

Apparate.

Heinrich Göckel, *Zur Behandlung der Messgeräte auf dem VI. Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Rom 1906.* Dieser Vortrag (vor dem Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker) enthält folgende allgemein interessierenden Vorschläge zur Abänderung einiger Punkte des Entwurfes der „Kommission III der Internationalen Analysenkommission zu Vorschriften für chemische Messgeräte, Geräte, für Gasanalyse und Aräometer“. Redner warnt vor der Bestimmung, „Geräte mit Ausflußöffnung läßt man in senkrechter Stellung frei auslaufen und streicht nach beendetem Ausfluß die Ablaufspitze an benetzter Fläche ab“. Er macht folgende Vorschläge: *Büretten* sind mit einer Wartezeit von 5 Minuten zu justieren und zu prüfen. Die Wartezeit hat nach Beendigung der Titrierung zu beginnen. Ausflußzeiten sind zweckwidrig. — Für Fehlergrenzen ist festzusetzen: Es sind *Teilungen* von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{100}$ zulässig. Die kleinsten Teilstriche müssen mindestens 1 cm voneinander entfernt sein. Die Fehlergrenzen dürfen bei Flüssigkeitsentnahme von über der Hälfte des Gesamthaltens höchstens die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes betragen, bei Entnahme von Mengen unter der Hälfte höchstens $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$. Der Eichung der Büretten ist für ganz genaue Titrierungen die Prüfung mit Korrekptionsangabe vorzuziehen. Die Korrektionen werden auf $\frac{1}{10}$ des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

Für *Vollpipetten*: Vollpipetten sind mit einer Wartezeit von $\frac{1}{4}$ Minute zu justieren u. zu prüfen. Die Wartezeit beginnt erst nach Aufhören des zusammenhängenden Ausflusses bei vollständig geöffnetem Ansaugrohr. Die Entleerung hat nie frei, sondern an der Gefäßswandung zu erfolgen. Bestimmte Auslaufzeiten haben als hinderlich fortzufallen. — Vollpipetten dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

Inhalt .	1—2	3—4	5	10—15	20—30	40—50	100—125	150	200 ccm
Fehlergr.	0,005	0,008	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040	0,050 „

Für *Messpipetten*: Messpipetten sind erst $\frac{1}{4}$ Minute nach Entnahme der Fl. abzulesen. Auslaufzeiten haben wegzufallen. Es sind Teilungen von $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ u. $\frac{1}{100}$ ccm zulässig. Die Fehlergrenzen dürfen für sämtliche Raumegehalte um $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{3}$ des kleinsten Teilabschnittes differieren. — *Messkolben* auf Eingufs dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

Inhalt .	10—25	50	100—125	150—200	250—300	500	1000	2000	5000 ccm
Fehlergr.	0,02	0,03	0,05	0,08	0,10	0,12	0,18	0,30	0,80 „

Bei *Mess- und Mischcylindern* muß der kleinste Teilabschnitt 1 mm betragen, die Fehler dürfen bei Eingufs der Hälfte bis $\frac{2}{3}$ des kleinsten Teilabschnittes, bei Ausgufs einem ganzen Abschnitte gleichkommen.

Die *Pyknometer* gehören in ein besonderes Kapitel: Sie sind ausschließlichs aus Jenaer Normalglas 16 III oder Stützerbacher Resistenzglas zu fertigen. — Die

Eichung hat als zweckwidrig fortzufallen, deshalb ist auch eine Tabelle für Fehlergrenzen hinfällig. — Die Pyknometer werden ausschliesslich mit Prüfungsschein versehen, der den wirklichen Inhalt möglichst genau angibt. — Die Prüfung erfolgt im allgemeinen nach folgenden vier Systemen:

$$\frac{17,5^{\circ} \text{ C.}}{17,5^{\circ} \text{ C.}} (76) \quad \frac{15^{\circ} \text{ C.}}{15^{\circ} \text{ C.}} (76) \quad \frac{15^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}} (0) \quad \frac{20^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}} (0),$$

auf besonderen Wunsch auch nach jedem anderen System. Die Systeme sind auf die Pyknometer aufzuschreiben. Der Inhalt kann ein ganz beliebiger, z. B. 8,937 oder 48,437 g W. oder ccm, oder ein möglichst genauer, z. B. 10,001 oder 50,002, sein. Pyknometer mit eingeschlifften Stopfen, Thermometer, Kapillarstopfen oder seitlicher Kapillare, die nicht mehr als 1—2 mg von z. B. 10, 25 oder 50 g abweichen, sowie Pyknometer nach REISCHAUER, die nicht mehr als 5 mg von z. B. 25 oder 50 g abweichen, erhalten als Auszeichnung den Stempel: C. I. = Commission Internationale.

Messgeräte für Gasanalyse müssen unterschieden werden in Gasmessröhren mit W. u. solchen mit Hg als Sperrfl. Die Teilung kann nach wahren ccm oder willkürlichen Einheiten erfolgen, je nachdem es sich um absolute oder relative Messungen handelt. Bei mit W. oder wss. Lsgg. beschickten Gasmessröhren muss unbedingt der konstante Zusammenfluss bei der Justierung u. Prüfung abgewartet werden. Die Gasmessröhren können in $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{20}$ u. $\frac{1}{100}$ ccm geteilt sein; der kleinste Teilabschnitt muss mindestens 1 mm betragen. Bei wss. Sperrfl. beträgt die zulässige Fehlergrenze die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes, bei Quecksilber $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$. Der Eichung der Gasbüretten ist, namentlich wenn sie mit Hg gebraucht werden, die Prüfung mit Korrektionsangabe vorzuziehen. Diese Korrekturen werden auf $\frac{1}{10}$ des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

Sämtliche *Aräometer* sollen die Bezeichnung „Niv.“ (= Ablesung im Niveau) tragen. Aräometer mit Dichteangaben sind mit dem Vermerk $\frac{15^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}}$ (0) zu versehen. Aräometer nach Gewichtsprozenten sind mit dem Vermerk g/g zu versehen.

Die allzu scharfen Bestst. über die Dimensionierung sind zu mildern. Bei Thermoaräometern darf das Instrument mit einer besonderen Belastungskammer zur Aufnahme des Ballastes versehen sein.

Weiter hält Vf. für zweckmässig, den als zulässig hingestellten Temperaturen von 15 und 20° C. auch noch die eingebürgerte Zwischentemperatur von 17,5° C. weiterzuführen.

Ringmarkenteilung zur Vermeidung parallaktischer Fehler bei Messröhren ist bei Verwendung der Meniskusvisierblende überflüssig; auch bei Ringmarkenteilung ist eine solche Blende (Chem.-Ztg. 27. 1036; C. 1903. II. 1207) erwünscht. Die Bezeichnung *Milliliter* wird am besten wieder durch *Kubikcentimeter* ersetzt und ergänzt durch die Notation $\frac{15^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}}$ (0), $\frac{17,5^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}}$ (0) und $\frac{20^{\circ} \text{ C.}}{4^{\circ} \text{ C.}}$ (0), d. h. die Gefässe enthalten die aufgeschriebene Zahl wahrer ccm bei 15 oder 17,5 oder 20° C. — Die Bezeichnung „Eingufs“ und „Ausgufs“ könnte durch „in“ und „ex“ ersetzt werden. (Z. f. chem. Apparatenkunde 1. 305—15. 15/3. [6/3.*] Berlin.) BLOCH.

Carl Müller, Neuer Filtriertrichter. Es werden 2 Formen eines aus Porzellan, Steingut etc. auszuführenden Filtriertrichters beschrieben, bei denen Ober- und Unterteil, zwischen welchen die Filtrierscheibe aus Papier liegt, durch eine Feder zusammengehalten werden. Eine Form des Oberteils (für schnelle Filtrierung) ist die eines Trichters, die andere die eines Kelches. — DRGM. (Z. f. chem. Apparatenkunde 1. 327. Dresden.) BLOCH.

Efsio Mameli, *Über einen neuen Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten.*
(Gaz. chim. ital. 36. I. 123—25. — C. 1905. II. 1569.) ROTH-Breslau.

F. Löwe, *Ein neuer Natriumbrenner.* Der als Flachbrenner zu verwendende Bunsenbrenner trägt einen Aufsatz mit Haltevorrichtung für ein mit Na-Salz getränktes Stückchen Bimsstein, das durch eine Stellschraube der Flamme beliebig genähert werden kann. Man erzielt eine breite, gleichmäßig leuchtende Flamme mit einigen flackernden Zungen, die durch einen Metallschirm mit rechteckiger Öffnung abgeblendet werden; die Helligkeit reicht für das Butterrefraktometer aus. Zu beziehen von C. ZEISS, Jena. (Z. f. chem. Apparatenkunde 1. 291—92. 1/3. Jena.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. I.* Aus der Temperaturkurve der Wärmetönung läßt sich auch die Kurve der Affinität berechnen, wenn der Wert der Affinität A (maximale Arbeit) für eine Temperatur bekannt ist. Besonders einfach wird die Berechnung, wenn die Umwandlungstemperatur T_0 , d. i. die Temperatur, für die $A = 0$ wird, und die Umwandlungswärme Q_0 für diese Temperatur bekannt sind. Sind c_1 und c_2 die Wärmekapazitäten, so ist:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right].$$

Daraus läßt sich auch ableiten, daß ein zweiter Umwandlungspunkt auftreten muß, wenn $T_0(c_2 - c_1) > Q_0$ ist.

Die allotrope Umwandlung des Schwefels. Schwefel_{okt.} \rightleftharpoons Schwefel_{prism.} Die Umwandlungswärme für diese Rk. wird im Eiskalorimeter zu 2,40 Kal. pro g bestimmt. (Bisherige Angaben schwanken zwischen 2,27 und 70 Kal.) Für die Umwandlungstemperatur 95,4° ist nach TAMMANN Q_0 3,12, somit der Temperaturkoeffizient, also $c_1 - c_2 = 0,0075$. Danach läßt sich A berechnen (z. B. ist für 0° $A = 0,718$ Kal.).

Die obige Formel läßt sich prüfen, da sich A auch aus Löslichkeitsbestimmungen berechnen läßt. Aus den Löslichkeiten des Schwefels in Bzl. und in Chlf. bei verschiedenen Temperaturen werden nach bekannten Formeln die molekularen Lösungswärmen λ zu 5444, resp. 4952 Kal. berechnet; die atomaren Lösungswärmen λ' werden kalorimetrisch zu 667, resp. 640 ermittelt; daraus ergibt sich die Molekulargröße des Schwefels $v = \frac{\lambda}{\lambda'}$ in Bzl. zu 8,16, in Chlf. 7,74. Es entspricht also in diesen Lsgg. das Mol.-Gew. des Schwefels der Formel S_8 . In Bzl., Chlf., Ä., Äthylformiat und Äthylbromid werden die Löslichkeiten des oktaedrischen, und mit Hilfe eines Kunstgriffes auch die des prismatischen Schwefels bestimmt. Das Löslichkeitsverhältnis $\frac{s_{prism.}}{s_{okt.}}$ ist bei 0° 1,40, bei 25,3° 1,29, und zwar unabhängig vom Lösungsmittel. Da nun nach den Gasgesetzen die molekulare Umwandlungsaffinität $A_{mol} = 1,99 T \cdot \ln \frac{s_{prism.}}{s_{okt.}}$, so läßt sich aus diesen Daten gleichfalls A berechnen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Werte für A stimmen gut überein.

REICHER (Z. f. Kristall. 8. 593; C. 84. 450) hat aus dem Umwandlungsdruck und der Volumenveränderung Werte von A oberhalb 95,4° ermittelt, die mit den nach der Formel des Vf. erhaltenen Werten nicht übereinstimmen. Er hat aber

die Kompressionsarbeit vernachlässigt, was als unstatthaft erwiesen wird. Für die Löslichkeitsverhältnisse hat J. MEYER (Z. f. anorg. Ch. 33. 140; C. 1903. I. 117) kleinere Zahlen angegeben. Die Übereinstimmung derselben mit den thermodynamischen Berechnungen MEYERS ist aber nur eine scheinbare, weil die letzteren unrichtig sind. (Z. f. physik. Ch. 55. 371—82. 18/4. Chem. Univ.-Lab. Kopenhagen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. D. Van der Waals, *Beiträge zu der Theorie der Mischungen*. Anknüpfend an eine Bemerkung VAN'T HOFFS ist von VAN LAAR (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 405) die Frage diskutiert worden, wie sich die kritische Temperatur einer Substanz erhebt, wenn man eine fremde Substanz zufügt. Vf. kann nun zur Entscheidung dieser Frage auf eine seiner eigenen früheren Arbeiten verweisen (Archives néerland. sc. exact. et nat. 30. 266 u. 278 [1896]), in der er die Haupteigenschaften der kritischen Kurve schon angegeben hat, und erörtert jetzt nur noch ihre Eigenschaften in der Nachbarschaft eines der Komponenten, dann auch die Eigenschaften von Ausschnitten aus der Sättigungsoberfläche eines binären Gemisches und den genauen numerischen Wert der Eigenschaften der Faltungslinie in der Nachbarschaft eines der Komponenten. Die Ableitungen sind durchaus mathematisch gehalten. (Archives néerland. sc. exact et nat. [2] 11. 115—48. April.) LEIMBACH.

