen Temperatur (B in der Kurve 1150°) weitere Umwandlungen, durch die die primäre Struktur völlig verändert wird. Legierungen von 0—11,6% Si stellen bei der Kristallisation Konglomerate von homogenen Mischkristallen dar. Legierungen mit 4,7 (10%) Si verlieren ihre Magnetisierbarkeit bei ca. 670 (910°), erhalten sie wieder bei 640 (900°). Legierungen von 14,8 (20,2%) waren noch bei 1000° schwach magnetisch. Reguli von 11,6—27,6% Si entsprechen nur nach dem Abschrecken von ca. 1150° den Vorgängen bei der Kristallisation aus der Schmelze. Die langsam abgekühlten zeigen mit 20—25% eine ganz andere Struktur als die abgeschreckten, in dem die Kristallarten noch aufeinander reagieren. Der langsam ge-

kühlte Regulus (24,8%) besteht aus großen, plattenförmigen Kristallen von wahrscheinlich Ni_3Si , das verklebende Element ist sehr gering. Der schnell gekühlte Regulus besteht aus abgerundeten Polyedern mit wenig Eutektikum undeutlicher Struktur. Die Platten haben sich jedenfalls aus beiden bei 1125° gebildet nach der Gleichung:



Die komplizierten Verhältnisse der polymorphen Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Mischkristalle etc. lassen sich ohne das Zustandsdiagramm nicht gut beschreiben, es wird darüber auf das Original verwiesen. I. Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit kann man aus den Ni-Si-Legierungen von 0—11% Si drei Modifikationen bei Zimmertemperatur erhalten. 1. β -Kristalle von unter sich übereinstimmender Zus., 2. α -Kristalle, 3. Gemenge von β -Kristallen verschiedener Zus. II. Reguli von 11,6—16% müssen hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkristall *b* und Resten von *a* u. *c*, aus denen sich *b* bildet, bestehen. III. Die Verhältnisse der Legierungen von 16—27,6% Si sind oben schon im wesentlichen besprochen worden.

2. Legierungen von 33,3—50% Si. 50% Si entspricht die Verb. NiSi , als Maximalpunkt 1000° eines sehr flach verlaufenden Kurvenastes. Bei langsamer Abkühlung wird die Struktur der Reguli von 33,3—50% Si vollständig verändert, weil sich zwischen 760 und 830° in den Legierungen eine chemische Rk. vollzieht. Die Schiffe schnell gekühlter Legierungen von 33,3—39,7% Si bestehen aus Packeten kleiner, untereinander paralleler Blättchen, ohne Eutektikum. Legierungen von 39,7—50% haben alle dasselbe Eutektikum aus gesättigtem Mischkristall *d* u. Verb. NiSi . Werden die Temperaturen der Legierungen zwischen 33—37,5% Si beim Abkühlen langsam überschritten, so bildet sich aus den homogenen Mischkristallen eine neue Kristallart, glänzende Nadeln, die sich in drei Richtungen unter 60° schneiden. Mit steigendem Si wird der Winkel zweier Nadelrichtungen kleiner, bis diese bei 35,3% fast parallel sind. Bis 40% nehmen die hellen Nadeln an Menge zu, dann bis 50 ab. Den Änderungen der Menge entspricht die Zeitdauer der Haltepunkte. Deren Existenz beweist, daß es sich hier um eine Rk. im non-varianten System handelt. Es bildet sich aus den Verb. Ni_3Si (33,3%) und NiSi (50%) die Verb. Ni_3Si_2 (40%). Die beiden ersteren sind im kristallisierten Zustande gemischt. Über die Ermittlung der Zus. aus den Haltepunkten und der des gesättigten Mischkristalles vgl. das Original. Bei 960° enthält er 40,2% Si, bei 830° nur noch 37,5% Si, die Löslichkeit von NiSi nimmt mit der Temperatur schnell ab. Die B. von Ni_3Si_2 aus Ni_3Si u. NiSi geht immer mit Unterkühlung vor sich.

3. Legierungen von 50—100% Si. Da bei 1022° ein Wärmeeffekt bemerkbar wird, so reagiert hier wohl ein Teil des ausgeschiedenen Si mit der Schmelze der Zus. des Punktes *G*, indem sich eine neue Si-Ni-Verb., wahrscheinlich Ni_3Si_2 , bildet. Bei 950° scheint dann eine polymorphe Umwandlung dieser Verb. stattzufinden.

Legierungen von 5—15% Si lassen sich, wie Ni k., jedoch nicht bei Rotglut schmieden. Von 22% nimmt die Brüchigkeit zu, bei 30% ist der Bruch feinkörnig, bei 33% muschelrig u. glänzend, von 50—75% lassen sich die Legierungen pulvern. Die Farbe ist bis 15% dem Ni ähnlich, wird dann gelb, bei 33% grau, bei 40% rötlich, bei 50% ist die Farbe der Kristalle dem Ni ähnlich. Ni-Si-Legierungen werden von 0—20% durch Abschrecken weicher, sind sonst hart und fest. Die langsam gekühlten Reguli haben bei 15% Si ein Maximum, die abgeschreckten ein Minimum der Härte. Zwischen 60 u. 70% haben beide ein Minimum der Härte. (Z. f. anorg. Ch. 49. 93—112. 31/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Robert Howson Pickard u. Joseph Kenyon, *Beiträge zur Chemie der Sauerstoffverbindungen. I. Die Verbindungen tertiärer Phosphinoxyde mit Säuren und Salzen.* Tertiäre Phosphinoxyde werden leicht durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Organomagnesiumverb. dargestellt. Sie verbinden sich mit SS., Metallsalzen und Organomagnesiumjodiden zu Verb. von den allgemeinen Formeln $(R_3PO)_2H_nX$, $(R_3PO)_2M''X_2$ u. $(R_3PO)_2CH_3MgJ$. Solche Verb. wurden erhalten mit $R =$ Methyl, Äthyl, Propyl, Phenyl und Benzyl, $HX =$ Ferrocyanwasserstoff, Chlorgoldwasserstoff, Kobaltcyanwasserstoff, Dichrom-, Kampfer-, Wismutjodwasserstoff u. Quecksilberjodwasserstoffsäure, und $M''X_2 =$ Chlorzink, Jodzink, Kadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Kobaltchlorid. Andere Verb., die nicht mit diesen allgemeinen Formeln übereinstimmen, entstehen mit Salzsäure, Trichloressigsäure, Brenztraubensäure und Platinchlorwasserstoffsäure, sowie mit Kupferchlorid. Die Konstitution dieser Verb. erklärt sich am besten aus der Theorie der Oxoniumverb. von WERNER (LIEBIGS Ann. 322. 296; C. 1902. II. 427). Die Oxyde sind sehr schwache Basen. Ihre ws. Lsgg. beeinflussen die Biration der Dextrose nicht, und ihre Verb. mit SS. werden von W. weitgehend hydrolysiert.

Tri-n-propylphosphinoxyd. Eine verd. äth. Lsg. von Magnesium-n-propylbromid wird unter Eiskühlung mit einer äth. Lsg. der berechneten Menge Phosphoroxychlorid versetzt. Dann wird mit W. u. HCl zers., der Ä. abdestilliert, stark alkal. gemacht u. aus einer Kupferflasche destilliert. Kp_{760} , 260–265°. Farblose, hygroskopische Nadeln vom F. 38°. Analog wurden die übrigen Alkylphosphinoxyde dargestellt. — *Trimethylphosphinoxydferrocyanid*, $2(CH_3)_3PO, H_4FeCy_6$. Beim Mischen von S. und Base in alkoh. Lsg. Farblose Nadeln aus A., sl. in W., unl. in k. A. — *Triäthylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_2H_5)_3PO, H_4FeCy_6$. Mikrokrist. Pulver, das an der Luft grün wird. — *Tripropylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_3H_7)_3PO, H_4FeCy_6$. Weniger l. als vorige Verb. — *Triphenylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_6H_5)_3PO, H_4FeCy_6$, unl. in W., wl. in h. A. — *Trimethylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(CH_3)_3PO, H_3CoCy_6, 1\frac{1}{2}H_2O$. Farblose Nadeln aus A., die bei ca. 200° grün werden, sl. in h. W. oder A. — *Triäthylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_2H_5)_3PO, H_3CoCy_6, 4H_2O$. Weisse, prismatische Kristalle aus W., F. 174°. — *Tripropylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_3H_7)_3PO, H_3CoCy_6, 6H_2O$. Hellgelbe, kubische Kristalle aus W., F. 119°. — *Triphenylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_6H_5)_3PO, H_3CoCy_6, 3H_2O$. Hellgelbe, prismatische Kristalle aus A., F. 172°. — *Trimethylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(CH_3)_3PO, HAuCl_4$. Gelbe, hexagonale Platten aus W., F. 94,5°, sl. in h. W. — *Triäthylphosphingoldchlorid*, $2(C_2H_5)_3PO, HAuCl_4$. Weniger l. in W., F. 54–56°. — *Tripropylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_3H_7)_3PO, HAuCl_4$. Kristalle aus W., F. 67–69°. — *Triphenylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_6H_5)_3PO, HAuCl_4$, F. 179°. — *Tribenzylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_7H_7)_3PO, HAuCl_4$, F. 222,5°. — *Trimethylphosphinoxyddichromat*, $2(CH_3)_3PO, H_2Cr_2O_7$. Rote Prismen aus W., die am Licht oder bei 200° sich schwärzen. F. ca. 204°. — *Triäthylphosphinoxyddichromat*, $2(C_2H_5)_3PO, H_2Cr_2O_7$. Dünne Nadeln, F. 100–102°. — *Tripropylphosphinoxyddichromat*, $2(C_3H_7)_3PO, H_2Cr_2O_7$, F. 164° unter Zers., wl. in W. — *Trimethylphosphinoxydwismutjodid*, $2(CH_3)_3PO, HBiJ_4$. Rote, prismatische Nadeln aus HJ-S. Wird von W. zers. Zers. sich beim Erhitzen. — *Triäthylphosphinoxydwismutjodid*, $2(C_2H_5)_3PO, HBiJ_4$. Verhält sich analog. Zers. sich bei 130°. — *Triäthylphosphinoxydquecksilberjodid*, $2(C_2H_5)_3PO, HHgJ_2$. Gelbe Nadeln, F. 32–33°. — *Tripropylphosphinoxydquecksilberjodid*, $2(C_3H_7)_3PO, HHgJ_2$. Analog der vorigen Verb., F. 52–54°.

Trimethylphosphinoxydchloroplatinat, $4(CH_3)_3PO, H_2PtCl_6$. Tiefrote, pyramiden-

förmige Kristalle aus W., F. 126°, unl. in A., sl. in h. W. — *Triäthylphosphin-oxydchloroplatinat*, $4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Kristalle aus verd. HCl, F. 150°. — *Tripropylphosphin-oxydchloroplatinat*, $6(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PO}, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellbraune Flocken, sl. in W., F. 92—93°. — *Tribenzylphosphin-oxydchloroplatinat*, $4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. F. 240 bis 241° unter Zers. Die Verb. $3(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO}, \text{PtCl}_4$ konnte nicht erhalten werden. — *Trimethylphosphin-oxyd-kampforat*, $2(\text{CH}_3)_3\text{PO}, \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Kristalle aus A., F. 91 bis 93°. — *Triäthylphosphin-oxydpyrouvat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}, 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$. Farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 75—77°. — *Trimethylphosphin-oxydtrichloracetat*, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}, \text{CCl}_3\text{COOH}$. Farblose Kristalle aus W., F. 67°. — *Triphenylphosphin-oxydtrichloracetat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{CCl}_3\text{COOH}$. Farblose Rhomben aus A., F. 97—99°. — *Triphenylphosphin-oxydchlorhydrat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{HCl}$. Weiße, kubische Kristalle aus A., F. 183—185°. — *Tribenzylphosphin-oxydchlorhydrat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{HCl}$. Weiße Kristalle aus A., F. 169° unter Zers. Wird dann wieder fest und schm. bei 208—210°, dem F. des Phosphin-oxys.

Trimethylphosphin-oxyd-zinkjodid, $2(\text{CH}_3)_3\text{PO}, \text{ZnJ}_2$. Weiße Prismen aus A., sl. in W. und h. A., F. 168°. — *Triäthylphosphin-oxyd-kupferchlorid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{CuCl}_2$. Hellbraune Prismen aus A., F. 233°. — *Triphenylphosphin-oxyd-kadmiumjodid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{CdJ}_2$. Farblose Prismen aus A., F. 192,5°, unl. in W. — *Triphenylphosphin-oxyd-zinkchlorid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{ZnCl}_2$. Farblose Prismen aus A., F. 229—230°, unl. in W. — *Triphenylphosphin-oxyd-quecksilberchlorid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{HgCl}_2$. Weiße Prismen aus A., F. 120—122°. — *Triphenylphosphin-oxyd-kobaltchlorid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{CoCl}_2$. Tiefblaue, kubische Kristalle, F. 233°. — *Triphenylphosphin-oxyd-zinkjodid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{ZnJ}_2$. Farblose Rhomben aus A., F. 223—226°.

Tribenzylphosphin-oxyd-magnesiummethyljodid, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{CH}_3\text{MgJ}$, entsteht aus den Komponenten in Bzl. Farblose, prismatische Nadeln, F. 163—166°. Wird von verd. HCl zers. (Proceedings Chem. Soc. 22. 42—43. 9/2.; J. Chem. Soc. London 89. 262—73. Februar. Blackburn. Municipal Technical School.) POSNER.

D. W. Horn, *Über einige Cuprammoniumsalze*. Vf. beschreibt die *Cuprammonium-oxalate* $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 4\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot \text{NH}_3$, die im Verlauf einer umfassenderen Unters. über aus wss. Lsg. darstellbare Cuprammoniumsalze und den Einfluss des Säureradikals auf das komplexe Ion erhalten wurden. Von diesen Salzen war bisher nur das vierte bekannt, das zuerst von VOGEL (SCHWEIGGERS J. f. Chem. u. Phys. 7. 1; vgl. auch SEUBERT u. RAUTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2821; C. 92. II. 778) erhalten worden ist.

Dihydratisiertes Cupridiammoniumoxalat, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Abkühlen einer ungesättigten Lsg. von Kupferoxalat in verd. wss. NH_3 . Große, orthorhombische (BASCOM), im Gegensatz zu den tiefblauen Kupfertetrammoniumsalzen hellblau gefärbte Kristalle. Zers. sich auch bei vorsichtigem Erhitzen im H-Strome mit großer Energie unter Verspritzen. — *Anhydriertes Cupridiammonium-oxalat*, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{NH}_3$, scheidet sich sehr schnell aus einer h., gesättigten Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 (D. 0,9) ab. Sehr kleine, orthorhombische (BASCOM) Kristalle von ganz eigenartiger blauer Färbung. Beim Erhitzen zers. es sich in gleicher Weise, wie das dihydratisierte Salz, aber noch leichter, als dieses. Es ist wahrscheinlich schon von VOGEL (l. c.) erhalten und fälschlich mit der Formel $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot \text{NH}_3$ belegt worden. Das letztere Formel entsprechend zusammengesetzte Salz besitzt von den Angaben VOGELS vollkommen abweichende Eigenschaften. — *Cuprimonoammoniumoxalat*, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot \text{NH}_3$, scheidet sich aus der Mutterlauge der obigen Salze nach einigem Stehen ab. Sehr kleine, hellgrüne, orthorhombische (BASCOM) Kristalle, die sich beim Erhitzen mit großer Energie zers. — *Dihydratisiertes Cupritetrammoniumoxalat*, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 4\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, wenn eine konz. Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 mit NH_3 -Gas gesättigt wird. Große,

tief dunkelblaue, scheinbar monokline Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig sind, aber bei 5° im Exsikkator über CaO getrocknet werden können. Zers. sich beim Erhitzen im H-Strome weniger energisch als die vorstehenden Salze. KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1153; C. 1904. I. 1130) erhielt bei der Einw. von Kaliumoxalat auf Cupritetrammoniumsulfatlg. unter Bedingungen, bei denen die B. des Tetrammoniumoxalats zu erwarten war, das dihydratisierte Diammoniumoxalat und schreibt dies der Tendenz des Oxalsäureions zu, sich direkt mit dem Cupriion unter B. des vollkommen unl. Kupferoxalats zu vereinigen. Da das Tetrammoniumoxalat existenzfähig ist, kann diese Tendenz unter geeigneten Bedingungen überwunden werden. — Wird eine h. gesättigte Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 (D. 0,9) bis zur Abkühlung mit NH_3 -Gas gesättigt, so entsteht *Cupripentammoniumoxalat*, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Tief dunkelblaue, dem Tetrammoniumoxalat ähnliche, sehr unbeständige Kristalle.

Von den beschriebenen Oxalaten enthält das Mono- und Pentammoniumsalz Cu und NH_3 in Verhältnissen, wie sie bei aus Lösungen dargestellten Salzen noch nicht beobachtet worden sind. Zwei entsprechende Sulfate sind durch Einw. von trockenem NH_3 auf wasserfreies Kupfersulfat erhalten worden. Zur Erklärung der B. der verschiedenen Cuprammoniumsalze braucht man nach Ansicht des Vfs. nur die während der B. dieser Salze herrschenden Gleichgewichtsverhältnisse heranzuziehen. Es sind bisher keine Tatsachen bekannt, die gegen eine solche Betrachtungsweise sprechen. (Amer. Chem. J. **35**. 271—86. März 1906. [21/9. 1905.] Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Karl Böttcher, *Zur Kenntnis der Dialkylmalonamide*. Entgegen H. MEYER (S. 747) verhält sich Methyläthylmalonylchlorid gegen NH_3 , wie die gleichartig konstituierten Verbb., man erhält beim Eintropfen in die fünffache Menge von konz. wss. NH_3 bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur nicht Methyläthylacetamid, sondern ca. 90% der Theorie an *Methyläthylmalonamid*; Kristalle aus W.; F. 182—183°; in gleicher Weise erhält man in ebensolcher Ausbeute *Diäthylmalonamid*. (Chem.-Ztg. **30**. 272. 28/3.)

BLOCH.