F. A. H. Schreinemakers, *Mischkristalle in ternären Systemen*. Vf. hat in ausführlicher Arbeit die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen u. ihren ternären Schmelzen untersucht und oft die vollständigste Analogie zwischen den Systemen Fl.-Mischkristalle und den Systemen Fl.-Dampf, manchmal mit zwei fl. Schichten, gefunden. Sind A , B u. C die 3 Komponenten des Systems, so ergeben sich vier Hauptsystemtypen: I. Zwei Komponenten z. B. A u. B bilden Mischkristalle, A u. C , B u. C nicht. II. In zwei binären Systemen z. B. $A-B$ u. $B-C$ existieren Mischkristalle, in einem $A-C$ nicht. III. In allen drei binären Systemen existieren Mischkristalle. IV. In keinem der binären Systeme existieren Mischkristalle. — Die weitere Einteilung des Typus I. erfolgt dann nach der Natur der gebildeten Mischkristalle, isomorphen und isodimorphen: 1. Die EE. aller Gemische liegen zwischen denen der Komponenten. 2. Die Erstarrungskurve liefert ein Maximum, 3. ein Minimum, 4. einen Transformationspunkt, 5. einen eutektischen Punkt. 6. Die Schmelzen erstarren in zwei Kristallarten. Zunächst bespricht Vf. die Isothermen, geht dann auf die Erstarrung näher ein, untersucht den Einfluss fremder Substanzen auf den eutektischen Schmelzpunkt zweier Körper u. bestimmt schliesslich das Aussehen der ternären Erstarrungskurven. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 53—114. April 1906. [Jan. 1905.] Leiden. Lab. de Chimie inorgan. de l'Univ.)

LEIMBACH.

Albert Ernest Dunstan, *Die Viskosität von Flüssigkeitsmischungen*. III. Der Vf. gibt eine Übersicht über seine früheren Verss. (Proceedings Chem. Soc. 20. 248; C. 1905. I. 321). Im allgemeinen ist die Viskositätskurve für Mischungen unimolekularer Komponenten (Zus. = Abszisse) eine konkave Linie, entsprechend der gegenseitigen Einw. der beiden Fl. aufeinander. Die Winkel, welche die Abweichung von der geraden Linie und diese gegenseitige Beeinflussung messen, wachsen im allgemeinen proportional mit dem Mol.-Gew. der betreffenden Fl. Auch der „äußere“ Winkel, der zwischen der Kurve und der Ordinatenachse liegt, ist dem Mol.-Gew. der Fl. proportional. Keine Formel kann die Kurve darstellen, wenn sie nicht einen für jede Kurve charakteristischen Faktor enthält. Der Logarithmus der Viskosität ist eine lineare Funktion des Mol.-Gew.; nur in den niederen assoziierten Gliedern der homologen Reihe zeigen sich Abweichungen von diesem Gesetz, z. B. bei W., Ameisensäure und Essigsäure. Ist die Gruppe, zu der eine

Fl. gehört, bekannt, so kann ihr Mol.-Gew. berechnet werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 89. [15/3.*]) SACKUR.

Alfred Francis Joseph, *Der Ersatz von Säureionen*. I. Ein Äquivalent eines Nitrats von K, Na und Sr in wss. Lsg. wird mit x Äquivalenten HCl versetzt, oder entsprechend ein Äquivalent des Chlorids mit x Äquivalenten HNO_3 . Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft und im Rückstande der Chlorgehalt durch Titration gegen AgNO_3 -Lsg. bestimmt. Ist y die Menge des umgewandelten Salzes, so gilt die Gleichung: $y = a \log x + b$, wenn a und b für die betreffenden Stoffe spezifische Konstanten sind. Sie wachsen gleichzeitig mit dem Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Salze, zwischen denen die Umwandlung vor sich geht. Um das Nitrat durch Eindampfen mit HCl in das Chlorid zur Hälfte überzuführen, braucht man bei NaNO_3 1,5, bei KNO_3 2,9 und bei $\text{Sr(NO}_3)_2$ 12 Äquivalente der S. Andererseits werden $\frac{9}{10}$ des Chlorids in das Nitrat durch 1,6 Äquivalente S. bei NaCl, 1,4 bei KCl und 1,05 bei SrCl_2 , umgewandelt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 82—83. [15/3.*]) SACKUR.

H. A. Lorentz, *Resultate und Probleme der Theorie der Elektronen*. Auf diesen zusammenfassenden, vor der elektrotechnischen Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrag, der durch einige Betrachtungen über die thermoelektrischen Phänomene und das Phänomen von HALL erweitert ist, kann hier nur verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 1—52. April 1906. [20/12.* 1904.])

LEIMBACH.

D. Mazzotto, *Das magnetische Altern des Eisens und die Molekulartheorie des Magnetismus*. Dafs die magnetischen Eigenschaften des Fe sich mit der Zeit ändern, ist bekannt. Vf. findet, dafs bei in gleicher Weise behandeltem Fe die Hysteresis und die magnetische Nachwrkg. sich in entgegengesetzter Richtung ändern; beide Eigenschaften müssen also die gleiche Ursache haben. Vf. untersucht die Einw. von Temperatur und Zeit auf die magnetischen Eigenschaften von 4 Eisensorten. Die Zeit, die ein Stab braucht, um einen konstanten Zustand zu erlangen, nimmt mit sinkender Temperatur zu. Beim Altern nimmt die Suszeptibilität ab, die Hysteresis, die Remanenz u. Koerzitivkraft zu. Die magnetische Nachwrkg. nimmt mit dem Altern ab und kann sogar ganz verschwinden. Bis 131° nimmt der durch das Altern hervorgerufene Effekt mit fallender Temperatur zu, jenseits 131° nimmt er ab. Bei 131° maximal gealtertes Fe büfst bei höheren Temperaturen die erworbenen Eigenschaften teilweise wieder ein. Jeder Temperatur entspricht ein besonderer magnetischer Zustand, der bei ca. 360° in wenig Stunden, bei ca. 100° in einigen Tagen erreicht wird (thermomagnetische Hysteresis). Vf. erklärt die Erscheinungen durch die Hypothese, dafs die Elementarmagnete sich während des Alterns zu geschlossenen Ketten (Südpol an Nordpol) ordnen. Dadurch wird erklärt, dafs frisch geglühtes Fe eine relativ hohe Suszeptibilität zeigt (in der Hitze ist die Lagerung ungeordnet, sie wird durch das Abkühlen konserviert, die Kräfte, die die Elementarmagnete aufeinander ausüben, sind sehr gering, so dafs eine relativ kleine Kraft zur Orientierung ausreicht).

Vf. unterscheidet drei Stadien der Magnetisierung, die näher charakterisiert werden. Die Gruppen, die sich beim Altern bilden, sind um so fester, je tiefer die Temperatur ist. Liegt die Temperatur aber zu tief, so wird die B. von Gruppen durch die Zunahme der Reibung der Moleküle erschwert, daher das Optimum bei 131° . In der Praxis, bei Dynamos u. Transformatoren, liegen die Verhältnisse infolge der temporären Erwärmungen sehr kompliziert. Maschinen, die aus frisch geglühten Fe-Kernen neu hergestellt sind, verschlechtern infolge der Erwärmung schnell ihren Wirkungsgrad. Am vorteilhaftesten wäre es, die Eisenteile vor dem

Gebrauch ca. 1 Tag auf ca. 131° zu erhitzen, dann sind die zu erwartenden Änderungen am geringsten. (Physikalische Ztschr. 7. 262—66. 15/4. [14/2.])

W. A. ROTH-Greifswald.

L. W. Winkler, *Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten*. (II. Abhandlung). Die früher (Z. f. physik. Ch. 9. 171; C. 92. I. 583) ausgesprochene Gesetzmäßigkeit läßt sich auch so formulieren: Die Änderung des Absorptionskoeffizienten β mit der Temperatur ist proportional der Änderung der inneren Reibung μ des Lösungsmittels: $\beta_0 - \beta_t = C(\mu_0 - \mu_t)$. Diese Beziehung gilt nicht nur für die seinerzeit untersuchten zweiatomigen Gase, sondern für alle Gase, soweit sie dem HENRY-DALTONSchen Gesetz folgen. Es ist nach der früheren Formel

die Konstante $C = \frac{\beta_0}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}$, worin m das Mol.-Gew. des Gases. An der Konstanz von k wird die Regel für W. als Lösungsmittel mit Hilfe von älteren Bestst. und von neuen Zahlen des Vfs. geprüft. Der Wert von k ist für Gase, die die gleiche Anzahl von Atomen im Molekül haben, annähernd derselbe u. wächst mit dieser Anzahl.

Einatomige Gase. *Argon*: k zwischen 0° und 30° genügend konstant, im Mittel 4,5. — *Helium*: Die Zahlen von ESTREICHER für β dürften unrichtig sein, da sie unwahrscheinliche Werte ergeben.

Zweiatomige Gase. *Wasserstoff*: $k = 3,55$, resp. 3,95. Für die Gase N_2 , CO , NO und O_2 ist k sehr gut konstant, im Mittel 3,82. — *Bromdampf*: k nimmt mit der Temperatur zu, wie bei allen Dämpfen.

Dreiatomige Gase. *Schwefelwasserstoff*: $k = 3,17$, resp. 3,39. — *Kohlen-dioxyd*: $k = 3,07$, resp. 3,15. — *Carbonylsulfid*: Nach älteren Zahlen von ROHRBACH wäre $k = 1,93-2,56$. Vf. hat nun die Absorptionskoeffizienten nochmals bestimmt u. berechnet k zu 2,95 in genügender Übereinstimmung mit dem Mittelwert von 3,2 für dreiatomige Gase. Die Formel kann also zur Kontrolle von absorptiometrischen Bestst. dienen. — *Schwefelkohlenstoffdampf*: $k = 2,97$. — *Stickoxydul*: $k = 3,16$, resp. 3,05.

Vieratomige Gase. Interpoliert sollte nach der Atomzahl $k = 2,92$ sein. Für *Acetylen* wird k zu 2,9 berechnet. — Von fünfatomigen Gasen wird für *Methan* k zu 2,7, für *Chloroformdampf* k zu 2,9 bestimmt.

Äthylen $k = 2,90$. — *Äthan* $k = 2,6$. — *Propylen* $k = 2,75$. — Für W. als Lösungsmittel erscheint die Gesetzmäßigkeit bewiesen. (Z. f. physik. Ch. 55. 344 bis 354. 18/4. 1906. [14/11.* 1904.])

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Rex, *Über die Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser*. Es war wahrscheinlich, dafs, wie es L. W. WINKLER (Chem.-Ztg. 23. 687; C. 1899. II. 581) für die Löslichkeit des Broms in W. gezeigt hat, ganz allgemein die Lsg. flüchtiger Fl. auf Absorptionserscheinungen beruht u. daher entsprechend ihren Tensionen und Absorptionskoeffizienten vor sich geht. Um diese Frage zu entscheiden, untersucht Vf., ob die von WINKLER gefundene Gesetzmäßigkeit (vgl. vorst. Ref.) auch für die Löslichkeit von Fl. gilt.

Die Bestimmung der Tensionen der mit W. gesättigten Fl. wird in zwei Barometerröhren vorgenommen, von denen in die eine Fl. und W., in die andere nur W. über das Hg destilliert wird. Die Differenz beider Hg-Menisken ergibt die Tension der Fl. (s. Tabelle I).

Die Bestimmung der Löslichkeit der Fl. geschieht in einem einfachen App. durch Messung des Volumens Fl., das von einem bekannten Volumen nach dem Schütteln mit W. zurückbleibt. Die Tabelle II. gibt die in 100 g W. gelösten Mengen Fl.

Tabelle I.