L. J. Simon, *Über einen neuen Typus der Gleichgewichtsreaktionen*. Die B. der *Diurethanbrenztraubensäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 535; C. 1901. II. 1047) aus Brenztraubensäure und Urethan ist bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels keine quantitative, weil das sich bei der Rk. bildende W. die Verb. wieder zersetzt. Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie bei der Esterifizierung einer S. durch einen A. bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels. Die Diurethanbrenztraubensäure ist in W. unl.; die scheinbare Löslichkeit der S. in W. beruht in Wirklichkeit auf einer Zers. in Urethan und Brenztraubensäure. Die Temperatur beeinflusst diese Zers. in der gleichen Weise, wie die Verseifung und Esterifizierung. Bei einer bestimmten Konzentration hängt der Zustand der Lsg. von der Temperatur ab, bei welcher die Lsg. vorgenommen worden ist; die Dissociation wächst mit der Temperatur. Auch mit der Konzentration steigt die Dissociation wegen der höheren Temperatur, welche man zur Erzielung der Lsg. in der gleichen Zeit anzuwenden gezwungen ist. Die Dissociation ist bei der stärksten Konzentration eine vollständige; bei schwächeren Konzentrationen scheint je 1 Mol. S. gel. und dissociiert zu sein. Die beiden umgekehrten Rkk. begrenzen sich gegenseitig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 790—91. [26/3.*]) DÜSTERBEHN.

E. Fouard, *Über die katalytische Wirkung der Alkali- und Erdalkalisalze bei der Fixierung des Luftsauerstoffs durch die Lösungen der Polyphenole*. Die Fixierung des Luftsauerstoffs durch die Lsgg. der Polyphenole ist zahlreichen Einflüssen

unterworfen. Die Ggw. eines Alkali- oder Erdalkalihaloidsalzes in der Lsg. des Polyphenols übt einen besonderen aktivierenden, einen katalytischen Einfluß aus. Vf. hat den Einfluß äquivalenter Lsgg. der Alkali- u. Erdalkalichloride auf Guajak-tinktur und Hydrochinon im Vergleich mit einer $MnCl_2$ -Lsg. studiert u. folgendes gefunden. Die Reihenfolge in der Abnahme der Schnelligkeit der Wrkg. auf die Guajak-tinktur wechselt mit der Konzentration, d. h. mit dem Ionisationskoeffizienten; in allen Fällen erwiesen sich das Na und Ca als die wirksamsten Metalle. Bei 2 Grammvalenzen entsprechenden Mengen kompliziert sich die Guajakrk. durch eine Koagulierung; die Zunahme der Zeit fällt genau mit der Abnahme des Gewichtes zusammen. Die O-Absorption durch die Hydrochinonlag. nimmt in Ggw. der Chloride in der Reihenfolge: $NaCl$, $MnCl_2$, $CaCl_2$, KCl , $BaCl_2$, $LiCl$, $SrCl_2$, vom $NaCl$ zum $SrCl_2$ ab. Die wirksamsten Metalle, Na, Mn, Ca, K, bilden die hauptsächlichsten Mineralbestandteile der Lebewesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 796—98. [26/3.*])

DÜSTERBEHN.

Gordon Wickham Monier-Williams, *Eine Synthese von Aldehyden durch die Grignardsche Reaktion*. Es ist bekannt, daß Ameisensäureester u. einige Derivate desselben, wie Bromoform, Jodoform, Orthoameisensäureester, disubstituierte Formamide u. Isonitrile, mit Organomagnesiumverb. Aldehyde liefern. Vf. findet, daß *Äthoxymethylenanilin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot OC_2H_5$, in glatter Rk. mit Organomagnesiumverb. die Anhydroverb. von Anilin mit den betr. Aldehyden liefert, aus denen sich letztere leicht gewinnen lassen. Die Ausbeuten sind hier häufig viel besser als bei den früheren Methoden:



Äthoxymethylenanilin wurde durch Einw. von Jodäthyl auf Formanilidsilber, $C_6H_5N : CH \cdot OAg$, erhalten u. mit der Organomagnesiumverb. in äth. Lsg. bei 35° in Rk. gebracht. Auf diese Weise wurden *Benzaldehyd*, *o-Tolylaldehyd*, α - und β -*Naphtaldehyd* dargestellt.

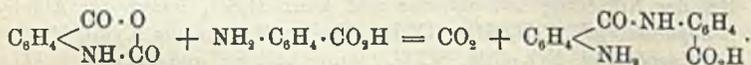
Folgende Derivate des β -*Naphtaldehyds* werden neu beschrieben: Bisulfitverb., $C_{10}H_7 \cdot CH(OH)OSO_2Na$. Farblose, wl. Platten. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$. Farblose Blättchen, F. $205-206^\circ$ unter Zers. Färbt sich am Licht rotbraun. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weiße Nadeln, F. 245° , wl. in W. und A. — *Azin*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_{10}H_7$. Mkr., gelbe Nadeln, F. 232° . — β -*Naphtylidenanilin*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Hellgrünlichgelbe, mkr. Nadeln, F. 113° . — β -*Naphtakrylsäure*, $C_{10}H_7 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure mittels Anilin oder Ammoniak. Weiße Nadeln, F. 203° , ll. in h. W. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam β -*Naphtylpropionsäure*, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Blättchen, F. $129-130^\circ$, leichter l. als die Naphtakrylsäure. Bei der Nitrierung mit Salpeter und konz. H_2SO_4 liefert der Aldehyd ein *Dinitro- β -naphtaldehyd*, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot COH$. Weiße Nadeln aus Xylol, F. $206,5^\circ$.

p-Nitrothiophenetol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SC_2H_5$, wurde mit Sn und HCl zu *p-Thiophenetidin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SC_2H_5$ (gelbes Öl, Kp. $280-281^\circ$) (*Acetylverb.*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln aus A.), reduziert, diazotiert u. mit Jodkalium in *p-Jodthiophenetol*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SC_2H_5$ (gelbes Öl, Kp₁₁. $146-147^\circ$), übergeführt. Hieraus entsteht, analog dem β -*Naphtaldehyd*, *p-Thiophenetylaldehyd*, $C_6H_5SC_6H_4 \cdot CHO$. Gelbes Öl, Kp. $244-245^\circ$. — *Azin*, $C_2H_5SC_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4SC_2H_5$. Goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 152° . Gibt mit H_2SO_4 Rotfärbung. — *Phenylhydrazon*, $C_2H_5SC_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$. Farblose Platten aus verd. A., F. 115° . Färbt sich am Licht rotbraun. — *Semicarbazon*, $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Lange, weiße Nadeln, F. 193° , wl. in verd. A. — *Verb.* $C_{17}H_{19}NS = C_2H_5SC_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4SC_2H_5$, aus dem Aldehyd u. *p-Aminothiophenetol*. Goldgelbe Blätter aus A., F. $114-115^\circ$. Bei der

Oxydation des Aldehyds mit alkal. Permanganatlsg. entsteht nicht die zugehörige S., sondern die *Phenyläthylsulfoncarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_4 \cdot COOH$. Weiße Blätter, F. 211°, l. in W. — Silbersalz, $C_6H_5O_4SAg$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 22—23. 29/1.; J. Chem. Soc. London 89. 273—80. Februar.) POSNER.

Richard Sydney Curtiss, *Aminoderivate von Mesoxalsäureestern*. Bei früheren Unters. über die Einw. von NH_3 auf Malonsäure- und Mesoxalsäureester hat sich gezeigt, daß die sehr reaktionsfähigen Estergruppen leicht durch $CONH_2$ -Gruppen ersetzt werden. Vf. erhielt bei *Einwirkung von trockenem NH_3 auf Dioxymalonsäureäthylester* ein unbeständiges Additionsprodukt des Mesoxalsäureesters, bei dem die reaktiven Estergruppen intakt geblieben sind. Die Verbindung ist *Dioxyimino-dimalonsäureäthylester*, $HN[COH(CO_2C_2H_5)]_2$. Sie entsteht entweder aus dem Dioxymalonsäureester, indem in 2 Mol. des Esters 2 OH-Gruppen durch die NH -Gruppe ersetzt werden, oder auch direkt aus 2 Mol. Mesoxalsäureester durch Addition von 1 Mol. NH_3 an die beiden CO-Gruppen. Bildung. 7,6 g reiner Dioxymalonsäureester werden in 120 ccm trockenem Bzl. gelöst, zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers 70 g $ZnCl_2$ in kleinen Stücken zugesetzt und bei einer dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels naheliegenden Temperatur über KOH sorgfältig getrocknetes NH_3 -Gas eingeleitet, bis die anfangs sich trübende Flüssigkeit wieder klar geworden ist (ca. 22 Minuten lang). Nach 10 Minuten langem Stehen im Kältegemisch wird abfiltriert u. das Bzl. bei vermindertem Drucke (80 mm) auf dem Wasserbade (50°) abdestilliert. Fläche rechtwinkelige Tafeln (aus Äther), die beim Reiben mit Glas elektrisch werden. Unlöslich in CS_2 , wl. in Lg., l. in Äther, ll. in Bzl., Essigester, sehr leicht löslich in Aceton, Chlf. Ist in k. W. unl., wird aber schnell unter Abspaltung von NH_3 u. B. von Dioxymalonsäureester zersetzt. In gleicher Weise wird die Verb. an feuchter Luft oder in alkoh. Lsg. zers. Im Exsikkator über KOH kann sie wochenlang aufbewahrt werden, ohne daß sich NH_3 abspaltet. (Amer. Chem. J. 35. 354—58. April. [24/2.] Urbana, Ill.) ALEX.

E. Mohr u. Fr. Köhler, *Verkettung von Aminosäuren*. Die Vff. erhielten beim Vers., aus Phtalimid, $NaOH$ u. $NaOCl$ nach DRP. 127138; C. 1902. I. 78 isatosaures Na oder Isatosaureanhydrid darzustellen, das in k. W. all., in verd. $NaOH$ aber auffallend wl. *Na-Salz* und beim Ansäuern desselben mit verd. Essigsäure die *o-Aminobenzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N_2$, selbst; sie bildet fast weiße Nadeln (aus Bzl.), hat F. 202—203°, ihre Lsg. in Bzl. fluoresziert blauviolett, ihr HCl -Salz bildet weiße, dünne, in k. verd. HCl wl. Nadeln. Für ihre Entstehung ist die Annahme naheliegend, daß zuerst tatsächlich Isatosaureanhydrid, bezw. das *Na-Salz* resultiert, ein Teil desselben nun CO_2 abspaltet zu Anthranilsäure, und beide Prodd. dann aufeinander nach folgender Gleichung einwirken:

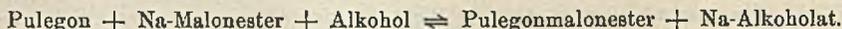


Analoge zu dieser Rk. sind die B. von Anthranilsäureamid aus Isatosaureanhydrid u. NH_3 (KOLBE, J. f. pr. Chem. [2] 30. 467) u. die Verkettung mehrerer Glycylreste bei Einw. von W. auf Glycincarbonensäureanhydrid (LEUCHS, S. 1334). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1057—58. 24/3. [15/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

D. Vorländer, *Zur Kenntnis der Additionsvorgänge*. Der Vf. hat seine Unters. über die *Additionsrkk.* (LIEBIGS Ann. 341. 1; C. 1905. II. 819) fortgesetzt. Aus der Literatur sind nachzutragen: β -Verbb. der Sauerstoffsäuren (Pikrinsäure etc.) mit ungesättigtem Kohlenstoff beim Pinen, die Anlagerung von Essigsäure an

Pulegon und Na-Malonester. Die spaltende Wirkung der Alkoholats ist der kondensierenden Wirkung derselben entgegengerichtet:



Das Mittel, in welchem sich die Rk. vollzieht, bedingt ihren Verlauf; in Ggw. von Bzl. überwiegt die Addition, in alkoh. Lsg. die Spaltung. In der Wärme wird Pulegonmalonester fast vollständig gespalten. In gleicher Weise wie Alkalien wirken auch Säuren. Die Spaltung durch Na-Alkoholat kann man sich so vorstellen, daß aus dem Pulegonmalonester und Alkoholat zuerst das Na-Salz des Esters entsteht, das dann in Ggw. von A. in Pulegon u. Na-Malonester dissociiert. Die Spaltung des Esters durch Säuren kann man durch die Annahme erklären, daß dem Pulegon in Pulegonmalonester noch ein Rest seiner ihm eigenen Verbindungs-fähigkeit mit SS. verbleibt. Durch Kohlensäureabspaltung geht das Dilakton der Pulegonmalonsäure in das Anhydrid des Pulegonessigsäure (siehe nachfolgendes Referat) über.

Fügt man zu dem aus 33,6 g Malonsäurediäthylester, 150 g Bzl. und 4,7 g Na gestellten Na-Malonester 30 g Pulegon, kocht 1 Stunde und säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an, so erhält man durch fraktionierten Dest. des Rückstandes der Bzl.-Lsg. unter vermindertem Druck das *Anhydrid der Äthylestersäure der Pulegonmalonsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$, als dickflüssiges Öl; Kp_{13} . 193—195°; reduziert alkal. Permanganatlg. ziemlich rasch; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt; gibt mit 1 Mol. Brom in Chlf. ein braunes Öl. Bei der Verseifung des Esters entsteht Pulegonmalonsäure, die beim Stehen in ihr Dilakton übergeht. Bei 6—7-stündigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 bildet sich das Anhydrid des Pulegonessigsäureamids. — Analog der Äthylverb. entsteht aus 92 g Malonsäuremethylester, 15,5 g Na, 500 g Benzol und 100 g Pulegon das *Anhydrid der Methylestersäure der Pulegonmalonsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$. Es kristallisiert aus sd. PAe. in Nadeln vom F. 72—75°, bzw. 75—76°, ist sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2 ; l. in PAe.; kaum l. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +26,0^\circ$ (in 98%ig. Methylalkohol); reduziert alkal. Permanganatlg. nur langsam; entfärbt Br in Chlf. unter HBr-Entw.

Das aus 112 g Malonsäureester, 15,5 g Na, 500 g Bzl. und 100 g Pulegon erhaltene Additionsprod. wird in wss.-alkoh. Lsg. mit einer konz., wss. Lsg. von 150 g NaOH 6—7 Stunden gekocht. Durch Ausäthern der vom A. befreiten alkal. Lsg. wird ein Öl erhalten, das neben Pulegon *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, enthält. Durch Übersättigen der alkal. Lsg. mit HCl wird die Pulegonmalonsäure als braunes Öl ausgeschieden, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder durch mebrtägiges Stehen in das *Ketodilakton der Pulegonmalonsäure* (III.) (LIEBIGS Ann. 304. 21; C. 99. I. 336) übergeht. Das Lakton kristallisiert aus A. in prismatischen Nadeln, aus PAe. in derben Prismen, F. 104°, zers. sich bei 212—214° unter CO_2 -Entw.; swl. in h. W., ll. in A., Ä., CS_2 , Bzl., weniger leicht in PAe.; wl. in k. Ammoniumcarbonatlg., ziemlich leicht beim Erwärmen unter CO_2 -Entw.; $[\alpha]_D^{23} = +12,9^\circ$ (in A.); $[\alpha]_D^{20} = +13,73^\circ$ (in Chlf.). Das in Bzl. gelöste Dilakton wird beim Kochen mit Na nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. wird es kaum angegriffen. — An Stelle des Malonsäurediäthylesters kann auch der Dimethylester zur Darst. des Dilaktons benutzt werden. — 10 g Poleiöl gaben mit 11,2 g Malonsäurediäthylester und 1,5 g Na nach dem oben beschriebenen Verf. 7,3 g Dilakton.

Bei 10-stünd. Erhitzen des Dilaktons mit absol. A. und konz. H_2SO_4 wird neben Pulegonessigsäureäthylester der *Diäthylester der Pulegonmalonsäure*, $C_{17}H_{26}O_5$, erhalten; dickes Öl, Kp_{28} . 209—210°; $[\alpha]_D^{20} = -2,66^\circ$ (in A.); reduziert alkal. Permanganatlg. nur langsam; wirkt auf Brom erst nach mehrtägigen Stehen; wird beim Kochen mit A. und H_2SO_4 teilweise in Pulegon und Malonester gespalten. — Aus dem Pulegonmalonsäuredilakton, wasserfreiem Methylalkohol und konz. H_2SO_4

entsteht neben Pulegonessigsäuremethylester der *Dimethylester der Pulegonmalonsäure*, $C_{15}H_{24}O_6$; kurze Kriställchen aus sd. PAe., F. 51° ; $K_{P_{15}}$, 187—188°; sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2 ; l. in PAe., kaum l. in W.; $[\alpha]_D^{20} = -8,74^\circ$ (in 98%ig. Methylalkohol). Er reduziert alkal. Permanganatlsg. nur langsam und entfärbt Br in Chlf. erst nach halbtägigem Stehen. — Durch 10-stünd. Erwärmen mit einer Lsg. von 0,6 g Na in 60 ccm absol. A. auf 50° wurde der Pulegonmalonsäureäthylester (7,8 g) in Pulegon (als Nitrosopulegon nachgewiesen) u. Malonsäureäthylester (als Methylenbisdimethylhydroresorcin identifiziert) gespalten. — Die Spaltung vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur in 14 Tagen. — Beim Erhitzen der Anhydridester oder der Pulegonmalonsäureester mit konz. NH_3 im Rohr auf 100° wird neben dem *Anhydrid des Pulegonessigsäureamids*, welches sich beim Erkalten der Lsg. in Nadeln ausscheidet, durch Fällen der Lsg. mit HCl eine *Amidsäure* unbekannter Zus. erhalten; sie ist ein amorphes Pulver, schm. bei 125° unter B. des Amidanhydrids; ist ll. in Na_2CO_3 -Lsg. u. verd. HCl, l. in A., Ä., PAe., Chlf., etwas weniger in Bzl. und CS_2 ; kaum l. in W. — Das aus dem 2 g Ketodilakton u. der wss. Lsg. von 30 g BaOH erhaltene Ba-Salz der Pulegonmalonsäure gibt bei der Dest. Pulegon.

Pulegon (25 g) bildet bei 6-stünd. Kochen mit dem aus 19 g Cyanessigsäureäthylester und 4 g Na in 125 ccm Bzl. dargestellten Na-Salz das *Anhydrid der Pulegoncyanessigsäure*, $C_{13}H_{17}O_4 \cdot CN$; pyramidenartig abgestumpfte, sechsseitige Säulen aus absol. A., F. $75-76^\circ$; unl. in k. W., etwas l. beim Erwärmen; sl. in A., Ä., CS_2 , Chlf., Bzl. und Aceton, wl. in k. PAe., leichter beim Erwärmen, unl. in h., wss. KOH, l. in alkoholhaltiger wss. KOH; zl. in w. Sodalslg.; $[\alpha]_D^{20} = 65,17^\circ$. Es reduziert $KMnO_4$ -Lsg. und entfärbt in Chlf.-Lsg. Br sofort. — Das Anhydrid (2 g) gibt bei mehrtägigem Stehen mit 20 g alkoh. konz. NH_3 und Fällen der Lsg. mit W. das *Amidanhydrid der Pulegoncyanessigsäure*, $C_{13}H_{13}N_3O$ (?); Kristalle aus absol. A., schm. oberhalb 300° unter Zers. und sublimiert in prismatischen Nadeln. Beim Schütteln des eben beschriebenen Amidanhydrids mit 10 Tln. rauchender HCl wird neben Harzen eine Verb. von der vermutlichen Zus. eines Pulegonmalonamidandehydrids erhalten, das aus seiner alkoh. Lsg. durch W. in Nadeln vom ungefähren F. 139° gefällt wird, in A. ll., in W. wl. und in w. $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. l. ist und $KMnO_4$ langsam reduziert. — Das Pulegoncyanessigsäureanhydrid wird durch 25-stünd. Kochen der wss.-alkoh. Lsg. seines Na-Salzes mit 50%ig. KOH zum *Pulegonmalonsäuredilakton* verseift. — Aus Na-Äthylat (9 g Na u. 22,5 g absol. A.) und 50 g Pulegon entsteht in Bzl. bei 14-tägigem Stehen oder 4-stünd. Kochen auf dem Wasserbade ein hellgelbes, grünlich fluoreszierendes Öl von der Zus. $C_{30}H_{30}O$ (?); $K_{P_{20}}$, 200—204°; $[\alpha]_D^{20} = +30,23^\circ$ (in A.). Die gelbe Lsg. in Chlf. färbt sich mit 10%ig. Bromlsg. zunächst grünlich u. geht in eine immer dunklere Färbung über; auf weiteren Zusatz von Br wird sie dann hellgelb. Die Verb. $C_{30}H_{30}O$ ist wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Mol. Pulegon entstanden. — Die Darst. von Ketodilaktonen aus Ringketonen gelang einigermaßen nur beim Benzalmenthon. Verss. mit Tanacetone, Dihydrocarvon, Carvon u. Kampferphoron fielen negativ aus. Aus dem Mesityloxyd (LIEBIGS Ann. 304. 1; C. 99. I. 336) wurde durch Anlagerung hauptsächlich Hydroresorcin erhalten; das Dilakton trat nur in sehr untergeordneter Menge auf. (LIEBIGS Ann. 345. 158—87. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

D. Vorländer, Alfred May und Wilhelm König, *Über Pulegonessigsäure*. Man erhitzt das Ketodilakton der Pulegonmalonsäure (s. vorstehendes Referat) bis zum Aufhören der Kohlensäureentw. und destilliert im Vakuum das *Pulegonessigsäureanhydrid* ab, das sich aus dem Destillat kristallinisch ausscheidet. Ein Teil des Destillats bleibt flüssig, durch wiederholte Dest. wird das flüssige Anhydrid in

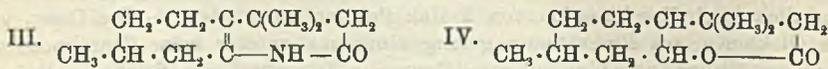
das kristallinische übergeführt. Vielleicht liegt hier der Übergang eines δ -ungesättigten Anhydrids in ein γ -ungesättigtes vor:



Das Anhydrid entsteht auch durch Kochen des Dilaktons mit Acetanhydrid. Es kristallisiert aus A. in Prismen, schm. bei 46° und sd. bei $165\text{--}167^\circ$ unter 18 mm Druck; wl. in W. und NaOH, ll. in A., Ä., PAe., Chlf.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 71,13^\circ$; ist mit Wasserdampf flüchtig. Geschmolzenes Anhydrid bleibt im geschlossenen Rohr monatelang flüssig. Es reduziert KMnO_4 und entfärbt Brom in Chlf. sofort, gibt mit NH_3 das Amidanhydrid der Pulegonessigsäure. — Durch Verseifen von 10 g Anhydrid in 40 ccm A. mit 8 g 50%ig. KOH wird die *Pulegonessigsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten; Kristalle aus Ä., F. $67\text{--}68^\circ$; ll. in A., Ä., CS_2 , Bzl., Aceton und h. PAe., wl. in W. und k. PAe.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3,2^\circ$. Es geht beim Erhitzen auf 115° in das Anhydrid über. — Die Säure entsteht auch bei 6-stünd. Erhitzen des Dilaktons der Pulegonmalonsäure mit der doppelten Menge W. im Rohr auf 200° unter Kohlensäureabspaltung. — Das *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$, kristallisiert aus A. und schm. bei $186\text{--}187^\circ$ unter Zers.; ll. in Na_2CO_3 , unl. in überschüssiger verd. HCl. — Der aus dem Anhydrid, Methylalkohol und konz. H_2SO_4 dargestellte *Methylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3$, ist ein leicht bewegliches Öl; Kp_{24} . 155 bis 157° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,88^\circ$ (in 98%ig. Methylalkohol). — Der analog dem Methylester gewonnene *Äthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$, ist ein Öl vom Kp_{25} . $166,5\text{--}169^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0,94^\circ$ (in A.); bei 8-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr geht er in das Anhydrid des Pulegonessigsäureamids über.

Das *Anhydrid des Pulegonessigsäureamids* (III.) entsteht aus dem Ketodilakton der Pulegonmalonsäure durch 8-stünd. Erhitzen mit gesättigtem alkoh. NH_3 im Rohr auf 100° oder beim Durchleiten von NH_3 durch das geschmolzene, über kleiner Flamme erhitzte Dilakton. Zweckmäßiger erhält man es durch Schütteln von 5 g Pulegonessigsäureanhydrid mit 50 ccm konz., wss. NH_3 . Seidenglänzende Nadeln aus sd. W. oder verd. A., F. $140\text{--}141^\circ$; ll. in A., Ä., Chlf., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; swl. in verd. HCl, verd. NaOH und wss. NH_3 ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +65,88^\circ$ (in A.). — Ähnlich wie NH_3 reagieren auch aliphatische Amine mit dem Anhydrid; eine 33%ige Äthylaminlg. gibt eine in Nadeln kristallisierende Verb. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht ein braunes Pulver, das sich leicht in A., Ä., Bzl., PAe., Chlf. und Eg. und in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe löst.

Durch Eintragen von 70 g Na in die sd. Lsg. von 35 g des Ketodilaktons der Pulegonmalonsäure in 700 ccm absol. A. und Ansäuern der nach beendigter Reduktion ausgeätherten Lsg. wird das *Pulegolessigsäureanhydrid* (IV.) vom F. 33°

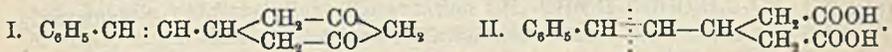


erhalten; Kristalle aus A.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18,21^\circ$ (in A.). — $(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3)_2\text{Ba}$. In k. W. wl., reichlicher beim Erwärmen. — Die analog ausgeführte Reduktion des Pulegonessigsäureanhydrids gibt durch Ausäthern der schwefelsauren Lsg. ein Öl, aus welchem bei der fraktionierten Dest. unter vermindertem Druck neben wahrscheinlich unreinem Menthon (Kp_{22} . $135\text{--}145^\circ$) eine teilweise kristallisierende Fl. (Kp_{23} . $167\text{--}180^\circ$) gewonnen wird. Die Kristalle besitzen ähnliche Eigenschaften und die gleiche Zus. wie das oben beschriebene *Anhydrid der Pulegolessigsäure* (IV.) unterscheiden sich aber von diesem durch ihren bei 54° liegenden Schmelzpunkt. Durchsichtige Kristalle aus 30%ig. A., F. 54° , sd. zwischen 170° und 180° bei 22 mm Druck. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19,24^\circ$. — Es entstehen demnach bei den beiden Reduktions-

prozessen zwei verschiedene Pulegonessigsäureanhydride (IV.) von gleicher Zus. Da bei der Reduktion ein Kohlenstoffatom (*) asymmetrisch geworden ist, so müßten sich theoretisch zwei Stereoisomere bilden. — Die aus den Anhydriden u. Laktonen mit überschüssiger Alkalilauge erhaltenen Salze spalten beim Erwärmen oder längeren Stehen in neutraler Lsg. Alkalihydrat ab und gehen in ihre Anhydride über. Die Umwandlung ist keine vollständige, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Anhydrid, Alkalihydrat und Alkalisalz. Durch fortgesetztes Neutralisieren des Alkalis entsteht schliesslich als Endprod. das Anhydrid. Eine genaue Titration der Laktone und Anhydride ist daher schwer auszuführen. (LIEBIGS Ann. 345. 188—205. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer u. Paul Groebel, *Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenacetone und Cinnamylakrylsäureester*. Cinnamylidenacetone vereinigt sich mit Na-Malonsäureester zu einem Hydroresorcinderivat (LIEBIGS Ann. 294. 298. 312;

C. 97. II. 585). Entsprechend der Gruppierung $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : \text{O}$, welche das Keton aufweist, kann die Anlagerung des Esters in der 1,2-, der 1,4- oder der 3,4-Stellung erfolgen. Da die Dicarbonsäure, welche aus dem Cinnamylhydroresorcin (I.) durch Oxydation mit Chlorkalk (VORLÄNDER, KOHLMANN, LIEBIGS Ann. 322. 245; C. 1902. II. 270) entsteht, mit KMnO_4 in Benzoesäure u. Tricarbaldehydsäure gespalten wird, liegt in ihr die β -Cinnamylglutarsäure (II.) vor, und ist die Anlagerung des Malonesters in der Stellung 1,2 erfolgt:



Da die Anlagerung des Malonesters an das Cinnamylidenacetone durch die Tendenz zur B. sechsgliedriger Ringe beeinflusst werden könnte, so haben die Vff. untersucht, ob die Anlagerung an die 1,2-Stellung auch eintritt, wenn keine Möglichkeit zur Ringschließung gegeben ist. Die Addition des Na-Malonesters an den Cinnamylakrylsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bei welchem keine Ringschließung stattfinden kann, tritt wie bei dem Keton in der α, β -Stellung ein; es entsteht β -Cinnamylglutarsäure. Eine Anlagerung von Acetessigestern an Cinnamylakrylsäureester findet nicht statt.

Durch 4-stdg. Kochen von 16 g Malonester u. 17 g Cinnamylidenacetone (DIEHL, EINHORN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 2320) mit einer Lsg. von 2 g Na in 150 ccm A. wird der entsprechende *Hydroresorcylsäureester* erhalten; Nadeln aus A.; F. 140°. — Man verseift das Na-Salz des Esters durch 35-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge kristallisierter Soda und der 3-fachen Menge W. oder bei Zimmertemperatur durch 10—14-tägiges Stehen mit wss.-alkoh. KOH, fällt nach dem Verdunsten des A. und Verdünnen mit W. die Hydroresorcylsäure mit verd. HCl aus und führt diese durch Kochen mit der schwach sauren Fl. in das *Cinnamylhydroresorcin* (I.) über; Nadeln aus verd. A., F. 186° unter Rotfärbung. — Das Hydroresorcin (50 g) wird in Sodalsg. (40 g kristallisierte Na_2CO_3 und 50 ccm W.) bei 50—70° durch allmähliches Eintragen von Chlorkalkbrei oxydiert, und die Lsg. nach der Reduktion des überschüssigen Chlorkalkes und dem Ansäuern mit HCl von den Harzen abfiltriert und ausgeäthert. Die beim Verdunsten des Ä. hinterbleibende *Cinnamylglutarsäure* (II.) scheidet sich aus h. W. ölig aus, erstarrt jedoch bald zu glänzenden Blättchen; F. 134—135°; l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb gefärbt. Die S. entfärbt Brom sofort. — Ba-Salz. In W. wl. — Pb-Salz. In W. wl. — *Methylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 69—70°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. — Das durch 5—6-stdg. Kochen der S. mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid erhaltene

Cinnamerylglutarsäureanhydrid, $C_{13}H_{12}O_3$, kristallisiert aus Bzl. in Nadeln; sintert bei 135° , schm. bei 138° ; ll. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl.; unl. in k. Na_2CO_3 -Lsg., wird beim Kochen mit letzterer allmählich zers. — Die aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl. dargestellte *Cinnamerylglutaranilidsäure*, $C_8H_6 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, scheidet sich aus wss. A. in Nadeln aus, sintert bei 139° , schm. bei 142° , sl. in A., ll. in Ä. und Chlf., fast unl. in Bzl.

Der aus Cinnamerylakrylsäure (DOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 55; C. 1901. I. 440), A. u. konz. H_2SO_4 erhaltene *Äthylester* stellt ein gelbes, zähflüssiges Öl dar, das sich beim Dest. im Vakuum zersetzt. — Der analog aus Methylalkohol dargestellte *Methylester* kristallisiert aus wss. A. in Blättchen; F. 71° , ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Nach 5-stünd. Kochen von 5 g Methylester und 4,3 Malonester mit 0,62 g Na und 15 ccm absol. A. wird die Lösung bei Zimmertemperatur 10 Tage mit überschüssiger KOH zur Verseifung des Esters hingestellt. Aus der Lsg. wird nach dem Verdunsten des A. und dem Verdünnen mit W. die Cinnamerylakrylsäure durch HCl gefällt, und durch Ausäthern des sauren Filtrats und Erhitzen des Ätherrückstandes auf 160° die β -Cinnamerylglutarsäure (II.) erhalten. — 20 g Cinnamerylglutarsäure werden in einer Lsg. von 60 g Kristallsoda und 300 ccm W. mit 625 ccm $KMnO_4$ -Lsg. (52,7 g im l) oxydiert. Aus der von Braunstein abfiltrierten u. mit Essigsäure neutralisierten Lsg. wird die *Tricarballoylsäure*, $C_6H_2O_6$, als Pb-Salz isoliert u. als Anhydridsäure u. o-Toluidsäure (EMERY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 496) identifiziert. Aus dem Filtrate des Pb-Salzes wird die *Benzoessäure* erhalten. (LIEBIGS Ann. 345. 206—17. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und Hermann Staudinger, *Cinnamylidenacetophenon und Natriummalonester*. Beim Cinnamylidenacetophenon tritt wie bei der im vorst. Ref. beschriebenen Verb. der Malonester an die α, β -Stelle. — Fügt man zu 1 Lsg. von $\frac{1}{10}$ At.-Gew. Na in möglichst wenig absol. A. etwas mehr als die für 1 Mol.-Gew. berechnete Menge Malonester, die in der 5-fachen Menge sorgfältig getrocknetem Ä. gelöst ist, so bildet sich eine dünne, gallertartige Suspension von Malonester, die für Anlagerungen geeigneter erscheint als das kompaktere, durch Erhitzen der Komponenten dargestellte Na-Salz. Durch Eintragen von Cinnamylidenacetophenon in diese Lsg. und Schütteln des ausgeschiedenen Salzes mit W. und HCl wird der *Cinnamylidenacetophenonmalonester*, $C_8H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, erhalten; Nadeln aus h. A.; F. $92-93^\circ$, ll. in Ä., Bzl., Chlf. und h. A.; fast unl. in PAe., Lg. u. W. — Durch Verseifung des Esters mit $50\frac{0}{10}$ g. KOH in wss.-alkoh. Lsg. entsteht neben harzigen Prodd. die *Cinnamylidenacetophenonmalonsäure*, $C_{18}H_{14}O(COOH)_2$; Kristallpulver aus Chlf. oder Bzl.; verfilzte Nadeln aus viel h. W.; F. 163° unter Kohlensäureentw., wl. in PAe., Chlf. und Bzl. — Beim Erhitzen auf $165-170^\circ$ geht die rohe Malonsäure in die *Cinnamylidenacetophenonessigsäure*, $C_8H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2COOH$, über; kurze Nadeln aus Eg. oder h. Lg., lange, haarfeine Nadeln aus sehr verd. A., F. 125° ; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und h. Eg., wl. in h. W. und Lg., fast unl. in PAe. — *Äthylester*. Nadeln aus A., F. $75-76^\circ$; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in W. und PAe.; l. in konz. H_2SO_4 . — In sodaalkal. Lsg. wird die S. bei 5° durch Kaliumpermanganatlsg. zu Benzoessäure und *Phenacylbernsteinsäure*, $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, oxydiert, welche durch Lösen der Benzoessäure in sd. Bzl. u. Chlf. getrennt werden. — Die *Phenacylbernsteinsäure* (EMERY, J. f. pr. Chem. [2] 53. 313; C. 96. I. 1159) wird aus sd. Eg. oder aus Ä. + PAe. in Nadeln vom F. 160° (EMERY: 156—157°) erhalten; die aus h. W. erhaltenen Kristallwarzen schm. weniger scharf bei 158 bis 160° ; ll. in W. und A., fast unl. in Bzl., Chlf., PAe. — Pb-Salz. Weifs, l. in viel Essigsäure. — EMERY (l. c.) erhielt durch Erhitzen der Bernsteinsäure auf 240°

im Vakuum ein Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_4$. Die Vf. beobachteten dagegen beim Erhitzen auf $210\text{--}220^\circ$ bei 20 mm Druck einen vollständigen Zerfall der S. Quantitativ entsteht das *Phenacylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus der S. bei $160\text{--}170^\circ$ im Vakuum bei 20 mm Druck; Nadeln aus Chlf. und h. Bzl., F. 146° ; ll. in Chlf. u. h. Bzl.; wl. in PAe.; löst sich in sd. W. und A. als Phenacylbernsteinsäure.

Aus 0,2 g Na in möglichst wenig A. gelöst, einer Lsg. von 8 g Acetessigester in 80 g Ä. u. 11,5 g Cinnamylidenacetophenon wird das *Kondensationsprod.* $C_{23}H_{22}O_3$ erhalten; Nadeln aus sd. Ä. oder verd. A., F. $142\text{--}143^\circ$; l. in h. A., h. Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe. und W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangerot gefärbt; die alkoh. Lsg. gibt keine $FeCl_3$ -Rk.; durch NaOH entsteht eine intensiv gelbe Färbung. — Durch Anlagerung von Acetessigester mit einem Mol. Na in alkoh. Lsg. an Cinnamylidenacetophenon entsteht ein gelbes Harz, aus dem durch PAe. u. A. die *Verb.* $C_{23}H_{18}O$ isoliert wird. Denselben Körper erhält man durch Verseifen des Esters $C_{23}H_{22}O_3$ mit Na-Alkoholat oder wss.-alkoh. KOH; Blättchen aus A., Nadeln aus Ä.; F. 106° ; in A. schwerer, in Ä. leichter l. als der Ester; wl. in PAe.; ll. in Bzl. und Chlf.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gerärbt. (LIEBIGS Ann. 345. 217 bis 226. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer, Paul Weissheimer u. Fritz Sponnagel, *Sorbinsäureester und Natriummalonester*. Bei dem Sorbinsäureester tritt der Malonester abweichend von den in den vorstehenden Referaten beschriebenen Kondensationen aromatischer Verb. an die α,δ -Stelle der Kombination C:C·C:C·CO. Das primäre Additionsprod. hat die wahrscheinliche Konstitution $CH_3\cdot CH(CH\cdot COOC_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$ u. die daraus entstehende *Methylheptendisäure* die Formel $CH_3\cdot CH(CH_2\cdot COOH)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, da sie zu Brenzweinsäure oxydiert wird. Die neben der Brenzweinsäure erhaltene Oxalsäure ist durch Oxydation der Malonsäure entstanden. — Der *Sorbinsäureäthylester* (HOFMANN, LIEBIGS Ann. 110. 137) ist ein dünnflüssiges Öl vom Kp_{20} . 85° , das sich entgegen der Angabe HOFMANNs ($Kp.$ 195°) bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zers.; es wird beim Stehen dickflüssig. — Man erwärmt die aus 0,9 g NaOH, 175 ccm Bzl. und 35 g Malonester bereiteten Na-Salzsuspensionen mit 28 g Sorbinester auf $50\text{--}60^\circ$, verseift das Reaktionsprod. in wss.-alkoh. Lsg. mit KOH und schüttelt die Lsg. nach dem Verdunsten des A. und Ansäuern mit HCl wiederholt mit Ä. und schließlich mit Essigäther aus.