	Tension bei			
	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	147,4 mm	229,7 mm	348,9 mm	511,4 mm
Chloroform	61,0	100,0	158,4	240,0
Tetrachlormethan	33,4	56,3	91,3	141,1
Methylenbromid	11,5	20,4	34,7	56,4
Methyljodid	141,2	220,2	331,4	483,4
Äthylenchlorid	20,6	36,6	61,0	97,4
Äthylidenchlorid	70,1	115,3	182,1	277,2
Äthylbromid	165,2	256,9	385,9	563,7
Äthyljodid	41,0	68,1	107,1	166,2
Propylchlorid	115,2	183,9	280,3	414,4
Isopropylchlorid	191,7	291,5	435,5	629,7
Propylbromid	41,6	68,9	110,8	170,6
Isopropylbromid	69,1	111,4	175,4	264,2
Propyljodid	11,7	19,6	35,1	54,8
Isopropyljodid	21,1	34,5	56,4	88,4
Schwefelkohlenstoff	126,4	197,6	296,6	432,6

Tabelle II.

	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	2,363 g	2,122 g	2,000 g	1,969 g
Chloroform	1,062	0,895	0,822	0,776
Tetrachlormethan	0,097	0,083	0,080	0,085
Methylenbromid	1,173	1,146	1,148	1,176
Methyljodid	1,565	1,446	1,419	1,429
Äthylenchlorid	0,922	0,885	0,869	0,894
Äthylidenchlorid	0,656	0,595	0,550	0,540
Äthylbromid	1,067	0,965	0,914	0,896
Äthyljodid	0,441	0,414	0,403	0,415
Propylchlorid	0,376	0,323	0,272	0,277
Isopropylchlorid	0,440	0,362	0,305	0,304
Propylbromid	0,298	0,263	0,245	0,247
Isopropylbromid	0,418	0,365	0,318	0,318
Propyljodid	0,114	0,103	0,107	0,103
Isopropyljodid	0,167	0,143	0,140	0,134
Schwefelkohlenstoff	0,258	0,239	0,101	0,195

Nach der WINKLERSchen Formel werden die k -Werte der untersuchten Fl. berechnet. k bleibt bei jeder Verb. nicht konstant, sondern steigt mit der Temperatur, wie das für Dämpfe ja auch von WINKLER beobachtet wurde. Auch ist k bei den untersuchten Halogenverbb. bei gleicher Atomzahl nicht gleich, sondern wird in der Reihenfolge von Chlorid zu Bromid zu Jodid größer. — Nun folgt aber aus der WINKLERSchen Formel, dass die der gleichen Temperatursteigerung entsprechende Verminderung des Absorptionskoeffizienten für Gase von gleicher Atomzahl gleich groß sein muss. Dieser Bedingung entsprechen, wie eine Tabelle zeigt, die Absorptionskoeffizienten der untersuchten Fl., resp. Dämpfe. Die Formel gilt also auch für das Lösen von Fl. in W., das somit, ebenso wie das Lösen der Gase, eine Absorptionserscheinung ist. (Z. f. physik. Ch. 55. 355—70. 18/4. 1906. [20/11. 1905.] Univ.-Lab. von THAN, Budapest.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

S. W. Young u. W. E. Burke, *Weitere Untersuchungen über die Hydrate des Natriumthiosulfats*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1413; C. 1905. I. 66) haben Vff. eine Anzahl neuer *Hydrate des Natriumthiosulfats* aufgefunden u. untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden 13 kristallinische Modifikationen des Natriumthiosulfats beschrieben, und zwar 1 Hexahydrat, 2 Pentahydrate, 1 Tetrahydrat, 2 Dihydrate, 1 Sesquihydrat, 1 $\frac{4}{3}$ -Hydrat, 3 Monohydrate, 1 Hemihydrat u. 1 Anhydrid. Die Löslichkeit der verschiedenen Formen wurde bei Intervallen von 5° oder weniger innerhalb 0—80° bestimmt. Aus den Schnittpunkten der Löslichkeitskurven u. in vielen Fällen durch direkte Messungen wurden die Übergangspunkte des Systems ermittelt. Es wird sodann über zahlreiche, die Überhitzung und Unterkühlung der einzelnen Formen betreffende Beobachtungen berichtet u. gezeigt, dafs Überhitzung ein ebenso häufiges Phänomen wie Unterkühlung ist, und dafs beide wahrscheinlich in der Nähe eines jeden Übergangspunktes vorkommen, aber nicht bei den FF. Beide Phänomene scheinen transitorische zu sein. Die Hydrate dieses Systems lassen sich nach der Art, wie sie bei steigender Temperatur ineinander übergehen, in verschiedene Gruppen einteilen. Viele, den gegenseitigen Übergang der verschiedenen Formen betreffende Beobachtungen stehen mit der OSTWALDSchen Regel im Widerspruch.

Im folgenden sind die einzelnen Hydrate aufgeführt. In Klammern sind die früheren, abweichenden Bezeichnungen, soweit solche vorhanden sind, angeführt.

1. *Primäres Pentahydrat* (α -Pentahydrat), ist das gewöhnliche, käufliche Salz und ist bei allen Temperaturen unter 48,2° beständig. Alle anderen Formen gehen, wenn sie auf —35° abgekühlt werden, in dieses über.
2. *Primäres Dihydrat* (α -Dihydrat, Form *b*), ist zwischen 48 und 65° beständig und entsteht leicht aus dem käuflichen Salz, wenn dieses geschmolzen u. bis zu beginnender Kristallisation bei 50—55° erhalten wird.
3. *Sekundäres Pentahydrat* (β -Pentahydrat, vgl. YOUNG u. MITCHELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1391; C. 1905. I. 65).
4. *Sekundäres Tetrahydrat* (Form *d*), entsteht aus dem sekundären Pentahydrat beim Erhitzen auf über 30°. Die Kristalle gleichen genau denen des Pentahydrats.
5. *Sekundäres Monohydrat* (α -Monohydrat, Form *a*), entsteht nicht nur spontan in überkühlten Schmelzen des Pentahydrats (YOUNG u. MITCHELL, l. c.), sondern auch in Lsgg. des Anhydrids unterhalb 50° u. in Lsgg. des sekundären Tetrahydrats oberhalb 41°.
6. *Tertiäres* (auch quaternär wirkendes) *Hexahydrat* ist die früher fälschlich als γ -Pentahydrat aufgefasste Form. Die weisse, opake M., die früher bei der Bereitung aus geschmolzenem Pentahydrat erhalten wurde, ist wahrscheinlich ein Gemisch des Hexahydrats mit Anhydrid. Bei Darst. des Hexahydrats aus einer genügend w. enthaltenden Lsg. wird es in sehr harten, durchscheinenden Kristallen erhalten.
7. *Tertiäres Sesquihydrat*, wurde aus dem früher als γ -Pentahydrat bezeichneten Gemisch von Hexahydrat und Anhydrid bei ca. 14,2° erhalten.
8. *Tertiäres Monohydrat* (β -Monohydrat) entsteht aus dem tertiären Sesquihydrat etwas unterhalb 50°.
9. *Quaternäres $\frac{4}{3}$ -Hydrat* ($3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Form *c*), entsteht aus dem Hexahydrat beim Erhitzen auf ca. 15° und zuweilen spontan in unterkühlten Lsgg. des Anhydrids.
10. *Quintäres Dihydrat* (β -Dihydrat), entsteht aus dem $\frac{4}{3}$ -Hydrat wenig oberhalb 0°.
11. *Quintäres Monohydrat* (γ -Monohydrat), wird aus dem quintären Dihydrat beim Erwärmen auf über 35° gebildet.
12. *Quintäres Hemihydrat*, entsteht aus dem quintären Monohydrat beim Erhitzen auf mehr als 50°.
13. *Anhydrid*, ist die einzige oberhalb 70° beständige Form. Scheinbar rechtwinklige Prismen. — Betreffs weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 315—47. März 1906. [Dez. 1905.] STANFORD
Univ. Cal.) ALEXANDER.

M. G. Levi u. M. Voghera, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite.* (Cf. S. 315.) Die Vf. stellen Kontrollvers. an, um zu sehen, ob keine störenden Oxydationen bei den früheren Vers. vorgekommen sind. Sie finden vollkommene Abwesenheit von Tetrathionat. Zur Tetrathionatbildung war das Potential zu hoch; ferner hat die Rührung mit H₂-Blasen jede B. verhindert. — Der Einfluss des Anodenmaterials wird untersucht (platinirtes Pt, Ni, Pb, PbO, und Fe). Mit platinirtem Pt ist die prozentuale Ausbeute ca. 24%, mit den anderen Materialien 5—10%, da sich S abscheidet, oder sich Sulfide bilden. Mit platinirtem Pt erhält man also eine bessere Ausbeute wie mit glattem. Mit schwachen Lsgg. erhält man wenig oder gar kein Hyposulfit. Erhöhung der Alkalität durch NaOH-Zusatz drückt die Ausbeute stark herunter, weil das S''-Ion mit NaOH reagiert. Enthält die Lsg. nur ein wenig Na₂CO₃, so ist die Ausbeute am größten (an glattem Pt-Blech 17% der Theorie). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 322—28. [18/3.*] Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. C. D. Whetham, *Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure.* (Z. f. physik. Ch. 55. 200—6. 6/4. — C. 1906. I. 315.) SACKUR.

B. D. Steele, D. Mc Intosh u. E. H. Archibald, *Die Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel.* Die Abhandlung enthält die Zusammenstellung der schon früher mitgeteilten Ergebnisse (Proc. Royal Soc. London 73. 450. 454; 74. 320. 321; C. 1904. II. 398. 399; 1905. I. 654. 655) und die Beschreibung der Arbeitsmethoden.

Nachzutragen sind folgende aus der Veränderung des Dampfdruckes mit der Temperatur berechneten Verdampfungswärmen *W* bei 760 mm Druck:

Substanz	<i>W</i>	Substanz	<i>W</i>
HCl	14,8 · 10 ¹⁰ Erg	H ₂ S	19,3 · 10 ¹⁰ Erg
HBr	17,4 · 10 ¹⁰ „	PH ₃	17,2 · 10 ¹⁰ „
HJ	20,7 · 10 ¹⁰ „		

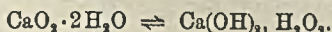
Ferner wurden die Mol.-Geww. einiger gel. Stoffe nach der Siedemethode bestimmt. Von zwei Pt-Widerstandsthermometern tauchte das eine in das reine sd. Lösungsmittel, das andere in die sd. Lsg.; auf diese Weise konnten kleine Temperaturdifferenzen genau gemessen werden. Die Ergebnisse waren die folgenden: *Toluol*, das in jedem Lösungsmittel ein Nichtleiter ist, hat ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 30 in HCl, 78 in HBr und 90 in H₂S; es scheint daher in den ersten beiden dissociert zu sein. *Äther* scheint in HCl und HBr und *Aceton* in HBr associiert zu sein, wenigstens in den verd. Lsgg. In den konz. dagegen weisen die Mol.-Geww. auf eine Dissociation hin. Auch die Dissociation des *Triäthylaminchlorids* in H₂S ist in der konz. Lsg. größer als in der verd.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen werden ausführlich diskutiert; sie sind anomal, aber mit der Ionen-theorie nicht unvereinbar, wenn man die B. elektrolytischer Verbb. des gel. organischen Stoffes mit dem Lösungsmittel annimmt. (Z. f. physik. Ch. 55. 129—99. 6/4.) SACKUR.

Frank Roy Fraprie, *Die Cäsiumchromate.* Cs₂CrO₄ wurde erhalten, indem zur Lsg. von Cäsiumchlorid ein Überschuss von in W. suspendiertem Silberchromat gebracht wurde. Es bildet mattgelbe, beständige Prismen und ist rhomboedrisch-

hemiëdrisch, $a : c = 1 : 1,2314$. — Das β -Cäsiumchromat, Cs_2CrO_4 , bildete sich einmal in der Mutterlauge bei den Verss., das α -Salz unter Druck herzustellen. Anderseits konnte die α -Modifikation nicht erhalten werden, als MERCKsches Cäsiumchromat zweimal als Dichlorjodid umkristallisiert und dann wie oben in Chromat übergeführt wurde. Die erhaltenen dunkelgelben Kristalle sind rhombisch, 0,5640 : 1 : 0,7577. Der Habitus ist sehr wechselnd, vollkommener Isomorphismus mit Kaliumsulfat und -chromat. — Cäsiumdichromat, $Cs_2Cr_2O_7$, wurde erhalten, als durch Bruch einer Röhre H_2SO_4 zu der Cäsiumchromatls. drang, fernerhin aber auch durch Zufügen von Chromsäure zu der Chromatls. Es ist triklin, mit vollkommener basaler Spaltbarkeit, aber unbestimmbarem Achsenverhältnis, u. scheint noch eine (rhombische) Modifikation zu besitzen. — Das Cäsiumtrichromat, $Cs_2Cr_3O_{10}$, entstand bei weiterem Abdampfen der Mutterlauge des Bichromats. Es ist rhomboëdrisch-hemiëdrisch (scheinbar monoklin), $a : c = 1 : 1,5549$. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 309—16. April. Cambridge, Mass. und München.) ETZOLD.

R. von Foregger und Herbert Philipp, *Erdalkalien und deren Peroxyde, Eigenschaften und Anwendungen*. Die Vf. haben die Eigenschaften der Peroxyde von Ca, Sr, Mg und Zn untersucht und beschreiben sie und die Anwendungen. Calciumsuperoxyd wird als $CaO_2 \cdot 8H_2O$, z. B. bei Einw. von H_2O auf Kalkwasser, in Form feiner Nadeln erhalten. Das technische Prod. ist frei von Kristallwasser, und eine Verb. von CaO_2 und $Ca(OH)_2$ bildet ein gelblichweißes Pulver. Daneben existiert noch eine dritte Verb., $CaO_2 \cdot 2H_2O$, in sehr feinen Kristallen. Das wasserfreie Peroxyd geht in die hydratisierten Formen unter Wärmeentw. über. Es enthält gewöhnlich 60% Peroxyd mit 13,5% aktivem O_2 , aber es kann auch ein 80%ig. Prod. mit 17,8% O_2 erhalten werden. Zwischen der Löslichkeit und der Dissociierbarkeit des Prod. in W. muß ein Unterschied gemacht werden. Bei 20° löst sich nur ein Teil in 7,025 Teilen W. Vom CaO_2 mit 13,5% aktivem O, behandelt mit 150 ccm W. während 5 Minuten, wurden bei 10° 2,6%, bei 20° 2,97% und bei 40° 8% vom Gesamtgehalt an aktivem O in der Lsg. gefunden. Wenn das Peroxyd zum W. hinzugefügt wird, so bildet es eine Verb. mit 2 Mol. W., welche eine molekulare Änderung erfährt nach der Gleichung:



Letzteres zerfällt bei höherer Temperatur nach:



Der vollständige Zerfall tritt erst nach 5-stdg. Kochen ein. In trockner Atmosphäre ist es bis 200° beständig. Das Verhältnis des aktiven O im käuflichen Ca-Peroxyd zu dem der H_2O_2 -Lsg. mit 10% ist 10 : 1.

Strontiumperoxyd mit $8H_2O$ ist ebenfalls mikrokristallinisch. Im entwässerten Zustand enthält es 85% SrO_2 , bildet ein voluminöses, weißes Pulver von D. 0,546. Bei 20° löst sich 1 g in 12500 Tln. W. In 150 ccm W. konnten nach 5 Minuten während der Digestion bei 10° 12,4, bei 20° 15,78, bei 40° 26,3% des wirksamen O durch Titration ermittelt werden. Der Rückstand zeigte nur 62,2% wirksamen O, der Rest war offenbar entwichen.

Magnesiumperoxyd ist ein weißes, amorphes Pulver, das wahrscheinlich aus Perhydroxyd, Mg-Hydroxyd und Konstitutionswasser besteht. Die Vf. halten es nicht für ein Gemisch. Ein Prod. von 9,2% wirksamem O ist stabil, enthält es weniger, so verliert es O bis zu einem Gehalt von 8% u. ist dann wieder stabil. Ebenso ist ein Prod. von 6,85—6,9 u. von 4,3% O stabil. Das gewöhnliche Prod. enthält 8% und hat eine D. von 0,615. 1 Teil löst sich bei 20° in 14550 Tln. W. Eine wss. Suspension verliert den O schneller als Zn-Peroxyd, langsamer als die Ca- und Sr-Verb. In trockner Atmosphäre ist es bis ca. 160° beständig.

Zinkperoxyd ist sehr beständig und enthält anscheinend kein Konstitutionswasser. Es besteht anscheinend aus einer Mischung von Zn-Peroxyd (50%), Zn(OH)₂ und freiem W. Dieses Prod. ist gelblichweiß und hat die D. 1,571. In trockner Luft verliert es noch bei 170° nicht seinen O. In W. ist es sehr beständig, und ein Teil ist in 45500 Tln. W. l. In SS. ist es all. Organische Stoffe zers. es allmählich in saurer Lsg., es ist stark antiseptisch.

Anwendungen. Zum Bleichen von Baumwollensamenöl gibt man ca. 0,1 bis 0,5% CaO₂ als feinstes Pulver unter Umrühren hinzu und darauf 0,2 g H₂SO₄ (66° Bé.). In 10 Minuten ist der Vorgang beendet. Ranziges Öl kann in gleicher Weise wiederhergestellt werden. In ähnlicher Weise können andere Stoffe, z. B. Gelatine, gereinigt werden. Ein anderes Anwendungsgebiet ist die Konservierung von Nahrungsmitteln. Apfelsaft konnte z. B. mit 0,1 g CaO₂ (60%) u. 0,2 g MgO (15%) in verschlossener Flasche ohne Gärungseintritt erhalten werden. Die Vf. versuchen eine Theorie dieser Erscheinung. Eine andere Anwendung ist die Herst. alkal. Fl. und ihre Reinigung. Mg-Peroxyd scheint geeignet zur Anwendung im menschlichen Körper, zur Sterilisation von W. etc. Verss. haben die Wirksamkeit gegen Typhusbakterien bereits ergeben. Sr-Peroxyd wird für Zahnwässer empfohlen. Als besonders brauchbar und empfehlenswert erscheint die Anwendung von Ca-Peroxyd zur Sterilisation von Milch, weil das Ca ein Bestandteil derselben ist, und daher eine Schädigung beim Genuß solcher Milch nicht zu befürchten ist. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 298—302. 16/4. [19/1.*] New-York.) MEUSSER.

H. B. Willson, *Die Aufbewahrung von Kalkwasser* geschieht zweckmäßig in einer Glasflasche mit doppeldurchbohrtem Kork, durch den einerseits bis auf den Grund der Flasche ein als Heber wirkendes umgebogenes Glasrohr geführt ist, während andererseits unmittelbar unter dem Stopfen endend, ein Glasrohr Luft einläßt, die durch eine kleine Vorlegeflasche mit KOH gegangen und CO₂-frei ist. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 459. 14/4. [9/4.] Fulham.) LEIMBACH.

G. Urbain, *Über die Isolierung und die verschiedenen atomistischen Eigenschaften des Dysprosiums*. Nach Ansicht des Vfs. sind die Elemente Z_γ (LECOQ DE BOISBAUDRAN), Δ (DEMARÇAY) und X₂ (EXNER u. HASCHEK) mit Linienspektren und Z_α (LECOQ DE BOISBAUDRAN) und G_θ (W. CROOKES) mit Phosphoreszenzspektren identisch mit Dysprosium. Vf. hat etwa 50 g einer Erde isolieren können, deren Spektrum derart konstant war, daß an der Einheitlichkeit der Erde nicht gezweifelt werden konnte. Das At.-Gew. betrug im Mittel 162,49. Das reine Oxyd ist weiß und wird beim Glühen im Sauerstoff nicht höher oxydiert; die Salze sind gelbgrün gefärbt. In Bezug auf Löslichkeit der Salze, Basicität des Oxyds etc. reiht sich das Dysprosium zwischen Terbium u. Neu-Holmium ein. Außer seinem sichtbaren Absorptionsspektrum zeigt das Dysprosium ein aus kräftigen und matten Bändern zus. ultraviolettes Spektrum, welches auf gewisse Bänder des Terbiums und Neu-Holmiums übergreift und dieselben in Gemischen häufig ganz verdeckt. Die Maxima der einzelnen Bänder liegen bei 386,5, 379,5, 365, 351, 338, 322,5.

Von den verschiedenen Verff, welche Vf. zur Isolierung des Dy heranzog, lieferte die Kristallisation der Äthylsulfate die besten Resultate, insofern als sie eine scharfe Trennung des Dy vom Terbium ermöglichte. Die einfachen, mit dem Wismutnitrat isomorphen Nitrate gestatteten weiterhin die vollständige Entfernung des Yttriums aus dem terbiumfreien Dy. Beide Verff. geben aber bei der Trennung des Dysprosiums vom Neu-Holmium gleich mittelmäßige Resultate. Diese Trennung machte die Ausscheidung von etwa 20 Zwischenfraktionen notwendig u. erforderte ein tägliches Fraktionieren während mehrerer Jahre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 785—88. [26/3.*]) DÜSTERBEHN.

G. A. Blanc, *Untersuchungen über ein neues Element, das die radioaktiven Eigenschaften des Thoriums zeigt.* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 322; C. 1905. II. 1308.) Vf. hat aus den Sedimenten der Quellen von Echailion und Salins-Moutiers in Savoyen ein stark aktives, dem Th ähnliches Präparat isoliert, das aber nicht ThX sein kann, da die Aktivität nicht mit der Zeit abnimmt, sondern bis zu einem konstant bleibenden Maximum anwächst. Die Aktivität der Emanation sinkt in ca. 1 Minute auf die Hälfte ab; Identität mit Aktinium oder Ra ist also ebenfalls ausgeschlossen. Es muß sich also um ein neues, dem Th ähnliches Element handeln, wohl um das im Thorianit enthaltene (cf. Journal de Chimie Physique 3. 617; C. 1905. II. 1314). Vf. bestimmt die Abklingungskonstante des ThX zu 0,00696 (Zeiteinheit 1 Stunde) u. des radioaktiven Hydrats aus den untersuchten Quellsedimenten zu 0,0070. RUTHERFORD gibt für Th 0,0072 an. Ebenso stimmen die Reaktivierungskonstanten vollständig überein. Auch die Abklingung der Emanation ist vollständig mit der der Th-Emanation identisch. (ThX = 0,0115, für die Sedimente 0,0108 und 0,0120.) In einer späteren Unters. will der Vf. die Identität der radioaktiven Eigenschaften der Thorsalze u. des neuen Elements noch auf anderem Wege zeigen. Daß die Aktivität ein dem Th sehr ähnlichem, aber nicht mit ihm identischem Element zukommt, geht aus der Herst. von vollständig inaktivem Th hervor. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 328—35. [18/3*].) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Guntz und Henry Bassett jun, *Über das Kupfernitrüd.* Li_3N wirkt auf Cu_2Cl_2 oder CuCl_2 derart heftig ein, daß die M. rotglühend wird, und lediglich metallisches Cu entsteht, während bei Ggw. von fl. NH_3 eine Rk. völlig ausbleibt. — Kristallinisches Cu_2O reagiert beim Erhitzen mit trockenem NH_3 -Gas sehr träge. Das durch Reduktion einer Lsg. von 80 g Kupfersulfat und 100 g NaCl in 400 ccm W. mittels SO_2 , Eintragen von festem NaOH in die Lsg., Auswaschen des gefällten gelben Cu_2O mit sd. W. in einer H-Atmosphäre u. Trocknen des stets etwas Cu_2Cl_2 hartnäckig zurückhaltenden Prod. im Vakuum über H_2SO_4 gewonnene gelbe Kupferoxydul, welches übrigens in Natronlauge etwas l. ist, wird von NH_3 -Gas in der Hitze bedeutend leichter angegriffen, als das kristallinische Oxydul und auch noch etwas leichter, als das Kupferoxyd. Durch zweistündiges Erhitzen im NH_3 -Strom auf 265° entstand ein dunkelgrünes Prod., welches 93,04% Cu_3N , 1,33% Cu_2Cl_2 , 4,85% Cu u. 0,15% NH_3 enthält. Bei 130° getrocknetes CuO lieferte unter den gleichen Bedingungen ein Prod., bestehend aus 93,62% Cu_3N , 0,25% Cu_2Cl_2 , 5,42% CuO und 0,71% Cu. Um ein möglichst reines Nitrüd zu erhalten, ist es ratsam, nicht mehr als 3 g CuO auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Konz. H_2SO_4 reagiert mit dem Kupfernitrüd sehr energisch unter B. von Ammoniumsulfat und einem roten, aus einem Gemisch von Cu und Cu_2O bestehenden Pulver. Gasförmige, konz. und verd. HCl rufen eine Umsetzung des Nitrüds in Cu_2Cl_2 und NH_4Cl hervor. Konz. HNO_3 oxydiert das Cu_3N sehr energisch, wobei nur die Hälfte des N in NH_3 übergeht, verd. HNO_3 reagiert wie die verd. HCl. Sämtliche SS., mit Ausnahme der konz. HNO_3 , verwandeln also den gesamten N in NH_3 . Alkalien zers. das Cu_3N gleichfalls, wenn auch langsam, unter B. von NH_3 . — Schliesslich versuchten Vf., das rohe Cu_3N nach dem Verf. von BERZELIUS mittels einer Lsg. von NH_3 und Ammoniumcarbonat zu reinigen, ohne aber bei einem Prod. von 83,82% Cu_3N über 93% hinauszukommen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 201—7. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William M. Dehn u. S. J. Mc Grath, *Arson- und Arsinsäuren*. Nach einer Besprechung der allgemeinen Eigenschaften der Arson- u. Arsinsäuren beschreiben Vf. die Darst. einiger neuer Arsonsäuren. — *n-Propylarsonsäure*, $C_3H_7AsO(OH)_2$. B. 275 g As_2O_3 u. 460 g KOH werden in der zur völligen Lsg. genügenden Menge W. gel. Die Lsg. wird, bis Kaliumarsenit auszufallen beginnt, mit A. und dann mit 460 g *n*-Propyljodid versetzt und das Gemisch in verschlossener Flasche einige Tage stehen gelassen. Dann wird der A. und durch eine unvermeidliche Nebenrk. entstandener Äthylpropyläther abdestilliert, HCl bis zu beginnender Fällung zugesetzt und Chlor eingeleitet, bis das zuerst entstehende weisse Doppelsalz gel., und alles Jod ausgefällt ist. Aus dem Filtrate wird durch Magnesiämischung in der Kälte das Arseniat u. aus dem Filtrate hiervon durch Kochen mit mehr Magnesiämischung *n*-Propylarsonsäure als Mg-Salz ausgefällt. Aus dem Mg-Salz wird durch Einw. der berechneten Menge H_2SO_4 und Extraktion mit A. die freie S. erhalten. Nadeln (aus A.), F. 125°, ll. in W. und A., 100 Tle. W. lösen bei 26° 43 Tle., unl. in Ä. Wird das Mg-Salz in verd. HCl gel. und H_2S eingeleitet, so entsteht *n-Propylarsindisulfid*, $C_3H_7AsS_2$. Dickes, hellgelbes Öl, das unterhalb -10° zu einer gummosen M. erstarrt. D. 1,8. — *Isoamylarsonsäure*, $C_5H_{11}AsO(OH)_2$, wurde analog wie die *n*-Propylarsonsäure erhalten. Perlmutterglänzende Kristallschuppen, F. 194°, 100 Tle. W. lösen bei 28° 0,82 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 21° 2,20 Tle. Unl. in Ä. Wird analog wie *n*-Propylarsonsäure in *Isoamylarsindisulfid*, $C_5H_{11}AsS_2$, übergeführt. Hellgelbes, visköses Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nicht unzers. destillierbar ist.