Beim Erhitzen der aus beiden Lösungsmitteln erhaltenen öligen S. auf 160° wird unter Kohlensäureentw. die *Methylheptendicarbonsäure* als zähes, braunes Öl erhalten. — Der aus der rohen Dicarbonsäure, A. u. HCl erhaltene *Ester*, $C_{12}H_{10}O_4$, ist ein obstartig riechendes Öl vom Kp_{26} . $158\text{--}160^\circ$; reduziert alkal. Permanganatlg. sofort; entfärbt Br in Chlf. — Die durch Verseifen des Esters dargestellte Dicarbonsäure ist ein farbloses, zähfl. Öl, das an der Luft W. anzieht und sich durch Vakuumdest. nicht reinigen läßt. — 18 g rohe Dicarbonsäure wurden in einer Lsg. von 14 g Na_2CO_3 und 180 ccm W. bei $0\text{--}2^\circ$ mit 44–50 g Permanganat oxydiert. Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrate des Mangandioxyds wurde zunächst die *Oxalsäure* als Calciumoxalat gefällt. Da das mit Na_2CO_3 neutralisierte Filtrat des Ca-Salzes mit Pb-Acetat keinen Nd. von tricarballylsaurem Pb gab, wurde der mit HCl versetzten und filtrierten Lsg. durch Ä. die *Brenzweinsäure*, $C_6H_5O_4$ (F. $109\text{--}110^\circ$), entzogen, welche nach AUWERS und MAYER (LIEBIGS Ann. 309. 327; C. 1900. I. 16) in das Anhydrid übergeführt und als Anilidsäure und p-Toluidsäure identifiziert wurde. (LIEBIGS Ann. 345. 227–33. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und Ernst Strunck, *Einwirkung von Natriummalonester auf β,γ -ungesättigte Carbonsäureester*. Die Frage, ob außer den α,β -ungesättigten

Säureestern auch andere, β,γ - und γ,δ -ungesättigte, bezw. carbonylfreie Verbb. mit Na-Malonester reagieren, dürfte dahin zu beantworten sein, daß nach den bisherigen Unterss. (MICHAEL, J. f. pr. Chem. [2] 45. 62; AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2887; BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2076; VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 294. 298; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2053; LIEBIGS Ann. 341. 1. Anm.; C. 1905. II. 819) die Kohlenstoffdoppelbindung in den Substanzen ohne Carbonyl den Malonester nicht festzuhalten vermag, γ,δ -ungesättigte Ketone und Säureester mit dem Na-Malonester nicht in Rk. treten. Unsicher waren die Ergebnisse bei dem Phenylisocrotonsäureester und dem β,γ -Hydropiperinsäureester, da bei diesen die Doppelbindung sich von der β - nach der α -Stelle verschieben könnte. Während bei dem Hydropiperinsäureester nur in geringer Menge Additionsprod. nachweisbar waren, reagiert nach den neueren Unterss. der Vf. der Phenylisocrotonsäureester glatt mit Na-Malonester. Das Additionsprod. gibt nach der Verseifung u. Kohlen-säureabspaltung eine zweibasische gesättigte S., welche von der hier in Betracht kommenden Phenyläthylbernsteinsäure (THIELE, MEISENHEIMER, LIEBIGS Ann. 306. 257; C. 99. II. 52) und der β -Phenyladipinsäure (VOIGT, Dissert. Leipzig 1902) vollkommen verschieden ist und daher von den Vf. als β -Benzylglutarsäure, $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, betrachtet wird. Ob bei der Rk. eine Verschiebung der Kohlenstoffdoppelbindung in die α -Stelle eintritt, ist nicht entschieden, aber wahrscheinlich.

Der aus der *Phenylisocrotonsäure*, A. und HCl dargestellte *Ester*, $C_{12}H_{14}O_2$ (Kp_{15} , 155°), färbt sich beim Aufbewahren dunkelbraun; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelbraun und dann auf Zusatz von W. violett. Der aus dem Ag-Salz der S. und C_2H_5J in Bzl. erhaltene Ester (Kp_{25-30} , ca. 183°) verändert sich beim Aufbewahren nicht und zeigt keine $FeCl_3$ -Rk.; letztere kommt demnach dem reinen Ester nicht zu. — *Methylester*, Kp_{20} , 185°. — Man erhitzt 4–5 Stdn. ein Gemenge von Na-Malonester (1,8 g Na, 19 g Malonester), 95 ccm Bzl. und 15 g Phenylisocrotonsäureäthylester, verseift das Reaktionsprod. mit A. u. 50%ig. KOH, äthert die mit HCl versetzte Lsg. aus u. trocknet das als Ätherrückstand erhaltene Öl im Exsikkator. Der hierbei gewonnene Lack gibt beim Decken mit Bzl. die *Tricarbonsäure* $C_{13}H_{14}O_6$ als feines, fast weißes Pulver; F. ca. 146° unter Kohlen-säureentw.; ll. in W., A., Ä., Essigäther, Methylalkohol und Eg., wl. in Chlf. und CS_2 , unl. in Bzl., Toluol und PAe.; wird aus der äth. Lsg. durch Bzl. als Pulver gefällt; bleibt beim Verdunsten der Lösungsmittel als Lack zurück; die wss. Lsg. reagiert sauer; alkal. Permanganatlsg. wird erst nach einiger Zeit entfärbt. — Beim Erhitzen der Tricarbonsäure auf 160° entsteht die β -Benzylglutarsäure; lanzettförmige Blättchen aus Wasser, F. 102°; alkal. Permanganatlsg. wird in der Kälte nicht entfärbt; bei der CO_2 -Abspaltung sublimieren in geringer Menge bei 97° schm. Nadeln. Die S. ist gegen w. verd. HNO_3 ziemlich beständig, wird durch $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 zu CO_2 u. Benzoesäure oxydiert. — *Diäthylester*, $C_{16}H_{22}O_4$, Schwach gefärbtes Öl, Kp_{17} , 188–189°; entfärbt in wss., alkal. Suspension $KMnO_4$ sofort. Die von den Vf. beobachtete Grünfärbung der alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ ist auf Verunreinigungen des für die Darst. benutzten Phenylcrotonsäureesters zurückzuführen. — Das durch 3-stdg. Kochen der S. mit Acetylchlorid dargestellte β -Benzylglutarsäureanhydrid wird in prismatischen Kristallen erhalten, F. 85°; gibt beim Kochen mit Na_2CO_3 -Lsg. die S. — Die aus dem Anhydrid und α -Naphthylamin in Bzl. gewonnene *Naphtylamidsäure* kristallisiert aus verd. A. oder Bzl. in Nadeln vom F. 154°. — Beim Erwärmen von 8 g Benzylglutarsäure mit 16 ccm konz. HNO_3 auf 60° bildet sich die *Nitrobenzylglutarsäure*, $C_{12}H_{15}O_6N$; Blättchen aus h. W., F. 163°; gibt bei der Reduktion eine bei 90° schm. S.

Um die Benzylglutarsäure auf anderem Wege zu synthetisieren, wurde die Benzoylglutarsäure (FITTING, LIEBIGS Ann. 314. 2; C. 1901. I. 303) mit HJ redu-

ziert, aber ohne den gewünschten Erfolg. — Aus 75 g Phenylacetaldehyd, 25 g Malonsäure und 25 g Pyridin wurde nach 3-stdg. Kochen und Ansäuern mit H_2SO_4 ein Gemisch von α,β - und β,γ -Phenylcrotonsäure erhalten. Die β,γ -S. scheint aus der bei der Rk. zunächst gebildeten α,β -S. zu entstehen. — Bei der Verwendung von Eg. statt Pyridin bildet sich nur die β,γ -S. — Das aus 25 g Phenylacetaldehyd, 68 g Malonester und $7\frac{1}{2}$ g Diäthylamin gewonnene Reaktionsprod. gab nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein Gemenge von *Benzylglutarsäure* und Phenyl- β,γ -crotonsäure, aus welchem erstere nach der Oxydation durch $KMnO_4$ rein erhalten wurde.

Der aus dem Ag-Salz der β,γ -Hydropiperinsäure u. C_8H_8J in Ggw. von wenig absol. A. dargestellte Ester $C_{14}H_{16}O_4$ ist ein dickes Öl vom Kp_{15} . 230°. — Kocht man den Ester mit Malonester und Na in Bzl. und verseift das Reaktionsprod. in der üblichen Weise, so fällt beim Ansäuern der Lsg. die β,γ -Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, aus. Durch Ausäthern ihres Filtrates u. Erhitzen des Ätherrückstandes auf 140–160° wird eine S. erhalten, die aus W. in langgestreckten Blättchen kristallisiert und ziemlich übereinstimmend mit der aus Na-Malonester u. α,β -Hydropiperinsäureester dargestellten Dicarbonsäure (s. u.) bei 123° schm. Es hat also in geringem Maße eine Anlagerung des Na-Malonesters stattgefunden. — α,β -Hydropiperinsäureester, $C_{14}H_{16}O_4$, Kp_{20} . 235–240°. — Das aus diesem Ester u. Na-Malonester erhaltene Reaktionsprod. gibt nach der Verseifung die *Tricarbonsäure* $C_{16}H_{16}O_8$ als gelbweisse, feste M., die nicht umkristallisiert werden kann. Durch Erhitzen auf 165° wird sie unter CO_2 -Entw. in die *Dicarbonsäure* von der wahrscheinlichen Zus. $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$ übergeführt; rhombische Blättchen aus Bzl. und Chlf.; glänzende Blättchen aus h. W., F. 125°; ll. in A., Ä., h. Chlf., Bzl. und W., wl. in k. W. und in PAc. — Ein ähnliches Verhältnis zwischen β,γ - und α,β -ungesättigten Ester ergab die Einw. von Na-Acetessigester. (LIEBIGS Ann. 345. 233–50. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Edeltannenöl* aus Niederösterreich ist in Bezug auf die D. dem Tiroler Destillate fast gleich, unterscheidet sich von diesem aber durch geringeres Drehungsvermögen und geringeren Estergehalt; beobachtet wurde D^{15} , 0,8761–0,8776, $\alpha_D^{15} = -35,99^\circ$ bis $-37,14^\circ$, Estergehalt (Bornylacetat) 4,46–5,22%. — Die von den Samen befreiten, getrockneten *Hagebutten* geben in einer Ausbeute von 0,038% ein orangefarbiges, flüssiges, stark nach den Früchten riechendes und sauer reagierendes äth. Öl; D^{20} , 0,907 35, $\alpha_D^{19} = +0,40^\circ$ (10%ige benzolische Lsg.), SZ. 22,1. Das Öl ist aldehydhaltig und scheidet beim Lösen in absol. A. ein Stearopten ab. — Im Garten gezogene, getrocknete *Garten-Weinraute* liefert 0,135% eines dunkelbraunen, sehr stark sauer reagierenden, äth. Öles; rektifiziert ist es schwach grüngelb und hat D^{20} , 0,8487, $\alpha_D^{20} = +0,64^\circ$, EZ. 119, nach der Acetylierung 157. Beim Schütteln mit $NaHSO_3$ -Lsg. scheidet es keine Doppelverb. ab. (Geschäftsbericht. März 1906. Pirna.) HELLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Cedernöl aus Haiti*. Ausbeute 4,33%. Citronengelb, im Geruche dem gewöhnlichen Cedernöl gleichend; D^{15} , 0,9612, $\alpha_D = -14^\circ 58'$, SZ. 2,7, EZ. 5,0, nach der Acetylierung 64. — *Fenchelöl* enthält außer den bereits darin nachgewiesenen Terpenen Pinen und Dipenten auch *Kampfen* u. *Phellandren*, jedoch, entgegen den Angaben TARDYS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 660; C. 97. II. 422), kein Cymol. — Aus steiermärkischem Material selbst dest. *Latschenkiefersöl* (Ausbeute 0,41%) hatte D^{15} , 0,8685, $\alpha_D = -11^\circ 3'$, SZ. 1,4, EZ. 16,8 = 5,9% Bornylacetat, und ging zwischen 170 und 203° zu 67% über; aus gleicher Quelle stammendes *Edeltannennadelöl* (Ausbeute 0,56%) hatte D^{15} , 0,8852, $\alpha_D = -34^\circ 55'$, SZ. 0,9, EZ. 17,5 = 6,1% Bornylacetat, und destillierte

zwischen 162 und 185° zu 55% über. Zwei angeblich aus den Nadeln von *Pinus Laricio* Poiret gewonnene *Schwarzkiefernadelöle* zeigten D^{15} . 0,8646, $\alpha_D = +8^\circ 17'$, EZ. 2,9, resp. D^{15} . 0,8701, $\alpha_D = +3^\circ 29'$, EZ. 9,8. — Im *Lorbeerblätteröl* sind neben den schon darin aufgefundenen Bestandteilen *Linalool* und *Eugenolmethyläther* nachgewiesen worden. — Aus der Wurzelrinde von *Sassafras officinalis* Nees dest. *Sassafrasöl* (Ausbeute 3,25%) war hellgelb, hatte D^{15} . 1,075, $\alpha_D = +2^\circ 14'$, EZ. 1,9 und löste sich in 1–2 Vol. 90%ig. Alkohol. — *Solidagoöl* (*Oil of Golden Rod*) ist blaßgelb und riecht angenehm erfrischend; D^{15} . 0,8904, $\alpha_D = +15^\circ 34'$, EZ. 34,2, nach der Acetylierung 59,9. Die Ester des Öles bestehen wahrscheinlich größtenteils aus Bornylacetat. — *Öl von Solidago nemoralis*. Hellolivgrün, von eigenartigem, an Cypressenöl erinnerndem Geruch; D^{15} . 0,8799, $\alpha_D = -23^\circ 10'$, EZ. 14,4, nach der Acetylierung 38,2. — Für *indisches Terpeninöl* aus dem Harzbalsam von *Pinus longifolia* Roxb. wurde ermittelt D^{15} . 0,8734, $\alpha_D = +3^\circ 13'$. SZ. 1,9, EZ. 1,3, l. in 7,5 Vol. 90%ig. A.

Wird *Moschus* mit Ä. extrahiert und das erhaltene Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert, so erhält man in schwankender Ausbeute ein, freie Fettsäuren und verseifbare Bestandteile enthaltendes äth. Öl; nach Entfernung dieser durch Erwärmen mit alkoh. KOH läßt sich aus dem Öl durch fraktionierte Dest. ein *Keton* $C_{18}H_{36}O$ oder $C_{18}H_{30}O$ gewinnen, Kp_{763} . 327–330°, Kp_2 . 142–143°, D^{15} . 0,9263, $\alpha_D = -10^\circ 6'$, $n_D^{25} = 1,47900$; *Semicarbazon*, F. 133–134°, das der alleinige Träger des Moschusgeruches ist und den Namen *Muskon* erhalten hat. (Geschäftsbericht. April 1906. Miltitz bei Leipzig.)

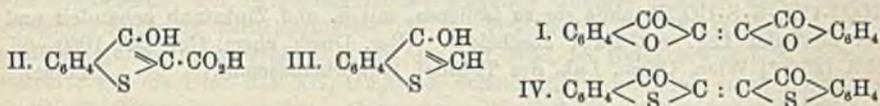
HELLE.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1293; C. 1902. I. 1167.) Das β -*Bilirubin*, welches durch Füllen der Chloroformmutterlaugen des Rohbilirubins mit A. erhalten wurde, ist keine einheitliche Verb.; es enthält einen Cl-baltigen Körper, der während der Extraktion der Gallensteine durch Einw. des Chlf. auf Bilirubin entsteht und das Cl leicht abgibt. — Durch Extraktion der mit Äther, Wasser und Essigsäure vorbehandelten Gallensteine wurde mittels kalten Alkohols ein grünschwarzer Farbstoff erhalten, der bei ca. 60° schm., bei höherer Temperatur stark aufschäumte und durch HNO_3 teilweise zerstört wurde. Seine Eigenschaften erinnern an das Bilifuscin, resp. Biliprasin STÄDELERS. — Das *Bilirubin* kristallisiert aus h. Dimethylanilin in rhombischen Säulen oder Kegelform; weniger geeignete Lösungsmittel sind Benzoesäureäthylester u. isoamylester. — Das Bilirubin kommt in mehreren Modifikationen vor; beim Liegen polymerisiert es sich; die polymere Modifikation geht beim Umkristallisieren aus Dimethylanilin in die in Chlf. leichter lösliche, kristallinische über. — Durch Chlf. entsteht aus Bilirubin ein grüner, in Eg. l. Farbstoff. — Bei der Aufarbeitung der Gallensteine ist statt HCl eine 10%ig. Essigsäure zu verwenden; die mit Ä., W. und Essigsäure behandelten Gallensteine geben zunächst an k. A. einen grünen Farbstoff u. dann an w. Eg. das *Choleprasin* ab. Letzteres, ebenfalls ein grüner Farbstoff, unterscheidet sich von den bisher bekannten Gallenfarbstoffen durch seinen Schwefelgehalt; es ist in A. unl., in sd. Eg. und in NH_3 l.; der Rückstand seiner NH_3 -Lsg. ist l. in W.; diese Lsg. wird $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ u. Pb-Acetat gefällt; gibt bei der Dest. mit Zn-Staub die Pyrrolk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 294–326. Stuttgart. Chem. Lab. der tierärztlichen Hochschule.)

SCHMIDT.