Am leichtesten von allen Arsonsäuren kann nach der angegebenen Methode *Benzylarsonsäure*, $C_6H_5CH_2AsO(OH)_2$, erhalten werden. Lange, glänzende Nadeln, F. 167°, 100 Tle. W. lösen bei 22,5° 0,34 Tle., bei 27° 0,39 Tle., bei 97° 3,5 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 23° 0,87, bei 70° 5,91 Tle. — *Benzylarsindisulfid*, $C_6H_5CH_2AsS_2$, gelbes, in seinen Eigenschaften den beschriebenen Disulfiden sehr ähnliches Öl. In HNO_3 löst es sich sehr leicht unter B. von freiem S und Stickoxyden. Beim Erhitzen gibt es H_2S ab und bildet As_2O_3 und Stilben. Benzylarsonsäure gibt beim Erhitzen Benzylalkohol, Benzaldehyd, Stilben, W. u. As_2O_3 . Im Gegensatz zu den entsprechenden SS. der Fettreihe wird Benzylarsonsäure durch Mineralsäuren leicht zers. Bei Einw. von konz. HCl wird Benzylchlorid und As_2O_3 gebildet, während bei Einw. von H_2SO_4 als Zersetzungsprodd. Dibenzyl, Benzaldehyd und As_2O_3 entstehen. — Auch die Zers., welche die Mg-Salze der Äthyl- und *n*-Propylarsonsäure beim Erhitzen erleiden, wurde eingehender untersucht. Bei dem ersteren wurden neben MgO, metallischem As und W. als gasförmige Zersetzungsprodd. Methan u. Äthylen gefunden, während bei dem letzteren die gasförmigen Prodd. H_2 , Methan, Äthylen und Propylen enthalten.

Vf. haben sodann durch eine Reihe von Vorverss. festgestellt, daß auch noch andere Arsonsäuren durch die MEYERsche Rk. (Einw. von Halogenverb. auf Kaliumarsenit) leicht dargestellt werden können. Die Löslichkeit u. die FF. der von den Vf. untersuchten SS. sind am Schlusse der Abhandlung in einer Tabelle zusammengestellt, der noch folgendes zu entnehmen ist: *Äthylarsonsäure* (F. 99,5°), 100 Tle. W. lösen bei 27° 70 Tle., bei 40° 112 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 25° 39,4 Tle. *Phenylarsonsäure* (F. 158°), 100 Tle. W. lösen bei 28° 3,25 Tle., bei 41° 4,82 Tle., bei 52° 8,52 Tle., bei 84° 24 Tle., 100 Tle. A. lösen bei 26° 15,51 Tle., bei 68° 55,40 Tle. *Methylarsinsäure*, $(CH_3)_2AsO(OH)$, 100 Tle. W. lösen bei 22° 82,9 Tle. *Phenylarsinsäure*, $(C_6H_5)_2AsO(OH)$ (F. 164°), 100 Tle. W. lösen bei 27° 0,28 Tle.,

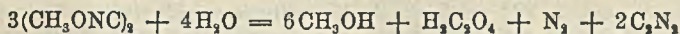
100 Tle. A. bei 22° 11,80 Tle., bei 55° 57,70 Tle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 347—61. März 1906. [27/12. 1905.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)
ALEXANDER.

André Kling, *Über die Ketonalkohole C₄*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 116 u. 117.) Nachzutragen ist folgendes. *Semicarbazon des Propionylcarbinols*, C₃H₅·C(CH₂OH):N·NH·CO·NH₂, F. 135—136° (MAQUENNEScher Block), 150—151° (Hg-Bad). — *Semicarbazidpropionylcarbinolat*, NH₂·CO·NH·NH·C(C₂H₅)·CH₂·O, F. 80°. — *Propionylcarbinolformiat*, n_D¹⁷ = 1,4242. — *Methylacetol*, n_D¹⁶ = 1,4194. — *Semicarbazon des Methylacetols*, C₆H₁₁O₂N₃, F. 184—185° (MAQUENNEScher Block), 199—200° (Hg-Bad). — Die Ester des Methylacetols existieren, wie diejenigen des Acetols und Propionylcarbinols nur in der Ketonform. (Bull. Soc. Chim Paris [3] 35. 209—16. 20/3. École de phys. et de chim. Lab. von HANRIOT.)
DÜSTERBEHN.

Andrea Angel, *Cuproformiat*. Die von JOANNIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1498; C. 1904. II. 305) als *Cuproformiat* beschriebene Verb. (HCOO)₂Cu₂, 4NH₃, 1/2 H₂O muß als *Ammoniumcuproformiat* bezeichnet werden. Dem Vf. ist es gelungen, das wahre *Cuproformiat*, (HCOO)₂Cu₂, darzustellen. Infolge der leichten Zersetzlichkeit der Verb. ist die Darst. schwierig u. erfordert ein genaues Innehalten der angegebenen Konzentrationen und gewisser Vorsichtsmaßregeln sowie zweckmäßig die im Original abgebildeten App. In einer Lsg. von 30 g Ammoniumformiat in 10 ccm W. werden unter einer Schicht PAe. 9 g reines Cuprooxyd unter Erwärmen u. Zusatz der gerade nötigen Menge (höchstens 11 ccm) Ammoniak (D. 0,880) gelöst. Die blaue Fl. wird mit dem halben Vol. einer Lsg. von 136 g Ammoniumformiat in 100 ccm W. verdünnt und filtriert. Dann wird mit dem zehnfachen Vol. A. verdünnt u. allmählich mit wss. Ameisensäure (D. 1,15) versetzt (für 15 ccm der blauen Fl. ca. 8 ccm) bis die Fl. grün geworden ist. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, wird in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert und mit Ameisensäureäthylester gewaschen. Farblose, leicht zersetzliche Nadeln. Zers. sich an feuchter Luft schnell unter Orangerotfärbung (B. von Cuprooxyd). Mit W. entsteht sofort Cuprooxyd u. Ameisensäure, mit Sodalsg. tritt Aufschäumen, mit Ammoniak Zers. unter Zischen ein. Verd. Schwefelsäure gibt einen Nd. von metallischem Kupfer. Ähnlich, aber langsamer wirkt verd. Ameisensäure. Im Exsikkator über Schwefelsäure scheint das Salz unbegrenzt haltbar zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 22. 58—59. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 345—50. März. Oxford. Dr. LEES Lab. Christ Church.)
POSNER.

H. C. Biddle, *Über Derivate der Formhydroxamsäure und die Existenzfähigkeit von Knallsäureestern. II*. In der ersten Mitteilung (Amer. Chem. J. 33. 60; C. 1905. I. 590) hat Vf. die Darst. von *Methylformylchloridoxim*, CH₂ON:CHCl, beschrieben. Bei der Einw. von KOH auf eine Lsg. dieses Esters in Ä. oder Lg. tritt ein starker, isonitrilartiger Geruch auf, woraus Vf. auf die B. von Knallsäuremethylester, CH₂ON:C, geschlossen hatte. Bei weiterer Prüfung dieser Rk. hat sich herausgestellt, daß die fragliche Substanz in Wirklichkeit *Diiminooxalsäuremethylester*, HN:C(OCH₃)C(OCH₃):NH, ist, u. daß außerdem unter anderen Prodd. *Cyaniminokohlensäuremethylester*, HN:C(OCH₃)CN, und die K-Salze der Blausäure, Cyan- u. Oxalsäure gebildet werden. Da die B. dieser Reaktionsprodd. nicht auf eine molekulare Umlagerung des Knallsäuremethylesters zurückgeführt werden kann, tritt augenscheinlich ein vollkommener Zerfall des Methylformylchloridoxims ein. Wahrscheinlich geht die B. der genannten Prodd. in der folgenden Weise

vor sich. Es wird primär Knallsäureester, der sich zu dem Doppelmolekül $\text{CH}_3\text{ON}:\text{C}:\text{C}:\text{NOCH}_3$ kondensiert und dieses wird sofort entsprechend der Gleichung:



in Methylalkohol, Oxalsäure und Cyan dissociiert. Diese Dissociationsprodd. vereinigen sich dann wieder zu den isolierten Prodd. Da demnach Knallsäureester sehr leicht dissociiert werden, ist nicht zu erwarten, daß sie durch eine so drastische Rk., wie die Abspaltung von HCl aus Formylchloridoximestern, dargestellt werden können.

Experimentelles. *Diiminooxalsäuremethylester* und *Cyaniminokohlensäureester* wurden synthetisch, analog wie die entsprechenden Äthylester (vergl. NEF, LIEBIGS Ann. 287; C. 95. II. 596), dargestellt. In eine Lsg. von 50 g KCN in 300 g W. u. 100 g Methylalkohol wird bei 0 bis -5° ein ziemlich schneller Strom von Chlor eingeleitet, bis die Lsg. schwach alkal. oder neutral geworden ist. Die Lsg. wird dann mit Ä. extrahiert, das Ä.-Extrakt mit W. gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und fraktioniert, bei vermindertem Drucke destilliert. *Cyaniminokohlensäuremethylester*, $\text{HN}:\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CN}$, Kp_{22} . 33–34° ist die Hauptfraktion. Farblose, leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem, unangenehmem, an Isonitril erinnerndem Geruche, wl. in W., verharzt nach kurzer Zeit. Als zweites Prod. der Rk. wird in geringerer Menge *Diiminooxalsäuremethylester*, $\text{HN}:\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{OCH}_3):\text{NH}$, gewonnen. Farblose Platten, F. 29,5–30,5°, Kp_{22} . 54–55°. Hat einen eigentümlichen, süßlichen Geruch u. ist beständiger, als der Cyaniminokohlensäureester, verharzt aber auch beim Stehen. Durch konz. HCl wird der Ester zu Methylalkohol, NH_3 und Oxalsäure verseift, beim Zusatz zu gut gekühlter, verd. HCl (1:10) wird er in NH_3 und *Oxalsäuremethylester* (F. 54°) gespalten. Die geringe Menge Diiminooxalsäuremethylester (0,5 g), die aus den Prodd. der Einw. von KOH auf Methylformylchloridoxim isoliert wurde, konnte nicht vollkommen von Spuren Cyaniminokohlensäureester befreit u. darum nicht in fester Form erhalten werden. Er stimmt aber in seinem sonstigen Verhalten vollkommen mit dem synthetisch gewonnenen Ester überein. Daß der Diiminooxalsäureester durch Einw. von KOH auf primär gebildeten Cyanmethyliminokohlensäureester entsteht (vergl. NEF, l. c.), wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. (Amer. Chem. J. 35. 346–53. April. [10/1.] BERKELEY. Univ. of California.)