P. Friedländer, *Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe*. Als Ursache der Färbung des Indigblaues darf man gegenwärtig nach den Erfahrungen an Chinonen und ungesättigten Diketonen, unter Zugrundelegung der BAEYERSchen Formel, den Atomkomplex $CO > C : C < CO$ betrachten, an welchem die Imido-

gruppen nur eine auxochrome Rolle spielen. Es liefs sich daher erwarten, dafs man zu gefärbten Strukturanalogen auch komme, wenn man die Imidogruppen durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt. Diese Erwartung wurde bestätigt durch das Derivat I., welches von FRIEDLÄNDER und NEUDOERFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1077; 32. 1837; C. 97. II. 118; 99. II. 306) aus Ketocumaran dargestellt wurde, dem N-haltigen Indigo an Beständigkeit jedoch wesentlich nachsteht. — Zum S-haltigen Analogon des Indigblaues gelangte Vf. zuerst auf folgendem Wege: Er stellte aus diazotierter Anthranilsäure, Rhodankalium und Rhodankupfer *o*-Rhodanbenzoesäure (F. 154—155°) her, führte diese mit Schwefelnatrium in *Thio-salicylsäure*, $C_6H_4(SH) \cdot CO_2H$, über und liefs auf diese oder ihren durch Dampfdest. leicht zu reinigenden Methylester bei Ggw. von Alkali Chloroessigsäure einwirken, wobei leicht u. quantitativ *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H) \cdot SCH_2CO_2H$ (F. 213°), resp. ihr *Monomethylester*, $C_6H_4(CO_2CH_3) \cdot SCH_2CO_2H$ (F. 151°; *Dimethylester*, F. 52°), entsteht. Durch Einw. von Alkalien tritt bei allen drei Verb. unter Abspaltung von W., resp. Methylalkohol leicht Ringschluss ein unter B. der *Säure* $C_6H_4O_2S$ (*Thioindoxylcarbonsäure*) II., resp. ihres alkalilöslichen, schwer verseifbaren Methylesters. Die S. verliert beim Freimachen aus ihren Salzen in der Hitze leicht CO_2 und liefert die *Verb.* C_6H_4OS (*Thioindoxyl*) III., die durch Wasserdampfdest. in Form farbloser, α -naphтолähnlich riechender Nadeln vom F. 71° erhalten wird. Diese Verb. färbt sich schon an der Luft, schneller bei Ggw. von Alkali rot, und auf Zusatz von Ferricyankalium zu ihrer Lsg. in verd. NaOH scheidet sich sofort der rote *Farbstoff* $C_{16}H_8O_2S_2$ (IV.), *Thioindigo*, *Thionaphtenindigo*, das S-haltige



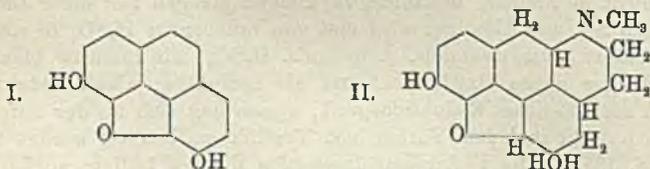
Analogon des Indigblaues, ab. Braunrote, bronceglänzende Nadelchen (aus Xylol), swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, die Lsg. in Chlf. ist blautichig rot, zeigt gelbrote Fluoreszenz und ein charakteristisches Absorptionsspektrum; die Nuance des Farbstoffs ist auffallend wenig verschieden von der des O-haltigen Analogons aus Ketocumaran. Ist bei höherer Temperatur beständiger als Indigblau, sublimiert leicht in Nadeln, destilliert in kleinen Mengen fast ohne Zers., ist indifferent gegen SS. und Alkalien, wird erst von rauchender H_2SO_4 in rote, wasserlösliche Sulfosäuren umgewandelt, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blauer Farbe; widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel als Indigblau; alkal. Reduktionsmittel erzeugen ein alkalilösliches Reduktionsprod., dessen Lsg. sich an der Luft mit einer roten Blume bedeckt und zum Färben von Textilfasern benutzt werden kann (vgl. WIRTHEK, S. 1353). Die Färbungen übertreffen die des Indigos an Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel.

Ähnliche Analogien zeigt das *Thioindoxyl* mit Indoxyl, leichte Oxydationsfähigkeit zum Farbstoff, Vereinigung mit aromatischen Aldehyden, Ketonen und Diketonen zu *Thioindogeniden*, mit Isatin zu Thioindirubin, mit Benzaldehyd und substit. Benzaldehyden zu schön kristallisierenden, meist gelb gefärbten, den von FRIEDLÄNDER u. NEUDÖRFER (a. a. O.) irrthümlich als Flavonderivat beschriebenen Körpern ähnlichen Verb. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ S \end{array} \right\rangle C : CH \cdot C_6H_4R$. Thioindoxyl zeigt auch als α -Oxythionaphten Parallelismus mit α -Naphтол (Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Geruch, Verhalten bei höherer Temperatur, Übergang mit sauren Oxydationsmitteln in ein schwach gefärbtes Diderivat, B. von Azofarbstoffen mit ähnlicher Nuance wie α -Naphтол-o-azofarbstoffe). — *Thioindoxylcarbonsäure* teilt mit Indoxylcarbonsäure leichte Abspaltbarkeit von CO_2 und Schwerverseifbarkeit des Esters.

Zur Synthese von *Arylthioglykolsäuren* vereinigte Vf. mit A. Chwala Diazoverbb. mit *Thioessigsäure*; es entstanden gut charakterisierte, schwerl. Substanzen, z. B. aus *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine schön kristallisierende *Verb.* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3$. Die Zers. dieser *Verb.* konnte jedoch nicht einheitlich geleitet werden; nur beim Erwärmen mit Thioessigsäure entstanden ziemlich glatt verschiedene hoch *acetylierte Phenylhydrazine* (aus $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3$ Diacetyl- und Triacetylnitrophenylhydrazin). — Aus aromat. *Diazoverbb.* und *Thioglykolsäure* entstehen leicht und quantitativ *Verb.* der Zus. $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die sich ohne Zers. umkristallisieren lassen, gut charakterisierte u. trocken haltbare Salze liefern. Bei höherer Temperatur zers. sie sich jedoch unter N-Entw. in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren. — Eine weitere Darst. der Arylthioglykolsäuren besteht in der Umsetzung von reaktionsfähigen Nitro- u. Halogengruppen mit Thioglykolsäure bei Ggw. von Alkalien oder alk. wirkenden Salzen. So entsteht aus Dinitrochlorbenzol und Thioglykolsäure schon bei Ggw. von Natriumacetat in alkoh. Lsg. *Di-nitrophenylthioglykolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; lange, gelbliche Nadeln, F. 167 bis 168°; aus *o*-Nitrochlorbenzol oder *o*-Dinitrobenzol, Thioglykolsäure und Kali resultiert *o*-Nitrophenylthioglykolsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, geht bei Reduktion

in saurer Lsg. in das innere Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{S} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \right.$ über. — *Thioglykolsäure* erhält man fast quantitativ (außer nach HOLMBERG, J. f. pr. Chem. [2] 71. 264; C. 1905. I. 1228 und KLASON und CARLSON, S. 1089), wenn man die durch Umsetzung von chloressigsäurem Na und Na_2S_2 glatt entstehende Dithioglykolsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ohne sie zu isolieren, mit S. und Zinkstaub behandelt und aus neutraler Lsg. mit NaCl abscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1060—66. 24/3. [26/2.*] Wien. Chem. Lab. des Technol. Gewerbemuseums.) BLOCH.

B. Pschorr, *Über die Konstitution des Morphins*. Vf. gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Morphinforschung u. fasst die Resultate seiner bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet wie folgt zusammen. 1. Das Morphin ist ein Derivat des 3,6-Dioxyphenanthrylenoxyds (I.). 2. An dieses Ringsystem ist der zweiwertige Komplex $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)-$ ringförmig angegliedert. 3. Der Phenanthrenkern ist im Morphin hexahydriert, das alkoh. Hydroxyl, sowie der N-haltige



Ring gehören dem hydrierten Teil des Phenanthrenkernes an. 4. Die Analogie mit der Konstitution des Papaverins nach GOLDSCHMIDT macht es wahrscheinlich, daß auch im Morphin der N-haltige Ring sich in ähnlicher Stellung (II.) befindet, doch sind andere Stellungen noch nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 74—79. [1/3.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Paul Becquerel, *Einwirkung der Kohlensäure auf das latente Leben einiger getrockneter Samen*. Vf. hat die Verss. von GIGLIOLI u. ROMANES mit geschälten oder perforierten Samen wiederholt, um sicher zu sein, daß eine Berührung zwischen

dem nicht atembaren Gas (CO₂) u. dem Embryo erfolgt. Ein Teil der zur Unters. verwendeten Samen wurde $\frac{1}{4}$ Stunde in W. gelegt, ein anderer Teil war im Laufe eines Jahres an der Luft trocken geworden, ein dritter Teil im Vakuum bei 45° einen Monat lang über Baryt getrocknet worden. Nachdem diese Samen 11 Monate in einer trockenen CO₂-Atmosphäre gelegen hatten, stellte sich bei den nun folgenden Keimverss. heraus, daß der erste Teil der Samen völlig abgetötet war, während vom zweiten Teil die Mehrzahl der Samen, vom dritten Teil sämtliche Samen keimfähig geblieben waren. Da nach früheren Verss. des Vf. der Embryo der Samen stark porös ist, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die CO₂ in das Innere des Embryo eingedrungen war. Es fragt sich nun, ob die CO₂ durch die Verbindungswege des Protoplasmas in das Innere der Zellen dringen konnte. Wäre es so, so würde dies der erste Fall von unterbrochenem Leben sein. Die scheinbaren Widersprüche zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und den Resultaten anderer Forscher dürften darauf zurückzuführen sein, daß bisher nicht mit völlig getrockneten Samen und absolut trockener CO₂ gearbeitet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 843—45. [2/4.*]) DÜSTERBEHN.

Guido Piccinini, *Ammoniak in der Expirationsluft und im Blute*. Die Unterss. an Hunden und an Kaninchen zeigen, daß die (durch Trachealkanüle entnommene) Ausatemungsluft n. stets in ganz geringen Mengen NH₃ enthält, und daß diese Menge gleich bleibt oder steigt — wenn sie auch Teile eines mg nicht übersteigt — bei rektaler oder intravenöser Einführung von Ammoniak oder seiner Salze in den Organismus. Die entgegengesetzten Angaben früherer Autoren sind auf ungeeignete Methodik zurückzuführen. In der Urämie ist die NH₃-Menge der Ausatemungsluft bedeutend erhöht. — Bei der NH₃-Best. im Blute erwies sich als vorteilhaft, um die Dest. des NH₃ möglichst vollständig zu machen, einen Luftstrom durch die Blutprobe zu leiten. Unter dieser Versuchsanordnung (bei 40—41° und 18—20 mm) fand Vf. 0,6—0,7—0,8% NH₃. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 36—54. Jan.-Febr. 1906. [Oktbr. 1905.] Bologna. Inst. di Farmacologia della R. Univ.) RONA.

Eduardo Filippi, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das Herz*. Das Bariumchlorid ist ein Herzmuskelgift. Ein Vergleich zwischen der Wrkg. des BaCl₂ u. der von Digitalis ist nicht berechtigt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 103 bis 122. März. Florenz. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi Super.) RONA.

Astenore Bertozzi, *Vergleichende Versuche über die Giftigkeit des Methylatropiniumbromids, des Homatropinbromhydrats, des Eumydrins und des neutralen Atropinsulfats*. Die tödliche Dosis für 1 kg Kaninchen bei intravenöser Einführung beträgt für Methylatropiniumbromid 0,0296 g, für Homatropinbromhydrat 0,1387 g, für Eumydrin 0,0211 g, für Atropinsulfat 0,1687 g. Die Giftigkeit des neutralen Atropinsulfats, des Homatropinbromhydrats, des Methylatropiniumbromids, des Eumydrins verhält sich wie 1 : 1,21 : 5,69 : 7,99. Bei subkutaner Einführung des Giftes sind in der Giftwrkg. ähnliche Verhältnisse gefunden worden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 123—33. März. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi Super.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riccardo Bianchini, *Über die Feuchtigkeit verschiedener Mauerarten. Experimentelle Untersuchungen*. Vf. führte die Best. der Feuchtigkeit nach der Methode von PAGLIANI (Best. des Gewichtsverlustes nach Ausziehen des W. mit absol. A.), diejenigen des Hydratwassers nach dem Verf. von GLÄSSGEN aus. Der Trocknungs-

vorgang in verschiedenen Schichten einer frisch aufgerichteten Backsteinmauer verlief mit einer gewissen Regelmäßigkeit; von 15 cm Tiefe an war die Feuchtigkeitskurve eine regelmäßige, u. somit nennt Vf. diese Kurve die „charakteristische Kurve der Mauerfeuchtigkeit“. Die Beschaffenheit des Materials einer Mauer übt nur eine bestimmte Zeitlang einen Einfluss auf den Raum aus, u. zwar so lange, bis die Mauer den „eigenen Feuchtigkeitsgrad“ erreicht hat. Unter letzterem versteht Vf. die bei jedem Mauertypus vorhandene minimale Feuchtigkeit.

Will man ein genaues Urteil über die Bewohnbarkeit eines Hauses haben, so muß man, auch wenn andere Verss. ein positives Ergebnis geliefert haben, zur direkten Best. der Mauerfeuchtigkeit schreiten. Das Ausziehen der Proben muß mehrmals wiederholt werden, und zwar möglichst in mehr als 10 cm von der Oberfläche entfernt liegenden Tiefen. Überdies werden die Proben stets unter möglichst gleichen Verhältnissen in Bezug zur Mauer, dagegen mit einem Abstand von verschiedenen Tagen u. unter stark verschiedenen atmosphärischen Verhältnissen herausgenommen. Zur Beurteilung der Feuchtigkeit einer Mauer kommt es nicht darauf an, ob die Probe aus reinem Mörtel, nur aus Backsteinen oder aus gemischtem Material besteht; die Hauptsache dabei ist, daß man bei Wiederholung des Verss. zur Feststellung eines definitiven Faktums immer in derselben Weise bezüglich Technik und Wahl der für die Mauer in Betracht kommenden Verhältnisse vorgeht.

Die Mauer aus gelochten Backsteinen bietet, was schnelle Austrocknung anlangt, die meisten Vorteile. Abgesehen von sehr kleinen Unterschieden hatten jedoch alle anderen der Unters. unterworfen gewesenen Mauerarten das gleiche Feuchtigkeitsvermögen. Will man das Trocknen einer Mauer erleichtern, so muß man sie mehrere Monate lang ohne jeden Bewurf lassen u. sie reichlicher Lüftung aussetzen. Das künstliche Austrocknen (mit CO_2) ist nur wenig ratsam u. soll nur ausnahmsweise und auch nur dann angewandt werden, wenn die Mauer relativ dünn ist. (Arch. f. Hyg. 55. 206—24. Turin. Hyg. Inst. Univ.) PROSKAUER.

J. Bronn, *Einige neue Arbeiten über die Anwendung und den Ersatz von bleihaltigen Farben und Präparaten*. Vf. schildert die Anstrengungen, welche gemacht werden, um Verbesserungen in der Anwendungsweise oder erfolgreichen Ersatz von Bleipräparaten zu erzielen. Er beschreibt einen App. zum Emaillieren von Gußeisengeräten (nach DORMOY), Arbeiten über den Einfluss der Zus. der bleihaltigen Emailen auf deren Löslichkeit, bezw. Giftigkeit, Salze, welche ungiftige Bleiglasuren für Steingut ergeben, Verss., in Glasflüssen den Bleigehalt durch Zusatz von anderen schweren Metallen (Zn, Bi) zu verringern oder gänzlich zu eliminieren (Erfolg negativ), Einrichtungen zur Herst. bleihaltiger Fritten, Ölfarbenanstriche u. Verss. zum Ersatz von Bleiweiß durch Zinkweiß, Erfahrungen aus der Praxis der Anreicher, Zinkweißdichtungen der Flanschen an Dampfleitungen und Unterss. zur Rostschutzfrage, worüber Interessenten auf das Original verwiesen seien. (Die Chem. Ind. 29. 105—12. 1/3. 140—43. 15/3. Berlin-Wilmersdorf.) BLOCH.

A. Bloch, *Einige Bemerkungen über die Herstellung und Zusammensetzung des Teou-Fou (chinesischer Bohnenkäse aus Soja hispida)*. Vf. beschreibt zunächst die in China übliche Art der Herst. des Teou-Fou genannten Nahrungsmittels. Am Vorabend eingeweichte Bohnen von Soja hispida werden unter W. vermahlen, der Bohnenkuchen wird abgepresst, die Fl. zum Sieden erhitzt, durch eine Koagulationsfl. langsam zum Gerinnen gebracht, die koagulierte M. durch ein Sieb abgetrennt und mehr oder weniger stark abgepresst, bezw. später getrocknet. Die nähere Unters. dieses Bohnenkäses, des Bohnenkuchens und der Koagulationsfl. ergab folgendes. Der Bohnenkäse (Teou-Fou) ist geruch- und geschmacklos — wenn er nicht angebrannt ist — und ist frei von Stärke und Glucose. Er enthielt

83,85% W. und hinterließ bei 140° 16,15% Rückstand, bestehend aus 0,57% Asche, 4,33% Fett und 11,25% Eiweißstoffen. N-Gehalt des Rückstandes 8,03%, des Käses selbst 1,296%. Der Bohnenkuchen (Teou-Fou-Tcha) stellte eine weißlich-graue, krümelige, geruch- und geschmacklose M. dar, enthielt 88,75% W. und lieferte 11,25% Rückstand, bestehend aus 0,36% Asche, 0,04% Fett und 10,85% verschiedener Substanzen. N-Gehalt dieses Rückstandes 2,21%, des Bohnenkuchens 0,248%, der Sojabohne 4,85%. Die Koagulierungsfl. ist eine gesättigte, bezw. mit der 4–5-fachen Menge W. verd. Scesalzlsg., enthaltend 29,21% $MgCl_2$, 1,12% $MgSO_4$ und 6,24% Na_2SO_4 (gesättigt), bezw. 4,47% $MgCl_2$ (verd.).

Am geeignetsten zur Koagulierung des Bohnenauszuges ist eine 5–8%ige $MgCl_2$ -Lsg. Wünschenswert wäre eine nähere Unters. des Sojaöles und der Sojabohne. Das Sojaöl soll in Mengen von 10 g abführend wirken, was im Widerspruch steht mit der Menge, welche tagtäglich von den Chinesen in Form von Teou-Fou genossen wird. Die Sojabohne soll 6% Stärke enthalten, während Vf. in der Bohnenbrühe nur ganz geringe Mengen von Stärke nachweisen konnte. — Nach Ansicht des Vfs. hat der Teou-Fou als Nahrungsmittel für die indochinesischen Truppen eine Bedeutung. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 138–43. März.)

DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes, Über Protoid. Das von der Firma SCHUBERT & WOLF, Großszschachwitz b. Dresden, als Bindemittel bei der Wurstfabrikation angepriesene Proteid, ein gelblichweißes, feines Pulver, enthielt 9,42% W., 84,78% Eiweiß und beträchtliche Mengen von Stärke und Kleberzellen. Durch eine Best. des Wassergehaltes in Verbindung mit einem mkr. Nachweis der Stärke läßt sich der Nachweis, daß dieses Wurstbindemittel verwendet worden ist, mit Erfolg führen. (Apoth.-Ztg. 21. 278. 7/4. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.)

DÜSTERBEHN.

Prescher, Eierersatz. Eipulver des Handels enthalten öfters mehr Verfälschung als Eigelb selbst, wie Unterss. von Ovumin, Ovon und Pacific (Arnoste) ergeben. Als neuestes Ersatzmittel für Eier wird nun Seife verwendet, so bei Zwiebackextrakt. (Pharm. Centr.-H. 47. 282–83. 5/4. GOCH.)

POHL.

Medizinische Chemie.

F. Rosenberger, Über die Harnsäure- und Xanthinbasenausscheidung während der Behandlung zweier Leukämiker und eines Falles von Pseudoleukämie mit Röntgenstrahlen. Die Behandlung mit Röntgenstrahlen änderte bei Leukämikern die Menge der abgeschiedenen Harnsäure; ein Einfluß dieser Behandlung in der erwähnten Richtung war bei anderen Kranken noch nicht beobachtet. Im Anfang steigerte die Bestrahlung bei leistungsfähigen Leukämikern die ausgeschiedene Harnsäuremenge. Abnahme der ausgeschiedenen Harnsäure während der Behandlung hält Vf. prognostisch für günstig; bei Verschlimmerung steigt der Harnsäurewert wieder.

Die Ausscheidung der Xanthinbasen stieg während der Bestrahlung und Nachwrgk. derselben. — Bei der Pseudoleukämie (Anämia splenica) scheinen die Röntgenstrahlen nicht ohne Einfluß auf die Milz zu sein. Auf die Harnsäureausscheidung sind die Bestrahlungen ohne deutliche Wrkg. (Münch. med. Wehschr. 53. 209–12. 30/1. Würzburg. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.)

PROSKAUER.

Zweifel, Das Gift der Eklampsie und die Konsequenzen für die Behandlung. Bei eklamptischen Frauen fand sich der Harnstoff im Verhältnis zum Gesamt-N herabgesetzt; der Harnstoff-N schwankte zwischen 27–70% des gesamten N. Eine solche Minderung des Harnstoffprozents ist der Ausdruck einer mangelhaften Oxy-

dation des Eiweißes. Die Analysen sämtlicher N-haltigen Prodd. des Harns Eklamptischer zeigten weiter eine erhebliche Vermehrung des NH_3 , eine starke Herabsetzung der volloxydierten Sulfate und eine Erhöhung der minder oxydierten Sulfate. Mithin erwiesen auch die H_2SO_4 -Bestst., daß eine mangelhafte Oxydation des Eiweißes im Körper bestehe. Diese kann nach den Unters. von HOPPE-SEYLER auch durch den Nachweis von Fleischmilchsäure angenommen werden. In der Tat wurde diese S. im Urin eklamptischer Frauen in 18 nacheinander untersuchten Fällen regelmäsig gefunden. Vf. bezeichnet die *Fleischmilchsäure als Gift der Eklampsie*. Der Beweis dieser Ansicht wurde durch Unters. des Blutes bei Kindern von eklamptischen u. nicht eklamptischen Frauen zu erbringen versucht.

Vf. hält das V. von Fleischmilchsäure im Urin der Menschen und Tiere stets für pathologisch und zieht aus seinen Unterss. Schlüsse für die Behandlung der Eklampsie. (Münch. med. Wchschr. 53. 297—99. 13/2. Leipzig.) PROSKAUER.

Georg Lockemann, *Über den Nachweis von Fleischmilchsäure in Blut, Urin und Cerebrospinalflüssigkeit eklamptischer Frauen*. Die Unters. von Cerebrospinalfl. geschah in Gemeinschaft mit H. Füh (s. S. 1452). Nach Skizzierung der Untersuchungsmethoden führt Vf. die einzelnen Fälle an. Der Milchsäuregehalt des Nabelschnurblutes (0,25‰) war ca. 10-mal so groß, als der des $\frac{1}{2}$ Stunde später gewonnenen Aderlaßblutes (0,02‰). Nach 12 Stdn. war der Milchsäuregehalt des Blutes bei Fortdauer der Krampfanfälle bis zum 14. Anfälle bedeutend gestiegen (auf 0,53‰). Besonders bemerkenswert war der hohe Milchsäuregehalt der Cerebrospinalfl., die ca. doppelt soviel Milchsäure enthielt, als das 4 Stdn. später gewonnene Aderlaßblut, nämlich 1,06‰. Der Milchsäuregehalt des Urins stieg gleichfalls bei Fortdauer der Anfälle, war aber am 4. Tage völlig verschwunden, während sich dann Kristalle gewinnen ließen, deren Form die Ggw. einer anderen S. von noch unbekannter Konstitution verriet. (Münch. med. Wchschr. 53. 299—300. 13/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Silikatgläser und Silikatschmelzen*. (Vortrag vor dem Verein österr. Chemiker.) Verss. des Vfs. mit fließenden und fl. derartigen Stoffen bestätigen die Verss. von O. LEHMANN über *flüssige Kristalle*. Glas hat aber den starren, amorphen Zustand. Silikatgläser zeigen, wenn auch keinen Schmelzpunkt, so doch, wie viele kristallisierte Silikate auch, ein Schmelzintervall. Einzelne kristallisierte Silikate, wie Albit, Orthoklas etc., haben die Eigenschaft, ohne ihre Viskosität merklich zu verändern, unter ihrem Verflüssigungspunkt glasig zu werden. Die Unterscheidung von fest und fl. ist daher nicht so einfach, das Hauptgewicht ist mit Recht nach TAMMANN auf die Änderung der Isotropie zu legen (Isotropie—Anisotropie). Die fl. Kristalle müssen aber, entgegen TAMMANN, bei Abgranzung der *Aggregatzustände* berücksichtigt werden, und Vf. unterscheidet einen festen anisotropen und einen flüssigen anisotropen Zustand.

Die Definition der „festen Lsgg.“ sollte enger gefaßt werden, da heute darunter kristallisierte Lsgg. (isomorphe Mischungen), daneben aber auch Gläser einbegriffen werden, also Stoffe, die untereinander sehr verschieden sind. Es wäre besser, letztere nicht zu den festen Lsgg. zu rechnen (mit Ausnahme etwa des Aventuringlases und ähnlicher Körper).

Die Eigenschaft eines Stoffes, Glas zu bilden, hängt von seiner chem. Zus. ab; besonders tritt diese Eigenschaft bei Silikaten auf, wobei der Kalk-, Magnesia- und Eisengehalt der Silikate die Glasbildung hindert. Tonerde kann ver-

schieden wirken: bei Kali- und Natronsilikaten wirkt manchmal ein Zusatz von Tonerde glasbildend, während bei Magnesiagehalt, sowie auch bei Eisen- u. Kalkgehalt der Tonerdezusatz das Gegenteil bewirkt. Die Eigenschaft, Glas zu bilden, wird verhindert durch gewisse Zusätze, namentlich Wolframsäure, Fluoride, Molybdänsäure, die auf die Kristallbildung in positivem Sinne wirken, und welche man daher *Kristallisatoren* nennen kann.

Die Eigenschaft, entweder Kristalle zu bilden oder glasig zu erstarren, hängt ab von dem *Kristallisationsvermögen*, welches wieder im engsten Zusammenhange mit der *Viskosität* steht; die eben genannten Stoffe haben als Zusätze namentlich die Bedeutung, die Viskosität zu mindern. Das Kristallisationsvermögen eines Silikates hängt daher wesentlich von der Viskosität unter seinem Schmelzpunkte ab. Die Viskositätskurven wurden bei mehreren Silikaten annähernd bestimmt. Kühlt man eine solche Schmelze ab, so nimmt die Viskosität zu; wenn nun die Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes sehr groß ist, so ist die Kristallisationsgeschwindigkeit des Silikates gleich Null, der Stoff erstarrt glasig; je kleiner die Viskosität bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt ist, desto größer ist die Kristallisationsgeschwindigkeit, und desto kleiner der Glasanteil.

Sehr merkwürdige Verhältnisse ergeben sich bei der Best. der Schmelzpunkte der Silikate. Mischt man kristallisierte Silikate innig zusammen, so hängt ihr Schmelzpunkt stark ab von dem Korn; bei größerem Korn ist der untere Punkt des Schmelzintervalles über dem niedrigsten Schmelzpunkt beider Komponenten gelegen, weil die Lösungsgeschwindigkeit eine sehr geringe bei Silikaten ist. Bei sehr inniger Mischung und öfterem Schmelzen und Wiedererstarren erhält man niederere Schmelzpunkte, die aber in vielen Fällen auch nicht unter dem Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden liegen. Die Gläser haben zwar theoretisch keinen eigentlichen Schmelzpunkt; aber verfolgt man die Erweichungspunkte von Mischungen zweier Komponenten von verschiedener Zus., so erhält man Kurven, deren niedrigster Punkt der eutektischen Mischung zukommt. Hier ist denn auch bei Gläsern das Schmelzintervall sehr klein, so daß also auch bei ihnen sich die eutektische Mischung bestimmen läßt.

Läßt man dagegen Silikatschmelzen erstarren, so liegen wegen der Unterkühlung die Erstarrungspunkte meist unter den Schmelzpunkten, man hat hier bei Schmelzen aus zwei Komponenten immer große Intervalle. Der obere Punkt ist der, bei welchem sich die ersten Kristalle, der untere jener, bei dem sich die letzten Kristalle bilden, u. bei welchem die Schmelze ganz fest ist, bei Stoffen von größerem Kristallisationsvermögen ist dann die ganze M. kristallinisch. Man kann auch mittels des Kristallisationsmikroskops für hohe Temperaturen die Erstarrungspunkte messen. Die Erstarrungskurven gehen den bei Gläsern erhaltenen Schmelzkurven annähernd parallel, während bei kristallinen Mischungen die Kurven meist mehr geradlinig verlaufen, und der eutektische Punkt nicht hervortritt, doch gibt es auch Fälle, bei welchen die Kurven parallel gehen. Die unteren Erstarrungspunkte sind übrigens von geringerer Wichtigkeit, da sie größtenteils direkt von der wechselnden Unterkühlung abhängig sind, man kann sie daher nicht als die Kristallisationsendpunkte auffassen.

Unzweifelhaft sind die Silikatschmelzen dissociiert, aber der Dissociationsgrad dürfte sehr verschieden sein. Gewisse Silikate geben bei der Abscheidung aus Schmelzfluß immer wieder dieselbe Verb., bei anderen aber tritt eine Zers., bezw. Spaltung ein, was oft auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Durch Impfung kann man mitunter in einem Silikatschmelzfluß die Ausscheidung anderer Silikate veranlassen.

Über die Ausscheidungsfolge bei Silikatschmelzen und die B. labiler Gleichgewichte in unterkühlten Schmelzen s. Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 144; C. 1905.

I. 1183); wo bei weniger viskosen Schmelzen die Unterkühlung gering u. die Kristallisationsgeschwindigkeit, wie in einigen Schlacken, groß ist, tritt stabiles Gleichgewicht auf. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 76—77. 15/3. [13/1.*] Graz.) BLOCH.

Charles F. Mabery, *Zusammensetzung des amerikanischen Petroleums*. (Rede vor der Amer. Chem. Soc.) Redner bespricht die gegenwärtige Kenntnis von der Zus. von Pennsylvania-, Ohio Trenton Limestone-, Canadian Corniferous Limestone-, California-, Texas- und Kansaspetroleum, hauptsächlich seine eigenen Forschungen. Von *Kohlenwasserstoffen* sind solche der Reihen C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} aufgefunden worden, die schweren Asphaltöle enthalten zweifellos noch H-ärmere; deren Aufklärung ist ein wichtiges Problem der Zukunft; Äthylenkohlenwasserstoffe sind jedenfalls nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden. — Es darf jetzt angenommen werden, daß Petroleum jeglicher Herkunft dieselbe Substanz ist, und daß die verschiedenen Felder gleichartige Ablagerungen sind, die nur in den Anteilen ihrer Bestandteile differieren. Über die natürliche Entstehung des Petroleums ist Vf. der Ansicht, daß Petroleum, welches viele flüchtige KW-stoffe, besonders solche der Reihe C_nH_{2n+2} enthält (Pennsylvaniapetroleum) aus vegetabilischer, organischer Substanz entstanden ist, während Kalksteinpetroleum seine Entstehung organischer, tierischer Substanz verdankt; daß ferner Zellulose, Stärke und ähnliche Prodd. des Pflanzenkörpers, sowie Fette u. N-Substanzen des Tierkörpers durch allmähliche Zers. unter Luftabschluß zuerst die schwereren Stoffe des Petroleums lieferten und dann durch natürliche Einflüsse während langer Zeitperioden ohne beträchtliche Temperatursteigerung weitere Zers. zu KW-stoffen von geringerem Molekulargewicht erlitten, und daß endlich die N- u. S-haltigen Bestandteile nur aus oder mit Hilfe von tierischer, organischer Substanz entstanden sein konnten. (Jouru. Americ. Chem. Soc. 28. 415—30. März. [1/1.*] Chem. Lab. Case School of Applied Science. Cleveland. Ohio.) BLOCH.

M. Biega, *Über Wasserversorgung aus dem Bodensee und die Beschaffenheit des Seewassers*. Der Bodensee mit seinem Flächeninhalt von 538,50 qkm faßt über 49 360 Mill. cbm W. Vf. schildert die physikalischen Eigenschaften des W. im Bodensee in den verschiedenen Tiefen, von denen namentlich die thermischen auf die chemische und biologische Beschaffenheit des W. und dadurch auch auf dessen Durchsichtigkeit von größtem Einfluß sind. Nach den Feststellungen des St. Gallener Wasserwerkes entsprach von 1898—1903 die Oxydierbarkeit des Rohwassers 16,8 bis 18,6 und nach der Filtration 13,6—15,6 mg $KMnO_4$ pro l, nach den Analysen des Konstanzer Werkes 5—15 mg; hier schwankte die Keimzahl des W. aus 40 m Tiefe zwischen 5 u. 1960 im ccm. Es scheint ein Zusammenhang zwischen Farbe u. Durchsichtigkeit, sowie dem Gehalt an organ. Substanz zu bestehen. Letztere ist ebenso wie erstere eine Funktion des Planktons, das im Bodensee größtenteils aus einem zur Familie der Krustaceen gehörigen Lebewesen (*Cyclops quadricornis*) besteht. Der Planktongehalt betrug im W. der Konstanzer Fassung 0,1—1 ccm im cbm; sein Maximum fällt in den Hochsommer. Der Keimgehalt steigt besonders im Winter an und fällt mit dem Absterben des Planktons zusammen. (J. f. Gasbel. 49. 281—84. 31/3. Mannheim.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Wilhelm Plahl, *Eine Vorrichtung zur Entfernung der Spitze an Flüggeschen Röhren*. Die Zange von der aus Fig. 50 ersichtlichen Form dient bei Entnahme von bakteriologischen Wasserproben mittels FLÜGGEScher Röhren zur bequemen

Entfernung der Spitze. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. II. 335. 15/3. Prag. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) Woy.

E. Rieter, *Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse*. Der App. (Fig. 51) besteht aus einer graduierten Röhre, deren unterer Teil abgelenkt ist. Der Verschluss erfolgt durch einen gut geprelsten, dichten Korkzapfen. Zur Ausführung der Milchfettbest. gibt man 10 ccm Milch in den App., hierzu 2 ccm NH_3 von beliebiger Stärke u. schüttelt 1—2 Minuten, fügt 10 ccm A. hinzu und schüttelt nochmals gut. Dann werden 25 ccm Ä. hinzugegeben, der Korkstopfen aufgesetzt, so daß er in die Lage a kommt und durch Hin- und Herneigen der Röhre die Mischung bewirkt. Alsdann werden noch 25 ccm PAe. (Kp. 30—50°) zugefügt und nochmals gut gemischt. Nach der rasch erfolgenden Trennung der Ätherfettlag. von der wss. Schicht kann erstere abgelesen werden. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. läßt man durch Emporheben des Stopfens nach b einen aliquoten Teil der Ätherlag. durch das Ausgufsrohrchen in ein tariertes Kölbchen ausfließen. Nach dem Verdunsten des Ä. und 1-stdg. Trocknen im Dampftrockenschrank wird das Milchfett gewogen u. die Fettprocente aus den abgelesenen Daten berechnet. Das Resultat ist noch durch die D. der Milch zu dividieren. Zu beziehen durch J. C. CRAMER in Zürich. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 170—71. 24/3. Zürich. Städt. Lab.)

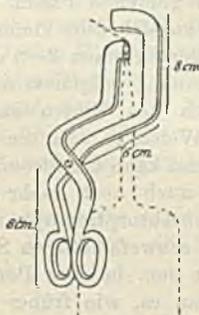


Fig. 50.

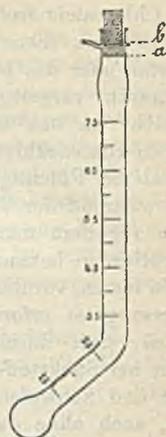


Fig. 51.

man durch Emporheben des Stopfens nach b einen aliquoten Teil der Ätherlag. durch das Ausgufsrohrchen in ein tariertes Kölbchen ausfließen. Nach dem Verdunsten des Ä. und 1-stdg. Trocknen im Dampftrockenschrank wird das Milchfett gewogen u. die Fettprocente aus den abgelesenen Daten berechnet. Das Resultat ist noch durch die D. der Milch zu dividieren. Zu beziehen durch J. C. CRAMER in Zürich. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 170—71. 24/3. Zürich. Städt. Lab.)

POHL.