ALEXANDER.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β-Alkyloxypropionalinsäuren. II.* (Forts. von S. 999.) Dehydratation des Äthylpropionalinsäureäthylesters: Zur Darst. des Äthylpropionalinsäureäthylesters kondensiert man 40 g Propanal allmählich mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von 100 g Bzl. und 40 g geraspeltm Zink. Durch Verseifen des rohen Esters, Kp_{18} . 105–109°, mittels alkoh. Kalilauge erhält man die freie *Äthylpropionalinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, Kristalle aus sd. Ä., F. 94°, Kp_{15} . 150–151°, wl. in den üblichen Lösungsmittel. $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 \cdot \text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus sd. Ä., swl. in W. $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 \cdot \text{Cu}$, dunkelgrüne Nadeln aus sd. Bzl., unl. in W., l. in A. — *Äthylpropionalinsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, durch Esterifizierung der reinen S. mittels A. u. HCl-Gas, zähe Fl. von angenehmem Gerach, Kp_{20} . 106°. — *Äthylacetoxypivalinsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOCOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus dem Ester und Acetylchlorid, Kp_{27} . 127–128°. — *Äthylpropionalinsäurephenylurethan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOCONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, Nadeln aus sd. W., F. 100–101°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Bzl., Pae. und W.

Bei der Einw. von P_2O_5 auf Äthylpropionalinsäureäthylester entsteht Dimethylpropenyllessigester in einer Ausbeute von 60% neben 20% *Dimethylvalerolakton*, F. 52°, Kp . 197–198°. — *Dimethylpropenyllessigsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}$

$(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$, durch Verseifen des rohen Esters mittels alkoh. Kalilauge und Zers. des K-Salzes bei 0° , bewegliche Fl., Kp_{24} . 119° , F. -17° . $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus A., unl. in W., verlieren ihr Kristallwasser zum Teil im Vakuum, völlig bei 110° . $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Pb}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus A., unl. in W. $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Zn}$, Nadeln aus A., unl. in Wasser. Benzylaminsalz, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, Kristalle aus sd. Ä., F. 90° . —

α, α -Dimethyl- β -bromvalerolaktone, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus 2 At. Brom und 1 Mol. Dimethylpropenyllessigsäure in Chlf.-Lsg. bei 0° , Kristalle aus Äther, F. 90° , Kp_{30} . 120° . — Dimethylpropenyllessigsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Esterifizierung der reinen S. mittels A. und H_2SO_4 , farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp . 162° . — Dimethylpropenyllessigsäurechlorid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$, aus der Säure und PCl_3 , bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp_{31} . 56° . — Dimethylpropenylacetamid, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$, Blättchen aus Ä. + PAe., F. 88° , l. in den üblichen Lösungsmitteln. — Dimethylpropenylacetamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Nadeln aus PAe., F. 56° , l. in den üblichen Lösungsmitteln. — Dimethylpropenylacetylphenylhydrazid, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, Kristalle aus Äther, F. $125-126^\circ$. — Dimethylpropenylacetylbenzylamid, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$, durch 6-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen S. und Benzylamin im Ölbad auf 180° , zähe Fl., Kp_{30} . 190° .

Durch Reduktion mittels Na geht der Dimethylpropenyllessigsäureester in Dimethyl-2,2-penten-3-ol-1, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, zähe Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp . 150° , über. — Dimethylpentenylacetat, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, Fl. von angenehmem Geruch, Kp . $167-168^\circ$. — Die Dimethylpropenyllessigsäure ist identisch mit der von PERKIN und SMITH durch Zers. der α, α, γ -Trimethylglutakonsäure erhaltenen Krotonyldimethyllessigsäure. (Bull. Soc. Chim Paris [3] 35. 217-23. 20/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

H. Copaux, Kristallographische Beschreibung der alkalischen Kobaltoxalate. (Vergl. S. 125.) $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin, isomorph den Ammoniumoxalaten von Al, Cr und Fe, 1,0017:1:0,3929, $\beta = 92^\circ 44'$. — $\text{K}_6\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 7\text{H}_2\text{O}$. Triklin, 0,5963:1:0,6590, $\alpha = 88^\circ 22'$, $\beta = 91^\circ 42'$, $\gamma = 101^\circ 23'$. — $\text{Rb}_6\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch, 1,1485:1:2,5960. — $\text{Na}_6\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 10\text{H}_2\text{O}$. Monoklin, isomorph den Na-Oxalaten von Al, Cr und Fe, 1,398:1:1,293, basale Spaltbarkeit (WYROUBOFF fand bei diesen Salzen 9, ROSENHEIM 9,5 H_2O). — $\text{Li}_6\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. Triklin, isomorph dem Li-Oxalat von Al u. Cr, 1,0177:1:0,7885, $\alpha = 94^\circ 22'$, $\beta = 81^\circ$, $\gamma = 109^\circ 4'$. — $\text{K}_6\text{Na}_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_{24} + 32\text{H}_2\text{O}$. Pseudoreguläre Leucitoeder, den entsprechenden Al- und Cr-Oxalaten isomorph. — $\text{Rb}_6\text{Na}_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 5\text{H}_2\text{O}$. Monoklin, dem entsprechenden Al-Oxalat isomorph, 1,2211:1:0,8758, $\beta = 91^\circ 38'$. — $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 7\text{H}_2\text{O}$. Monoklin, aber wegen starker Streifung nicht meßbar. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 67-76. März.) HAZARD.

Arthur Rosenheim und Wilhelm Stadler, Über Verbindungen des Thiocarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers. Da V. KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1151; C. 1903. I. 1177) die Ergebnisse von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM (Z. f. anorg. Ch. 34. 62; C. 1903. I. 699) im wesentlichen bestätigte, in einigen Punkten jedoch zu einer von ihnen abweichenden Auffassung kam, so revidierten die Vf. die zu den verschiedenen Annahmen führenden Punkte. Sie bestätigten mit der Darst. von komplexen Thiocarbamid- und Xanthogenamidverb., daß die Koordinationszahl des einwertigen Kupfers 3 ist, daß die Verbindungsreihe $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ (Thi = Thiocarbamid oder Thioharnstoff, R = einwertiges Anion, Xd = Xanthogenamid) den „Grenztypus“ darstellt, und

dafs in diesen Verb. Thioharnstoff trotz der zwei in ihm enthaltenen NH_2 -Gruppen nur eine Koordinationsstelle besetzt. — Zur Erklärung der anormalen Leitfähigkeitswerte der Verb. $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ angestellte Leitfähigkeitsmessungen mit ganz reinem, dreimal umkristallisiertem $\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3 \cdot \text{Cl}$ bei 25° lieferten Werte, die mit den von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM erhaltenen ziemlich gut übereinstimmten. Beim Vergleich mit der Leitfähigkeit der von KOHLSCHÜTTER dargestellten Verbindung $[\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ ergab sich nach Einsetzung der Korrektur, die der Unterschied von Cl und NO_3 als Anion notwendig macht, dafs die Werte beider Reihen mit wachsender Verdünnung nahezu identisch werden, was als Stütze für die Ansicht gelten kann, dafs $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ in wss. Lsg. in das Salz $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]\text{R}$ und freien Harnstoff gespalten ist. Es scheint, dafs in den wss. Lsgg. aller dieser Kupferthioharnstoffverb. allmählich komplizierte Zers. vor sich gehen, sie nehmen erst eine gelbliche Färbung an und scheiden nach mehreren Tagen Kupfersulfid ab; höchstwahrscheinlich bildet sich dabei, wie bei Einw. von Ag - und Pb -Salzen auf Thioharnstoff, in der Lsg. Cyanamid. Bei der Ausfällung des Trithiocarbamidchlorids aus seinen Lsgg. durch konz. Lsgg. von Metallchloriden (KCl und BaCl_2) wurde auch neuerdings die Verb. unverändert konstatiert, entgegen KOHLSCHÜTTER, der hierbei die Verb. $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ erhalten haben will.

Mit *Xanthogenamid* konnte die Verb. CuXd_4Cl von DEBUS (LIEBIGS Ann. 82. 262) nicht erhalten werden. Die Trixanthogenamidverb. sind in Lsg. nur bei Ggw. von überschüssigem Xanthogenamid beständig und zerfallen sonst in Di- und Monoxanthogenamidverb., besonders in stark dissociierenden Lösungsmitteln (der Zerfall nimmt mit steigender Konzentration allmählich ab); aber auch in schwach oder nicht dissociierenden Lösungsmitteln werden dadurch die Resultate von Molekulargewichtsbest. meist illusorisch. Zum Schlufs werden die molekularen Leitfähigkeiten von absolut alkoh. Lsgg. von Xanthogenamid, CuXd_3Cl , CuXd_4Cl und CuXdCl , bei 25° angegeben; von ihnen scheint CuXdCl in A. am stärksten elektrolitisch dissociiert zu sein.

Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]_3\text{Cl}$; aus 4–6 Mol. Xanthogenamid in sd. alkoh. Lsg. beim Eintragen von 1 Mol. Cuprochlorid; farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 111° ; ll. in A. und Bzl., l. in Ä. — Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]_2\text{Cl}$; man löst CuCl in einer alkoh. Lsg. von 2 Mol. Xanthogenamid; weisse Nadeln (aus Bzl.), F. 119° ; Löslichkeit wie bei der vorigen Verb.; leichter zersetzlich unter Abscheidung von Kupfersulfid. — Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]\text{Cl}$; man sättigt eine alkoh. Xanthogenamidlsg. mit CuCl ; perlmutterglänzende, kleine Pyramiden (aus A.), F. 126 – 127° ; 0,5 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. A., 0,3 Tle. in sd. Bzl.; l. in Aceton und Ä., weniger l. als die beiden vorigen Salze. — Die Bromide wurden auf dem gleichen Wege dargestellt wie die Jodide. — Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]_3\text{Br}$; kleine Platten (aus Bzl.), F. 94 – 95° . — *Dibromverb.*; Nadeln, zers. sich schon in Benzollsg. sehr leicht unter B. von Kupfersulfid. — Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]_2\text{Br}$; mkr. Prismen, zersetzlicher als das Chlorid. — Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]\text{J}$; blättrige M. (aus absol. A.), F. ca. 112° ; zerfällt beim Kristallisieren aus Bzl. leicht in die *Dixanthogenamidverb.* $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]_2\text{J}$ (entsteht auch durch Lösen äquimolekularer Mengen der Mono- und Trixanthogenamidverb. in absol. A.; prismatische Nadeln, F. 118°) und in die Verb. $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5]\text{J}$; entsteht auch beim Absättigen einer 5%ig. alkoh. Xanthogenamidlsg. in der Siedehitze mit Kupferjodid; Nadeln (aus A.), wl. (Z. f. anorg. Ch. 49. 1–12. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BLOCH.

Arthur Rosenheim u. Viktor J. Meyer, *Über die Thiocarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze*. Wie einwertige Metallsalze (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, Z. f. anorg. Ch. 34. 62; C. 1903. I. 699) bilden auch die Salze zweiwertiger Elemente

mit *Thioharnstoff* Verb. komplexer Kationen. Die Beständigkeit der Komplexe nimmt, soweit aus den allgemeinen Eigenschaften, wie den Löslichkeitsverhältnissen der Verb. im Vergleiche mit denjenigen der Komponenten, sowie den Werten für die molekulare Leitfähigkeit in wss. und alkoh. Lsg. qualitativ gefolgert werden kann, in folgender Reihe ab: Hg, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca, weicht also wie bei anderen Reihen von Komplexverb. (ROSENHEIM, DAVIDSOHN, Z. f. anorg. Ch. 41. 231; C. 1904. II. 1107) in der Stellung von Fe⁺, Cd⁺ u. Zn⁺ von der Anordnung nach der ABEGG-BODLÄNDERSchen Elektroaffinitätstheorie ab. Die Zus. der erhaltenen Verb. entspricht zumeist einfachen Typen ohne bestimmte Gesetzmäßigkeit; einige mit sehr komplizierten Formeln werden sich kaum ohne weiteres in die WERNERSche „Koordinationshypothese“ einordnen lassen.

Thioharnstoff ist in alkoh. Lsgg. praktisch ein Nichtleiter; $\mu_8 = 0,018$. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)Cl_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$; man erhitzt molekulare Mengen von *Mercurichlorid* und *Thioharnstoff*, in W. gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbad. — Nadeln, F. 234° unter Zers., wl. in W.; zers. sich beim Umkristallisieren aus W. unter Abscheidung von HgS. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)Cl_2$, aus 2 Mol. *Thioharnstoff* und 1 Mol. $HgCl_2$ in wss. Lsg.; mkr. Nd.; F. 250° unter Schwarzfärbung, swl. in W., l. in HCl. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)Cl_2$; man löst die Verb. $Hg(SCN_2H_4)Cl_2$ in wss. Lsg. von *Thioharnstoff*; weisse, prismatische Kristalle, sintern bei 140°; F. 182°, ll. in W. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)J_2$; man trägt in eine sd. Lsg. von 4 Mol. *Thioharnstoff* 1 Mol. *Mercurijodid* ein; weisse Kristalle (aus A.). — Verb. $Hg(CSN_2H_4)J_2$; man trägt in eine sd. Lsg. von 2 Mol. *Thioharnstoff* 1 Mol. HgJ_2 ein; gelbe Kristalle (aus A.), F. 135°, unl. in W. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)(CN)_2$; man löst 2 Mol. *Thioharnstoff* in einer Lsg. von 1 Mol. *Quecksilbercyanid*; weisse Nadeln; F. 181° unter Zers.; zwl. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)(CN)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$; man löst molekulare Mengen beider Komponenten in sd. W.; weisse Kristallschuppen; zers. sich beim Umkristallisieren aus W. leicht unter Entw. von HCN; zers. sich bei 160°, ohne zu schm. — Verb. $Hg(CSN_2H_4)(SCN)_2$; man trägt in eine sd. Lsg. von 2 Mol. *Thioharnstoff* 1 Mol. *Quecksilberrhodanid* allmählich ein. Weisse Nadeln (aus absol. A.). — Verb. $Hg(CSN_2H_4)SO_4$; aus der Verb. $Hg(CSN_2H_4)Cl_2$ und Alkalisulfat; quadratische Tafeln; ebenso entstand mit Alkalichromat ein in gelben Nadeln kristallisierendes Chromat, mit Alkalinitrat ein in Nadeln sich ausscheidendes Nitrat.

Verb. $Pb(CSN_2H_4)Cl_2$; man sättigt eine sd. *Thioharnstoff*lsg. mit Bleichlorid, solange dieses noch leicht in Lsg. geht; weisse Nadeln. — Verb. $Pb(CSN_2H_4)Br_2$; gelblichweisse Nadeln. — Verb. $Pb(CSN_2H_4)J_2$; tiefgelbe Nadeln. — Verbindung $Pb(CSN_2H_4)(SCN)_2$; aus einer mit *Bleirhodanid* in der Siedehitze abgesättigten *Thioharnstoff*lsg.; weisse Nadeln. — Verb. $Pb_2(CSN_2H_4)_{11}(NO_3)_4$; aus einer warmen, wss. Lsg. von 2 Mol. *Thioharnstoff* u. 1 Mol. *Bleinitrat*; weisse, beständige Nadeln (aus W. oder verd. HNO_3); in der Mutterlauge dieser Verb. findet sich die Verb. $Pb(CSN_2H_4)(NO_3)_2$; Prismen. — Kadmiumverb.: Verb. $Cd(CSN_2H_4)(SCN)_2$; gelblichweisse Nadeln. — Verb. $Cd(CSN_2H_4)SO_4$; weisse Prismen (aus W.). — *Zinkthioharnstoffnitrat*, $Zn(CSN_4)(NO_3)_2$; glänzende, weisse Blättchen (aus W.). — Verb. $Zn(CSN_2H_4)(SCN)_2$; feine Nadeln. — Verb. $Zn(CSN_2H_4)SO_4$; weisse Tafeln. — Kobaltverbindungen: Verbindung $Co_2(CSN_2H_4)Cl_4$; aus einer wss. Lsg. von 2 Mol. *Thioharnstoff* u. 1 Mol. *Kobaltchlorid*; blauschwarze Kristalle. — Verb. $Co_2(CSN_2H_4)(NO_3)_2$; blaugrüne Kristalle. — Verb. $Co_2(CSN_2H_4)(SO_4)_2$; man trägt in sd., alkoh. *Thioharnstoff*lsg. feingepulvertes Kobaltsulfat ein; tiefblaues Kristallpulver, l. in W. mit roter Farbe. — Verb. $Co(CSN_2H_4)(SCN)_2$; aus dem komplexen *Kobaltoammoniumrhodanid* (zu dessen Darstellung schüttelt man die wss. Lsg. eines Co-Salzes und überschüssigen Rhodanammons mit Essigester aus) oder *Kobaltrhodanid* und *Thioharnstoff*; seideglänzende, braune Nadeln, l. in W. mit kobaltroter, in absol. A. mit tiefblauer Farbe. — Nickelverb.: Verbindung

$Ni_2(CSN_2H_4)_4Cl_4$; man löst etwas mehr als 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. *Nickelchlorid* in W.; gelbbraune Kristalle. — *Verb.* $Ni(CSN_2H_4)_3(NO_3)_2$; grügelbe Prismen. — *Verb.* $Ni(CSN_2H_4)_3(SCN)_2$; aus Nickelammoniumrhodanid u. Thioharnstoff in amyalkoh. Lsg.; grügelbe Nadeln, swl. in k. W.; wird durch sd. W. zers.

Ferroverb.: *Verb.* $Fe(CSN_2H_4)_4Cl_2$; beim Eintragen von $FeCl_2$ in eine kochende Lsg. von Thioharnstoff und A.; grüne Kristalle. — *Verb.* $Fe(CSN_2H_4)_3(SCN)_3$, aus einer alkoh. Lsg. von Natriumeisenhexarhodanid beim Kochen unter Zusatz von Thioharnstoff; hellgrüne Nadeln. — *Manganverb.*: *Verbindung* $Mn(CSN_2H_4)_4Cl_2$; beim Eintragen von $MnCl_2$ in eine sd., alkoh. Lsg. von Thioharnstoff; weißfe, glitzernde Blättchen. — *Verb.* $Mn(CSN_2H_4)_3(SCN)_3$; aus einer alkoh. Lsg. von $Mn(SCN)_2$ u. Thioharnstoff; gelblichweiße Nadeln. — *Erdalkali-*
verb.: *Verb.* $Ca(CSN_2H_4)_6Cl_2 \cdot 6H_2O$; aus einer absolut alkoh. Lsg. von 1 Mol. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ u. 1 Mol. Thioharnstoff; Nadeln, wird durch W. in die Komponenten gespalten. (Z. f. anorg. Ch. 49. 13–27. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

BLOCH.

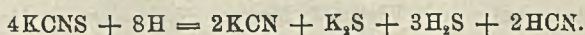
Arthur Rosenheim und Victor J. Meyer, *Notiz über die Absorptionsspekttra von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze*. Die im vorstehenden Referat beschriebenen komplexen Metallthioharnstoffrhodanide sind teilweise (Hg-, Co-, Zn-Verb.) isomer zu schon länger bekannten Ammoniummetallrhodaniden. Dieser Isomerie liegt die Isomerie des Thioharnstoffs mit dem Ammoniumrhodanid zu Grunde, so daß die eine Reihe komplexe Kationen, die andere komplexe Anionen enthält. Die Vf. untersuchten nun die Absorptionsspekttra der absolut-alkoh. tiefblauen Lsgg. verschiedener Verdünnungsgrade der isomeren Co-Verb. $Co(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$ und $(NH_4)_2Co(SCN)_4$. Dabei zeigte sich, daß die Spekttra des *Ammoniumkobaltorhodanids* trotz aller Verdünnungen, von $\frac{1}{18}$ - bis $\frac{1}{512}$ -n., die Farbe nicht ändern, sondern nur die Intensität, so daß in den Lsgg. bei allen Verdünnungen das gleiche färbende Ion, $Co(SCN)_4^{--}$, besteht, und daß konstitutive Veränderungen nicht vor sich gehen. Beim *Kobalthioharnstoffrhodanid* dagegen, bei welchem die Intensität der Blaufärbung bedeutend schwächer ist, treten schon bei der zweiten Verdünnung ($\frac{1}{64}$ -n.) neue Maxima auf, das Spektralbild ändert sich auch der Qualität nach, so daß schon bei relativ starker Konzentration neue färbende Ionengattungen anzunehmen sind. Die Zers. des komplexen Anions könnte dabei so vor sich gehen, daß als färbender Stoff in der Lsg. nunmehr das einfache *Kobaltrhodanid* vorhanden wäre. Merkwürdigerweise zeigt aber das Absorptionsspektrum von reinem $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ in alkoh. Lsg. außerordentliche Ähnlichkeit gerade mit dem komplexen Ammoniumkobaltorhodanid, es ist nur viel schwächer gefärbt als das letztere, u. die Absorptionsgebiete verschwinden schneller bei ihm. Dagegen besteht wieder auffallende Gleichheit (in Bezug auf Lage der Absorptionsgebiete und Intensität) zwischen dem Spektrum des Kobalthioharnstoffrhodanids und dem des *Kobaltochlorids*, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Eine treffende Erklärung für dieses Verhalten läßt sich bis jetzt nicht geben, auch die molekulare Leitfähigkeit dieser Verb. in alkoh. Lsgg. gibt keine weiteren Vergleichspunkte für ihre Konstitution, das *Ammoniumdoppelrhodanid* ist auch in alkoh. Lsg. ein starker Elektrolyt, μ_{30} 39,1, μ_{512} 72,9, Kobaltchlorid ist schwächer dissociiert, aber immerhin noch ein guter Leiter, die beiden anderen Verb. sind noch weniger dissociiert. (Z. f. anorg. Ch. 49. 28–33. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.)

BLOCH.

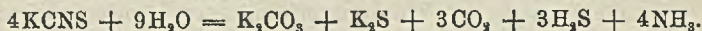
Jaroslav Milbauer, *Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfoeyankalium bei höheren Temperaturen*. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 42. 433; C. 1905. I. 358.) Die Blaufärbung von KCNS beim Erhitzen auf 405° wird durch B. einer blauen S-Modifikation erklärt. Vf. erhitzt KCNS zur Entscheidung der Frage, ob beim Schmelzen

Dissociation stattfindet, in verschiedenen indifferenten Gasen auf Rotglut und höher, um den entstehenden S leichter vom KCN trennen u. nachweisen zu können, ferner unter vermindertem Druck und in Gasen, die bei Rotglut auf KCNS einwirken. — Beim Erhitzen unten vermindertem Druck (150, bzw. 60 mm) in einer am einen Ende geschlossenen, am anderen ausgezogenen und mit einer gekühlten Kugel verbundenen Glasröhre findet keine völlige Dissociation statt; eine Ablagerung von S erfolgt erst bei heller Rotglut, also weit über der Temperatur, bei der das schm. KCNJ sich blau färbt; es entsteht ferner etwas K_2S , wahrscheinlich wegen der Ggw. von etwas O: $2KCNS + O_2 = K_2S + S + 2CO$. Eine ebenfalls gebildete geringe Menge KCN kann durch schwache Dissociation oder Einw. des CO (s. u.) entstanden sein. — *Stickstoff* wirkt bei Rotglut nicht auf KSCN ein; es erfolgt nur unbedeutende Dissociation in $KCN + S$.

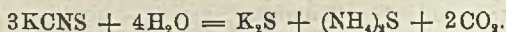
Beim Erhitzen in *Kohlenoxyd* entstehen Spuren von KCN und einer flüchtigen S-Verb., wahrscheinlich COS, was auf eine geringe Dissociation schließen läßt. — In *Wasserstoff* entstehen KCN u. K_2S als lichtroter Rückstand, ferner H_2S u. HCN, kein NH_3 . Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



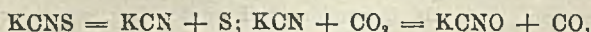
Die Einw. von *Wasserdampf* mußte wegen Springens der Glasröhren in einem besonderen App. (s. Original) untersucht werden; sie verläuft nach der Gleichung:



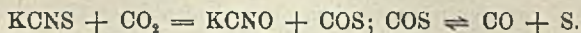
Verd. Lsgg. zers. sich beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf Temperaturen unter 200° nicht; beim Erhitzen von KCNS mit wenig W. auf 200° erfolgt unbedeutende Zers., wahrscheinlich nach der Gleichung:



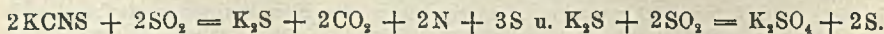
Schwefelwasserstoff wirkt unter B. eines roten Rückstandes in folgender Weise ein: $2KCNS + H_2S = K_2S + HCN + 2S$; die Rk. verläuft vielleicht in zwei Phasen: $KCNS = KCN + S$ u. $2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN$. — In *Kohlendioxyd* bilden sich neben S annähernd proportionale Mengen von CO und KCNO, letzteres in der rein weiß erscheinenden Schmelze. Es konnte entweder durch teilweise Dissociation und darauffolgende Rk. des KCN mit CO_2 entstehen:



oder es fand nur folgende Rk. statt:



Die Rk. mit *Schwefeldioxyd* verläuft in wenigstens 2 Stufen:



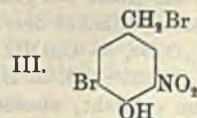
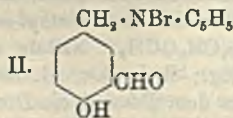
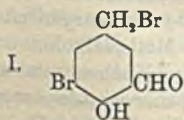
Die 2. Gleichung läßt sich direkt durch Erhitzen von K_2S im SO_2 -Strom beweisen, wobei K_2SO_4 als weißer Rückstand bleibt und S wegsublimiert. Da durch Erhitzen des Sulfats mit überschüssigem Schwefel SO_2 u. Sulfid entsteht, gilt die Gleichung: $K_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2S$, je nachdem S oder SO_2 im Überschuss vorhanden ist. (Z. f. anorg. Ch. 49. 46—57. 31/3. [9/2.]) BLOCH.