M. Dennstedt, *Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke. II.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. 18. 1134; C. 1905. II. 917.) Ausführlichere und mehr für technische Verwendung umgestaltete Beschreibung der S. 81 und 868 geschilderten App. und Ausführungsform. — Als Kontaktsubstanz wurde der Platinquarz gänzlich verlassen und nun ein Stück lockenartig zusammengerolltes Platinblech oder spiralartig aufgewundener Platindraht oder am besten ein Streifen Platinblech verwendet, an dessen einem Ende sich ein durch aufgeschobene Platinstreifchen gebildeter, das Verbrennungsrohr ausfüllender Stern (Kontaktstern, zu beziehen von HERAEUS) befindet; je dünner das Blech, desto wirksamer ist der Stern. — Die Verbrennung selbst verläuft nun folgendermaßen:

Nachdem man sich bei einer Substanz mit unbekanntem Eigenschaften durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagenrohr unterrichtet hat, ob und bei welcher Temperatur etwa sie unzersetzt oder unter Abscheidung von wenig oder viel Kohle flüchtig ist, entscheidet man sich für das hinten offene oder hinten geschlossene Einsatzrohr oder für die doppelte Sauerstoffzuleitung. — Beim hinten offenen Einsatzrohr verfährt man im wesentlichen nach der Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse (Hamburg, OTTO MEISSNERS Verlag 1903), nur kann man im allgemeinen etwas schneller vorgehen, als dort angegeben ist.

Entscheidet man sich, wie das bei sehr flüchtigen Substanzen empfehlenswert ist, für das hinten geschlossene Rohr, so wird die im Schiffchen oder im Kügelchen

befindliche Substanz in das Einsatzrohr, das man je nach der Flüchtigkeit länger bis zu etwa 18 cm wählt, gebracht und dieses, nachdem auch der Glasstab oder das Röhrchen und das Stückchen Platindraht eingesetzt ist, schnell bis unmittelbar an das bereits glühende Platin geschoben. Das weitere Verf. ist dann genau wie bei der doppelten Sauerstoffzuführung.

Bei dieser nimmt man mit der einen Hand das innere Rohr mit Blasenähler und Chlorcalciumrohr aus dem Verbrennungsrohr heraus, schiebt mit der anderen die Substanz schnell mit dem Schiffchen in das Einsatzrohr, nachdem man den Glasstab oder das beiderseits geschlossene innere Rohr und den zusammengerollten Platindraht vorgelegt hat, und das Ganze wieder in das Verbrennungsrohr bis unmittelbar an das bereits glühende Platin. Der Sauerstoffstrom ist so eingestellt, daß im Blasenähler die an sich sehr kleinen Blasen noch bequem zu zählen sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz 2—6 ccm in der Minute, an dieser Einstellung wird während der Verbrennung möglichst nichts geändert, den äußeren Sauerstoffstrom reguliert man nach den Blasen im Trockenturm und in der Palladiumchlorürslg. in bekannter Weise, so daß die hier größeren Blasen sich immer noch zählen lassen, vorübergehend kann der Strom, wenn die vielleicht etwas unvorsichtige Vergasung es erfordert, auch noch mehr verstärkt werden, ohne befürchten zu müssen, daß durch die Absorptionsapparate etwas unabsorbiert hindurchgehe. Selbst bei Stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen werden die Oxyde des Stickstoffs und Schwefels von dem in dem Porzellanschiffchen befindlichen Bleisuperoxyd, auch ohne daß man es, wie früher empfohlen, mit porösem Quarz mischt, sicher zurückgehalten, wenn man das Bleisuperoxyd mit dem vorgeschriebenen Brennerrohr auf 320° erhitzt.

Ist die Substanz sehr flüchtig, oder kennt man sie noch nicht, oder hat man noch wenig Übung, so wartet man nach Einführung der Substanz einige Minuten und beobachtet, ob an der Mündung des Einsatzrohres kleine Flämmchen in das Rohr hineinschlagen, oder ob wenigstens der Kontaktstern oder das Stückchen Platindraht lebhaft aufglüht; ist das nicht der Fall, so rückt man mit der Verbrennungsflamme und dem darüber stehenden Dach etwas zurück, d. h. der zu verbrennenden Substanz näher, so daß sich nun die höchste Glut oder die Mitte der Flamme gerade unter dem Stern befindet. Man wartet wieder einige Minuten; tritt jetzt eine kleine Flamme auf oder Aufglühen des Platins ein, so läßt man zunächst alles unverändert und geht nur, sobald das Flämmchen aus dem inneren Rohre herauszutreten droht, mit Dach und Flamme wieder etwas zurück. — Beginnt überhaupt noch keine Verbrennung, so entzündet man nunmehr die hinter der Substanz stehende Vergasungsflamme und setzt darüber ein halbes Dach so, daß sein vorderer Rand eben mit dem stets dreifach geteilten Porzellanschiffchen abschneidet.

Bei sehr flüchtigen Substanzen läßt man die Flamme zunächst noch klein und bleibt einige Centimeter von der Substanz, setzt auch das Dach nicht auf und beobachtet wieder, ob am äußeren Rande des Einsatzrohres kleine Flämmchen entstehen und in das Innere schlagen; tritt das ein, so hat man das Erhitzen richtig getroffen, denn allmählich wird eine kleine, manchmal kaum erkennbare, dauernde Flamme im Inneren des Einsatzrohres entstehen; das ist der erstrebenswerte Zustand. Will die Flamme jedoch aus dem Innenrohr heraustreten, dann muß man mit Dach und Vergasungsflamme weiter zurückgehen, wird trotzdem die Flamme größer, so kann meist die Verbrennung durch Verstärkung des äußeren Gasstromes noch gerettet werden. Besser ist jedoch, es nie dahin kommen zu lassen. Es ist daher nötig, solange man noch nicht über genügende Übung verfügt, nicht gleich die größte Geschwindigkeit anzustreben.

Bei weniger leicht flüchtigen Substanzen kann man die Vergasungsflamme

gleich stärker aufdrehen und das Dach etwas weiter vorschieben, oder bei sehr schwer flüchtigen oder zersetzlichen Stoffen wie Steinkohle, Öle, Pecher, Harze und ähnlichen kann man gleich sehr nahe herangehen und die Flamme hochdrehen, immer gilt als Maßstab für den richtigen Verlauf der Vergasung die kleine Flamme im Inneren des Einsatzrohres oder, wenn mit Flamme brennbare Zersetzungsgase aus der betreffenden Substanz überhaupt nicht entstehen, ein lebhaftes Aufglühen des Platinblechs.

Indem man nun, je nachdem die innere Flamme erlischt, oder das Aufglühen des Platins erlahmt, mit der Vergasungsflamme u. dem Dach vorwärts schreitet, stößt man schliesslich mit beiden Brennern zusammen, und die Substanz ist völlig verkohlt, dann geht man mit der ganz aufgedrehten Vergasungsflamme noch einmal zurück, setzt die Dächer sämtlich auf, nimmt auch die Verbrennungsflamme zu Hilfe und glüht das ganze Rohr bis zum Platin durch, indem man den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äusseren ermäßigt. In wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendet. Die höchste Geschwindigkeit: $\frac{3}{4}$ Stunden für die Verbrennung, ist erst anzustreben, nachdem man einige Übung erlangt und einige Substanzen verschiedener Beschaffenheit richtig verbrannt hat.

Alle für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen sind zu beziehen durch DITTMAR & VIERTH, Hamburg. (Z. f. angew. Ch. 19. 517—20. 23/3. [19/2.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

Attilio Cevidalli, *Über eine neue mikrochemische Reaktion des Spermas*. Vf. empfiehlt das Verf. von BARBERIO (Rendiconto R. Accad. Scienze fisiche e mat. di Napoli 4), das er so ausführt, daß das Sperma auf einem Deckglase in möglichst wenig W. verteilt und mit einem Tropfen alkoh. oder wss. Pikrinsäure oder der ESBACHSchen Fl. versetzt wird. Um aber eine Ausscheidung von Pikrinsäurekristallen zu vermeiden, ist zu raten, die Pikrinsäure in einer Mischung von Glycerin mit wenig A. aufzulösen. Diese Lsg. gestattet ein langes Aufbewahren der Präparate. Der Zusatz von Pikrinsäure bewirkt die B. von Kristallen, die mikroskopisch charakteristisch sind. Alle untersuchten menschlichen Spermien, auch das eingetrocknete und wieder aufgeweichte, lieferten die Kristallbildung. Tierische und pflanzliche Säfte, sowie das Sperma vom Hund, Pferd und Schwein gaben die Rk. nicht. Nach erfolgter Rk. mit Pikrinsäure erhält man nach Hinzufügen von Jodjodkalium die Kristalle der FLORENCEschen Rk. In Fäulnis übergegangenes oder mit Schimmelwucherungen versehenes Sperma gibt gar keine oder nur unbedeutende Kristalle, dagegen ist die Kristallbildung noch vorhanden bei menschlichem Sperma, das vorher mit Methylalkohol, A., Ä., Toluol behandelt war. Der die Jodjodkaliumrk. liefernde Bestandteil des Spermas ist in A. 1., wogegen der die erwähnten Kristalle mit Pikrinsäure bildende darin unl. ist. Wahrscheinlich hängt letztere Rk. mit dem Protamingehalt des Spermas zusammen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 31. 27—37. Modena. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Baubigny, *Arbeitsweise bei der Bestimmung des Kadmiums*. (Vgl. S. 1289.) Vf. beschreibt die Fällung des Cd und die weitere Behandlung des Sulfids in allen Einzelheiten. Die Fällung des Kadmiumsulfats erfolgt in 85—90° h. Lsg.; das Einleiten des H₂S wird abgebrochen, wenn die Temperatur auf 50—55° gefallen ist. Man bedeckt das Gefäß mit einer Glasplatte, läßt es 3—4 Stunden stehen, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit W. aus. Enthält die Kadmiumsulfatlsg. 2 Vol.-% H₂SO₄, D. 1,84, so ist die Fällung stets eine vollständige, selbst wenn die Fl. pro 100 ccm nicht mehr als 0,001 g CdSO₄ enthält. Bei konzentrierteren Lsgg. kann die H₂SO₄-Menge auf 6—7% steigen. Das Filter mit dem Sulfidnd.

trocknet man auf Fließpapier ab, bringt es in einen Porzellantiegel, der sich in einer flachen Porzellanschale befindet, und erhitzt mit Hilfe eines WIESSNEGGschen Brenners erst gelinde, später, nachdem die M. trocken geworden ist, stärker, ohne daß jedoch die Flamme den Boden der Schale berührt. Sobald die Zers. des Filters beendigt ist, stülpt man über den Tiegel einen Trichter, dessen Rand an 2—3 Stellen ausgebrochen ist; unter diesen Bedingungen erreicht der Boden der Schale bald 500°, bei welcher Temperatur das Filterskelett verbrennt. Das Sulfid wird sodann in w. HCl gel. und die Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 in üblicher Weise vorsichtig abgeraucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 792—93. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Desmoulière, Über die Bestimmung des Glykogens. Die bisher bekannten Verff. zur Best. des Glykogens sind langwierig und enthalten die eine oder die andere der beiden Fehlerquellen, d. h. unvollständige Erschöpfung der Gewebe und Verlust an Glykogen während der Reinigung der Fl., bisweilen auch alle beide. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht darauf, nacheinander die präexistierende und die durch Hydrolyse des Glykogens sich bildende Glucose zu bestimmen. — Man zerkleinert die Leber sogleich nach dem Tode des Tieres (Kaninchens) und wägt 2 Portionen, eine von ca. 10 g, die andere von ca. 40 g, genau ab. Die 10 g schwere Portion übergießt man in einem 200 ccm-Kolben mit 60 ccm W. und 0,30 ccm H_2SO_4 , setzt 0,15 g Pepsin hinzu und läßt die Fl. 6 Stunden bei 48—50° stehen. Man gibt jetzt 4,70 g H_2SO_4 , gel. in 35—40 ccm W., hinzu, füllt die Fl., wenn nötig, mit W. auf etwa 100 ccm auf und erhitzt sie 1½ Stunden im Autoklaven auf 115—120°. Zur weiteren Reinigung versetzt man den erkalteten Inhalt des Autoklavens mit einem geringen Überschuss von Merkurinitrat (PATEIN, J. Pharm. Chim. [6] 15. 221; C. 1902. I. 954), etwa 40 ccm, darauf mit verd. Natronlauge bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk., füllt mit W. auf 200 ccm auf und filtriert die Fl. durch ein faltenloses Filter. 100 ccm des Filtrats schüttelt man zur Entfernung des Hg einige Minuten mit 4—5 g Zinkstaub, filtriert, versetzt 50 ccm dieses Filtrats mit so viel Natronlauge, bis der anfangs entstehende Zinkoxydnd. wieder in Lsg. gegangen ist, füllt mit W. auf 55 ccm auf, filtriert wiederum und bestimmt im Filtrat die Glucose auf titrimetrischem oder gravimetrischem Wege. Bei der Berechnung ist der bei der Reinigung der Fl. abgeschiedene Nd. zu berücksichtigen und dessen Volumen von dem Flüssigkeitsvolumen, hier 200 ccm, in Abzug zu bringen.

Zur Best. der präexistierenden Glucose kocht man die 40 g schwere Portion der Leber sogleich 4—5 mal jeweils ½ Stunde lang mit W. aus, reinigt die vereinigten Auszüge mit Merkurinitrat und Natronlauge, bringt das Volumen auf 1000 ccm, filtriert, behandelt das Filtrat mit Zinkstaub und führt die Best. in der gleichen Weise, wie oben angegeben, zu Ende. Die Differenz der beiden Bestat. gibt die durch Hydrolyse des Glykogens gebildete Glucosemenge an. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 244—49. 1/3. 281—85. 16/3. 332—36. 1/4. [7/2.*] Lab. von GAUCHER.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Wild, Über quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. EWAN hatte die Best. des Cyanats durch Ausfällung mit Silbernitrat als Silbercyanat als unbrauchbar bezeichnet, weil die Löslichkeit desselben in W. zu groß sei. Vf. bestimmte diese Eigenschaft des $AgOCN$ bei 20° und fand, daß 0,0075 g : 100 ccm l. sind. Die Löslichkeit ist größer als die des Silberchromats, und die Titration gegen letzteres als Indikator gibt keine stimmenden Werte. Wenn nun das Silbercyanat in wss. Lsg. dissociert ist, so muß es durch Vermehrung des einen Ions z. B. durch Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ möglich sein, die Löslichkeit

herabzudrücken. Diese Erwartung wurde durch Verss. bestätigt. VICTORS Verf. beruht hierauf (Z. f. anal. Ch. 40. 462; C. 1901. II. 710) und liefert daher brauchbare Resultate. (Z. f. anorg. Ch. 49. 122—24. 31/3. [26/1.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Ronchèse, Volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure mit Hilfe einer titrierten Jodlösung. Harnsäure wird, wie Vf. gefunden hat, bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Borax, Kalium- oder Ammoniumbicarbonat glatt oxydiert. 1 Mol. Harnsäure erfordert unter diesen Bedingungen 2 Atome Jod, unabhängig von der Verdünnung der Lsg. und der vorhandenen Harnsäuremenge. Zur Best. der Harnsäure im Harn versetzt man 100 ccm des letzteren mit 15 ccm NH_3 und 15 g NH_4Cl , läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, filtriert, wäscht den Nd. mit einer Lsg. von 150 ccm NH_3 und 150 g NH_4Cl in W. ad 1000 ccm aus, suspendiert ihn in 300 ccm W., bringt ihn durch etwas verd. Essigsäure in Lsg., gibt 20 ccm einer gesättigten Lsg. von Borax und KHCO_3 hinzu und titriert mittels $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. Gegen das Ende der Titration gibt man einige ccm Stärkelsg. hinzu und läßt so lange Jodlsg. tropfenweise zufließen, bis die Fl. deutlich blau gefärbt ist, ohne sich um die einige Augenblicke darauf eintretende Entfärbung weiter zu kümmern. Bezeichnet man mit x die Anzahl ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., so ist $(x \times 0,084) + 0,01$ die in 1 l Harn enthaltene Harnsäuremenge. 100 ccm Fl. erfordern nach dieser Formel eine Korrektur von 0,001 g. Eine vorherige Entfernung des eventuell vorhandenen Eiweißes ist unnötig. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 336—40. 1/4. [7/3*.] DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes, Die Beurteilung der Eierteigwaren unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten über die Zersetzlichkeit der Lecithinphosphorsäure. Vf. wendet sich gegen die Angriffe, welche auf Grund der Zersetzlichkeit der alkohollöslichen Phosphorsäure beim „Altersprozess der Teigwaren“, gegen die von JUCKENACK ausgearbeitete Methode erhoben werden, in erster Linie gegen LEPÈRE (Z. f. öffentl. Ch. 11. 250. 461; C. 1905. II. 792 und S. 260). Er findet die Behauptung, daß die Best. der Lecithinphosphorsäure zu offener Wertlosigkeit herabgesunken wäre, als entschieden zu weitgehend, da auch die übrigen von JUCKENACK empfohlenen Anhaltspunkte, wie Ätherextrakt, Gesamtphosphorsäure, Cholesterin und eventuell auch N berücksichtigt werden müßten. Eierteigwaren werden nach Erfahrungen des Vfs. in allergrößter Weise verfälscht. Von 50 untersuchten Proben genügten bei Betrachtung des gesamten Analysenbildes höchstens eine einzige den an Eierteigwaren zu stellenden Anforderungen. Vf. empfiehlt eine fortwährende Beanstandung der häufig nur gelb gefärbten Ware, um eine Besserung herbeizuführen. Minimalen oder weitergehenden Zerss. der Lecithinphosphorsäure bei alten und schlecht aufbewahrten Eierteigwaren kann Vf. nicht den von LEPÈRE beigelegten Wert beimessen. Er hält es im hygienischen Interesse für geboten, die Teigwaren so zu verpacken, daß Zers. der Lecithinphosphorsäure begünstigende Faktoren, wie Feuchtigkeit, Verstäubung, direktes Sonnenlicht, ausgeschlossen werden. Sollte sich dann ergeben, daß die Ware ursprünglich einwandfrei bereitet worden war, daß also in der Tat weitgehende Zerss. stattgefunden hätten, so müßte die Ware immerhin noch als minderwertig und verdorben bezeichnet und beanstandet werden. Es sei ungerechtfertigt, die wichtige Best. der Lecithinphosphorsäure aus dem Grunde fallen zu lassen, weil durch einige Verss. festgestellt sein soll, daß sich diese Verb. in mehr oder weniger hohem Grade zers.; man solle gerade aus diesem Grunde, um gegebenenfalls den Grad der Verderbnis feststellen zu können, der alkob. Phosphorsäurebest. die weitgehendste Beachtung schenken. Daneben sei es unerlässlich, die übrigen analytischen Daten zu ermitteln. In

zweifelhaften Fällen muß auch das Ätherextrakt eingehend untersucht werden. (Chem.-Ztg. 30. 250. 21/3. Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.)

POHL.

Trillat und Sauton, *Bestimmung der albuminoiden Substanz der Milch*. Das Verf. beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds, die Eiweißsubstanzen der Milch unl. zu machen, ohne ihr Gewicht zu verändern. 5 ccm Milch verd. man mit 20 ccm W., kocht die Fl. 5 Minuten lang, setzt 5 Tropfen käuflichen Formols hinzu, setzt das Kochen weitere 2—3 Minuten fort, überläßt die Fl. sodann 5 Minuten der Ruhe, versetzt sie mit 5 ccm 1%ig. Essigsäure, schüttelt und sammelt den pulverförmigen Nd. auf einem tarierten Filter. Man wäscht Filter samt Nd. mit W. aus, erschöpft die M. in einem Extraktionsapp. mit Aceton, trocknet bei 75—80° und wägt. Durch Verdunsten des Acetons erhält man gleichzeitig den Fettgehalt der Milch. Das Wässern, Entrahmen, Sterilisieren und das Sauerwerden der Milch beeinflussen das Verf. nicht. Die Methode ist anwendbar bei Kuh-, Schaf-, Ziegen-, Esel-, Kolostral- und Buttermilch, ebenso bei mit $K_2Cr_2O_7$ konservierter Milch. — Die Zus. und das Gewicht der Eiweißstoffe werden durch die Behandlung mit Formaldehyd nicht geändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 794—96. [26/3.*].)

DÜSTERBEHN.

M. Willenz, *Über die chemischen Methoden des Blutnachweises*. Historischer Überblick über die verschiedenen, seit den Anfängen des Blutnachweises auf chemischem Wege vorgeschlagenen Reagenzien mit eingehender Schilderung ihrer Wirksamkeit u. Fehler. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 69—75. 18/2.)

HÖNIGSBERGER.

Claudio Fermi, *Reagenzien und Versuchsmethoden zum Studium der proteolytischen und gelatinolytischen Enzyme*. Vf. verwendet zum Nachweis der genannten Enzyme eine 2—30%ig. Gelatine, die mit 1% Thymol oder 5% Carbonsäure versetzt und eventuell mit 1—2% Soda alkalisiert oder mit 1—5% Mineralsäuren (5—10% organischen SS.) schwach angesäuert ist. Die Gelatine wird in Röhrcn gebracht; die durch die Enzyme hervorgerufene fortschreitende Verflüssigung wird an Papierstreifen kennbar gemacht, die an die Außenwand der Röhrcn befestigt werden. Als Prüfungstemperaturen wurden 12—22° gewählt. Die Empfindlichkeit der Gelatine steht in entgegengesetztem Verhältnis zu ihrer Konzentration. Die 5- und 10%ig. Gelatinen erwiesen sich als sehr empfindlich. Die Verschiedenheit in der Verflüssigungsfähigkeit der verschiedenen Gelatinekonzentrationen war größer bei der neutralen Gelatine als bei der alkal., ebenso beim Aufbewahren der Proben bei 14°. Eine mit NH_3 behandelte Gelatine verliert an Empfindlichkeit. Ggw. von Knochenkohlepulver vermehrt die Empfindlichkeit der Methode; besonders auffallend war dies bei Trypsin. Wird die bereits verflüssigte Gelatine aus den Röhrcn entfernt, so nimmt die Verflüssigungsgeschwindigkeit der zurückbleibenden Gelatine zu. Durch Bewegen der die Enzyme enthaltenden Lagg. erreicht man eine noch intensivere Wrkg. Es gelang dem Vf. unter diesen Kautelen, in einer Lag. mit 1:1400000 Trypsin noch Verflüssigung der Gelatine zu erzielen. Dabei konnte beobachtet werden, daß in diesen sehr starken Verdünnungen das Trypsin bald zerstört wird.

Vf. kritisiert die von METTE und LIROSSIER eingeführten Abänderungen seiner „Röhrcnmethode“ und geht dann zur sogenannten „Methode der Gelatineplatten“ über, die dort am Platze ist, wo man die Ggw. proteolytischer Enzyme in Tier- und Pflanzenorganen aufsucht und über ganz wenig Material verfügt.

Weitere Vers. erstreckten sich auf die Fixierung der Enzyme durch Fibrin, Fliespapier u. dgl., um deren Nachweis zu erleichtern. Dabei zeigte das Fibrin

die Kraft, eine größere Menge Trypsin zu binden und der Gelatine zu überlassen als Papier.

Es folgen Verss. mit der *Methode der flüssigen Gelatineröhrchen*, die darauf beruht, das Minimum des Enzyms festzustellen, das eine bestimmte Menge Gelatine in einer gegebenen Zeit und bei einer gegebenen Temperatur unerstarrbar machen kann. Auch bei diesem Verfahren gelang es, Trypsin noch in Verdünnungen bis 1 : 1400000 nachzuweisen; das Verf. ist aber weniger sicher als das mit Röhrchen mit fester Gelatine. Es ist ratsam, namentlich bei schwächeren Gelatinekonzentrationen, die Proben nicht länger als 24—48 Stunden bei 30° zu halten. — Das zweite Verf. soll feststellen, wieviel Gelatine von einer gegebenen Menge Enzym in einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Temperatur unerstarrbar gemacht wird, und das dritte Verf. besteht in der Ermittlung der Zeit, die zum Verlust der Erstarrungskraft einer bestimmten Gelatinemenge durch eine bestimmte Enzymmenge erforderlich ist. Das dritte Verf. erwies sich als das unempfindlichste von den 3 Methoden.

Betreffs der *Alkalialbuminate* zum Nachweis von Enzymen ergaben die Verss., daß die NH_3 -Albuminate (2 ccm auf 5 Eiweiß) nicht nur in Hinsicht auf die Schnelligkeit, mit der sie durch Trypsin aufgel. werden, sondern auch in Bezug auf die fortschreitende Regelmäßigkeit der Auflösungsschicht sich am empfindlichsten erwiesen. Die mit 40% NH_3 erhaltenen Albuminate zeigten sich sehr durchsichtig und fest. Es folgen schließl. Vergleiche über die Empfindlichkeit der Gelatine, des Fibrins, des einfachen, verd. und ammoniakal. Blutserums, des Kaseins und Eiweißes zum Nachweise der Enzyme, speziell des Trypsins. (Arch. f. Hyg. 55. 140—205. Sassari [Sardinien]. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Richard Levy, *Quantitative Zuckerbestimmung im Harn. Kontrollversuche mit dem Rieglerschen Permanganatverfahren, der Pavyschen Methode und dem Polarisationsapparat*. Die RIEGLERSche Methode (Münch. med. Wchschr. 51. 210; Z. f. anal. Ch. 43. 539; C. 1904. II. 1764) kann Ungenauigkeiten bis zu 1,94%, das PAVYSchen Verf. bis zu 0,8% des Zuckergehaltes liefern. Zu Gunsten dieser letzteren Methode sprechen die mitgeteilten Resultate bei Diabetikerharnen, indem hier die größte Differenz zwischen PAVY und Polarisation 0,1% betrug, während RIEGLERS Probe um 0,4% von dieser abwich. Auch sonst kam das Ergebnis der PAVYSchen Methode der Polarisation meist näher, als das der RIEGLERSchen. Worauf die Fehlerquellen bei letzterer zurückzuführen sind, ist deshalb schwer aufzuklären, weil das Verf. bald zu hoch, bald zu niedrig den Zuckergehalt angibt. Von den 3 miteinander verglichenen Verff. ist das von PAVY der Polarisation beinahe gleichwertig, besonders in der Einfachheit der Ausführung; es kann in der SAHLISchen Modifikation dem praktischen Arzt empfohlen werden. (Münch. med. Wchschr. 53. 212—14. 30/1. Heidelberg. Med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

Adolf F. Hecht, *Eine klinische Fettprobe für die Fäces*. Die Fäces werden mit alkoh. Kalilauge verseift, die Seifenlsg. mit HCl versetzt, filtriert, dann der A. verdampft und der Rückstand in Ä. aufgenommen. Es bleiben die Fettsäuren des gesamten Fäcesfettes, abgesehen von den gewöhnlichen Verunreinigungen des Ätherextraktes rein zurück. Vf. nimmt ca. 10 ccm Fäces, die mit einem Holzspatel in eine Bürette gedrückt werden, wie dies auch sonst bei Fäcesanalysen geschieht, und bezieht die zu untersuchende Menge auf eine Gesamtquantität, deren Vol. gleichfalls bestimmt werden muß, u. die einer bestimmten, eingeführten Fettmenge (in der Milch nach GERBER bestimmt) entspricht. Die Fäcesprobe kommt in einen weithalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt, indem sie aus der Bürette mit einem eingeschliffenen Glasstempel in denselben gepresst wird. Es wird ein linsengroßes

Stück KOH u. so viel W., als zum Zerfließen desselben ausreicht, hinzugefügt. Nun wird auf dem Wasserbade erhitzt; nach 10 Min. werden ca. 100 ccm 96%ig. A. zugegossen und noch 20 Min. gekocht. Es findet dann das Ansäuern mit konz. HCl (Indikator: Alkaliblau) und Filtrieren in eine Porzellanschale statt. Der A. wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in wenig Ä. aufgenommen und durch ein kleines Filter in den unteren Teil eines App. gebracht, der die Form eines ERLÉNMEYERSCHEN Kolbens besitzt. Hierauf wird der Ä. verjagt, auf den Kolben ein Rohr aufgesetzt, das graduiert ist u. durch Spiralfedern an dem Kolben festgehalten wird. Durch Eingießen von über 70° h. W. werden die Fettsäuren in den graduierten Teil des Rohres verdrängt. 1 Teilstrich der Graduierung entspricht 0,04 g Fett. (Der App. ist bei der Firma HAACK, Wien IX/3 erhältlich.)

Da dort, wo das Fett vorwiegend als Erdalkaliseife im Stuhl erscheint, die Störung in der Fettresorption leicht übersehen wird, so hält Vf. die geschilderte Methode in solchen Fällen zur Orientierung für geeignet. (Münch. med. Wchschr. 53. 309—10. 13/2. Wien. K. K. Univ.-Kinderklin.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 89k. Nr. 168494 vom 13/6. 1902. [12/3. 1906].

Alexander Pierce Anderson, New-York, *Verfahren zur Vergrößerung des Umfangs und der Porosität von Getreidekörnern, Stärke und stärkehaltigen Materialien durch Aufblähen unter Erhitzung.* Man hat bereits aus Mais ein direkt zu gebrauchendes Nahrungsmittel dadurch hergestellt, daß man die Maiskörner auf einem Blech an der freien Luft erhitzte, so daß sie puffend platzten, womit das Nahrungsmittel fertiggestellt war. Um dies Verf. zu verbessern, werden nun die Körner unter Druck, bezw. Druckbildung bis über den n. Kp. des W., bezw. der in den Stärketeilchen enthaltenen Fl. erhitzt u. der Druck darauf überall aufgehoben oder gemindert. Dadurch findet infolge der allseitigen plötzlichen Dampfbildung ein allseitiges Aufblähen der Körnerschalen statt, ohne daß die Körner dabei ihre Gestalt verlieren. Andererseits verlieren die Hülsen der Körner aber ganz oder nahezu ganz ihren Zusammenhang mit dem Korninhalt, so daß dieser dann in einfachster und leichtester Weise von den Hülsen getrennt werden kann.

Kl. 89k. Nr. 168980 vom 15/11. 1902. [20/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149588 vom 15/12. 1901; vgl. C. 1904. I. 976.)

Hermann Kindscher, Tangermünde, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.* Bei diesem Verf. wird die Reinigung der Rohstärke mit ihrer Überführung in die I. Form verbunden, indem man auf die Rohstärke bei gewöhnlicher Temperatur (10—25°) einen Überschuss von Chlorgas längere Zeit einwirken läßt. Nach Erzielung der Löslichkeit wird die Stärke zunächst durch Liegen an der Luft gelüftet und dann die S. durch Beigabe von Ammoniak oder calc. Soda neutralisiert. Doch kann die Neutralisation auch durch Behandeln mit fl. Neutralisierungsmitteln erfolgen, wobei dann gleich ein Auswaschen der gebildeten Salze erfolgt.

Bibliographie.

- Amaduzzi, L.**, Il Selenio. Bologna 1904. 8. 141 pg. Mark 2,50.
- Arnold, C.**, Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe, sowie zur toxikologisch- und medizinisch-chemischen Analyse. 7., ergänzte Auflage. Hannover 1905. gr. 8. VIII u. 278 SS. mit 59 Abbildungen. Leinenband. Mark 7.
- Chabrié, C.**, Traité de Chimie appliquée. (2 volumes.) Vol. I. (Epuration des eaux; grande industrie chimique; métallurgie; chaux, mortiers et ciments; combustibles; industrie sucrière etc.) Paris 1905. gr. in-8. av. figures. toile. Mark 18.
- Clennell, J. C.**, Chemistry of Cyanide. Solutions resulting from the treatment of Ores. New-York 1905. 8. 190 pg. cloth. Mark 12,50.
- Lebensmittelbuch**, Schweizerisches. Methoden für die Untersuchung u. Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln u. Gebrauchsgegenständen. Bearbeitet vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker. 2., revidierte Auflage. Abschnitt 2: Milch und Milchprodukte; Speisefette u. -öle. Bern 1905. gr. 8. VIII und 50 SS. Mark 2.
Abschnitt 1. 1904. 87 SS. Mark 2.
- Lorenz, R.**, Die Elektrolyse geschmolzener Salze. (3 Teile.) Teil II: Gesetz von FARADAY: Überführung u. Wanderung der Ionen; Leitvermögen. Halle 1905. gr. 8. XVI und 257 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 8.
- Lunge, G.**, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Mit Benutzung der früher von F. Böckmann bearbeiteten Auflagen. 5., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Band III. Berlin 1905. gr. 8. XXVII, 1305 u. (Tabellen) 44 SS. mit 3 Tafeln und 119 Figuren. Mark 26.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1904—1906. Mark 62.
- Mascareñas, E.**, La Aluminotermia; propiedad y aplicacion del Aluminio. Barcelona 1905. 8. 29 pg. av. 2 figures. Mark 1,50.
- Medicus, L.**, Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft I: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 13., vermehrte Auflage. Tübingen 1905. 8. VIII und 179 SS. mit 4 Figuren. Mark 2.
- Merck, E.**, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Berlin 1905. 8. IV und 281 SS. Leinenband. Mark 2,50.
- Meyer, J.**, Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. Halle 1905. gr. 8. VIII und 216 SS. Mark 8.
- Miller, E. H.**, The Calculations of analytical Chemistry. 3. edition, enlarged. New-York 1905. 8. X and 201 pg. cloth. Mark 7,50.
- Moeller, J.**, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von A. L. Winton. Berlin 1905. gr. 8. XVI und 599 SS. mit 599 Figuren. Mark 18.
- Moissan, H.**, Traité de Chimie Minérale. Avec la collaboration de ALLOY, COLSON-ENGEL et d'autres. (5 volumes. I et II: Métalloïdes, III—V: Métaux.) Vol. II. Fascicule 2. Paris 1905. gr. in-8. pg. 385—642 av. figures. Mark 8,50.
Vol. II complet, 642 pg. av. fig. Mark 18.
- Le même. Vol. IV. Fascicule 2. Paris 1905. gr. in-8. pg. 593—1063 av. figures. Mark 13.
Vol. IV complet, 1063 pg. av. fig. Mark 30.
Vols. I et III. 1904. 857 et 1078 pg. av. fig. Mark 49,60.

- Moerk, F. X.**, Qualitative chemical Analysis. Philadelphia 1905. 8. 57 pg. cloth. Mark 7,50.
- Nernst, W.**, Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in den Gasmotoren. Berlin 1905. 8. 36 SS. Mark 1.
- Neuville, H.**, Technologie du Thé. Récolte et manipulations; composition chimique de la feuille; etc. Paris 1905. 8. 271 pg. av. figures. Mark 6.
- Noble, A.**, Researches on Explosives. Part III. London (Philos. Trans.) 1905. 4. 36 pg. with 13 plates. Mark 2.
Part I and II by NOBLE and ABEL, 1875—1880, 107 and 47 pg. with 12 plates. Mark 22.
- Nowicki, R.**, Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase u. die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft gemeinverständlich dargestellt. Mähr.-Ostrau 1905. gr. 8. 34 pg. mit 32 Abbildungen.
- Oppenheimer, C.**, Grundrifs der organischen Chemie. 4. Auflage. Berlin 1905. 8. Leinenband. Mark 2,40.
- Parry, L.**, Die analytische Bestimmung von Zinn und Antimon. Autorisierte Ausgabe durch E. VIÉTOR. Leipzig 1905. 8. Mark 8.
- Passon, M.**, Die Praxis des Agrikulturchemikers. Stuttgart 1905. gr. 8. VIII u. 295 pg. mit 5 Tafeln. Mark 6.
- Prost, E.**, Analyse chimique minérale qualitative et quantitative. Choix de méthodes. Paris 1905. 8. 445 pg. av. figures. Mark 10,50.
- Riecke, E.**, Lehrbuch der Physik zu eigenem Studium u. zum Gebrauch bei Vorlesungen. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. 2 Bände. Leipzig 1905. gr. 8. 591 und 708 SS. mit 789 Figuren. Mark 25.
- Semmler, F. W.**, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil. Methanderivate. (12 Lieferungen.) Leipzig 1905. gr. 8. — Liefg. 2: SS. 193—384. Jede Liefg. Mark 7,50.
- Senft, E.**, Mikroskopische Untersuchung des Wassers mit Bezug auf die in Abwässern und Schmutzwässern vorkommenden Mikroorganismen u. Verunreinigungen. Wien 1905. Lex. 8. VIII u. 196 SS. mit 10 Tafeln u. 180 Figuren. Mark 9,60.
- Senn, H.**, Zur Kenntniss der elektrolytischen Raffination von Blei in kieselwasserstoffsaurer Lösung. Basel 1905. 4. 23 SS. Mark 1,50.
- Storch, V.**, Den kemiske Analyse af Foderstoffer og dens forhold til Fodringsforsøgene. Kjöbenhavn 1905. 8. 184 pg. Mark 2,50.
- Werner, A.**, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905. 8. XII und 189 SS. Mark 5.
- Wortmann, J.**, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Weinbereitung und Kellerwirtschaft. Berlin 1905. gr. 8. VIII u. 314 SS. mit 30 Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Wright, J. S.**, Pharmacology of the Fluid Extracts in common use. Indianapolis 1905. 8. 225 pg. Mark 2,50.
- Zeitschrift für chemische Apparatenkunde.** Unter Mitwirkung von O. N. Witt herausgegeben von P. Schuberg. Berlin. 4. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905—September 1906 (24 Hefte). Mark 20.