Andrew Jamieson Walker u. Elizabeth Smith, o-Cyanbenzolsulfosäure und ihre Derivate. o-Cyanbenzolsulfchlorid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, entsteht am besten, wenn man 30 g Saccharin mit 70 g PCl_5 am Rückfluskkühler $1\frac{1}{2}$ Stde. im Paraffinbad auf 120 — 140° erhitzt und auf Eis gießt. Die feste Ausscheidung wird mit Ä. extrahiert. Prismatische Kristalle aus Ä. F. $67,5^\circ$; ll. in Ä., Chlf., Bzl. Schmeckt

schwach süß. Löst sich unverändert in h., rauchender HNO_3 . Mit NaOH entsteht anscheinend Saccharin zurück. Aus der wss. Mutterlauge des Chlorids erhält man durch Eindunsten *o*-Cyanbenzolsulfosäure, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Weiße Nadeln aus W. F. 279—279,5°; l. in viel W. u. A.; wl. in Ä. u. Chlf. — Silbersalz, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NSAg}$. Weisser Nd. der am Licht dunkel wird. Die S. liefert mit HNO_3 zwei noch nicht untersuchte Substanzen (F. 255—255,5° u. 140—150°). Reduziert man das Chlorid (15 g) mit Zinkstaub (10 g) und sd. W. (40 ccm), so erhält man *o*-Cyanbenzolsulfinsäure, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Weiße Nadeln aus h. Eg. + W. F. 226,5—228° (bei 220° Erweichen); swl. in W., A., Ä. und Bzl.; ll. in h. Eg. — Na-Salz. Weiße Nadeln; sll. in W. Enthält Kristallwasser. Die S. liefert mit Brom zwei noch nicht näher untersuchte Verb. (F. 156—156,5° und 172,5—173°). Salpetrige S. liefert eine gelbe Verb.; vielleicht *o*-Cyanidibenzsulfohydroxamsäure, $\text{N}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\cdot\text{SO}_2]_2\text{OH}$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 62. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 350 bis 357. März. Derby. Techn. College.)
 POSNER.

K. Auwers und O. Schröter, VI. Über Kondensationsprodukte aus organischen Basen und Pseudophenolen mit stark negativen Substituenten. (Fortsetzung von S. 1155.) 1. Derivate des *m,m*-Bromaldehydo-*p*-oxybenzylbromids (*3*-Brommethyl-5-brom-6-oxybenzaldehyds) (I). Zur Darst. des Ausgangsmaterials wurden 10 g Chlor-methylsalicylaldehyd (DRP. 114 194; C. 1900. II. 928) in Eg. gelöst u. mit 15,5 ccm einer Lsg. von Brom in Eg. (5 ccm = 1 ccm Br) erwärmt. Kristalle aus Bzl. F. 112—113° (AUWERS, HUBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 128; C. 1902. I. 464). — *Methylaminderivat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NBr}_2 = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})(\text{OH})(\text{CHO})\cdot\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$. Aus der Bzl.-Lsg. des Pseudophenols (2 Mol.) mit 3 Mol. Methylamin; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. F. 136—141°. Beständig auf dem Wasserbad, gegen h. NaOH u. k. Eg. Beim Erhitzen mit Eg. entsteht das bekannte *Monoacetat*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{Br})(\text{OH})\cdot(\text{CHO})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$. F. 102°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CHO})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$. Sternförmig gruppierte Nadeln. F. 74—75°; sll. in den organischen Lösungsmitteln außer Lg. u. PAe. — *Diäthylaminderivat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{OH})(\text{CHO})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus dem Pseudophenol in k. Bzl. mit 2 Mol. Diäthylamin. Farblose Tafeln und Prismen aus Methylalkohol. F. 146—147° (vorher Erweichen und Rotfärbung); wl. in Lg., zwl. in Eg., zll. in Bzl. Verhält sich wie das Methylaminderivat, nur entsteht mit k. Eg. das *Diphenylmethanderivat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{OH})(\text{CHO})]_2\text{CH}_2$. Kristalle aus Bzl. F. 187°. — *Diamylaminderivat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{OH})\cdot(\text{CHO})\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Farblose Blättchen aus Lg. F. 72—74°; ll. in Chlf. und Bzl.; wl. in A. u. Lg. Zers. sich auf dem Wasserbad langsam. Verhält sich wie das Methylaminderivat, doch entsteht auch mit Essigsäureanhydrid das *Monoacetat* (F. 102°). — *Methylanilinderivat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{OH})(\text{CHO})\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Kristallisiert aus Lg. + Bzl. F. 116—117°. Wird von sd. Alkali nicht verändert. [Anm. Gelegentlich wurde die bromfreie *Pyridinverb.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr} = \text{II}$, dargestellt. Weisses, krist. Pulver. F. 188—190°; unl. in Bzl.; ll. in Eg. und W. Liefert mit h. Alkali den Alkohol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{CHO})\text{CH}_2\text{OH}$.]

2. Derivate des *m,m*-Bromnitro-*p*-oxybenzylbromids (III). Das Ausgangsmaterial,



$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}_2$, wurde aus *m*-Nitro-*p*-oxybenzylalkohol mit der äquimolekularen Menge Brom in Eg. beim Erwärmen erhalten. Farblose Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus Eg.

Verlieren bei 50° den Eg. unter Gelbfärbung und haben dann den F. 89—90°; ll. in k. Bzl., Chlf., h. Eg. u. Lg. Beim Lösen in A. tritt HBr-Abspaltung ein. Zur Identifizierung wurden folgende beiden Acetate des *m,m*-Bromnitro-*p*-oxybenzylalkohols dargestellt. *Monoacetat*, $C_9H_9O_6NBr = C_6H_5(Br)(OH)(NO_2)CH_2OC_2H_5O$. Aus dem Bromid beim Kochen mit Eg. und Natriumacetat. Gelbe Prismen und Tafeln aus Eg.; ll. in Bzl. und Chlf.; zll. in h. A. und Eg.; wl. in Lg. F. 112—113°. — *Diacetat*, $C_{11}H_{10}O_6NBr = C_6H_5(Br)(OC_2H_5O)(NO_2)CH_2OC_2H_5O$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Lg.; ll. in den meisten Lösungsmitteln. F. 58—59°. — *Methylaminderivat*, $C_{16}H_{19}O_6N_2Br_2 = [C_6H_5(Br)(OH)(NO_2)CH_2-]_2NCH_3$; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Orangerotes Pulver. F. 184—185°. Beständig auf dem Wasserbad, gegen sd. Alkali und k. Eg. Von sd. Eg. sehr wenig zers. Essigsäureanhydrid liefert wahrscheinlich ohne Zers. die zugehörige Acetylverb. — *Diäthylaminderivat*, $C_{11}H_{18}O_6N_2Br = C_6H_5(Br)(OH)(NO_2)CH_2N(C_2H_5)_2$. Orangegelbe Prismen oder Blättchen aus A. F. 164—165; ll. in Aceton; zll. in Bzl. und A.; wl. in Chlf. und Lg. Liefert beim Kochen mit Eg. das oben beschriebene Monoacetat. Wird von sd. Essigsäureanhydrid zers. Beständig gegen sd. Alkali und k. Eg. — *Diamylaminderivat*, $C_{17}H_{27}O_6N_2Br = C_6H_5(Br)(OH)(NO_2)CH_2N(C_4H_9)_2$. Orangegelbe Blättchen aus A. F. 129—129,5°; ll. in k. Bzl. und Eg.; zll. in Chlf.; zwl. in A. und Lg. Mit sd. Alkali oder k. Eg. tritt keine Zers. ein. Sd. Eg. liefert das Monoacetat vom F. 112—113°, sd. Essigsäureanhydrid das Diacetat vom F. 58—59°. (LIEBIGS Ann. 344. 257—70. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

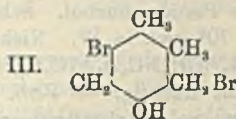
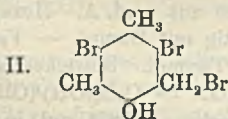
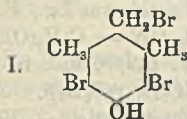
POSNER.

K. Auwers, VII. Über einige neue gebromte Pseudophenole. Über Gewinnung und Eigenschaften der Phenolalkohole, aus denen die drei Bromide hergestellt worden sind, wird später berichtet werden. 1. *Symmetrisches Dibrom-*p*-oxyhemellithylbromid* (*o,o*-Dimethyl-*m,m*-dibrom-*p*-oxybenzylbromid), $C_9H_9OBr_2$ (I.). Je 2 g des entsprechenden Phenolalkohols werden in 10 ccm Chlf. suspendiert und unter Eiskühlung mit 14,2 ccm einer Lsg. von Brom in Chlf. (10 ccm = 3 g Br) versetzt. Blättchen aus Eg. oder Nadeln aus Bzl. F. 140—142°; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Lg. und PAe.; unl. in wss. Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{11}O_2Br_2 = C_6(Br)_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2Br$. Entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Blättchen aus A. oder Eg. F. 151—158°. Liefert beim Kochen mit Anilin in Bzl.-Lsg. das *Anilinderivat*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2 = C_6(Br)_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2 \cdot NHC_6H_5$. Tafeln aus A. F. 145—146°. Da der Körper in wss. Alkali unl. ist, mit alkoh. KOH aber leicht verseift wird, muß er ein O-Acetat sein, woraus seine und des Ausgangsmaterials Konstitution hervorgeht (s. das Original). Bei der Verseifung oder direkt aus dem Pseudophenol mit Anilin entsteht *s*-Dibrom-*p*-oxyhemellithylanilin, $C_{15}H_{15}ONBr_2$. Nadelchen aus verd. A. oder Lg. F. 146,5°; ll. in Bzl.; zll. in A.; zwl. in Lg. — *Monoacetat des o,o*-Dimethyl-*m,m*-dibrom-*p*-oxybenzylalkohols, $C_9H_{12}O_3Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OC_2H_5O$, entsteht bei kurzem Kochen des Bromids mit Natriumacetat und Eg. Prismen aus Lg. F. 122—123°; sll. in Bzl.; ll. in A. u. Eg.; unl. in Alkali. Liefert mit Alkoholen oder wss. Aceton unter Abspaltung von Essigsäure die Äther des genannten Alkohols oder diesen selbst. So entsteht beim Kochen mit Methylalkohol der *Methyläther des o,o*-Dimethyl-*m,m*-dibrom-*p*-oxybenzylalkohols, $C_{10}H_{13}O_3Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OCH_3$. Nadeln aus verd. Methylalkohol oder Lg. F. 103°; sll. in Bzl. und Eg.; ll. in A.; zll. in Lg. Beim Kochen mit wss. Aceton entsteht, ebenso wie aus dem Bromid *o,o*-Dimethyl-*m,m*-dibrom-*p*-oxybenzylalkohol, $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OH$. Verfilzte Nadeln aus Bzl. F. 179° nach vorherigem Erweichen; sll. in A.; ll. in Eg.; zwl. in Chlf. und Lg. Das *Diacetat*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$, entsteht aus diesem Alkohol beim Kochen mit Essigsäure-

anhydrid. Sternförmig verwachsene Nadelchen aus Lg. F. 122—124,5°; sl. in Chlf. und A.; ll. in Eg. Bzl.; zwl. in Lg.

2. *Dibrom-o-oxymesitylbromid*, $C_9H_9OBr_3$ (II.), entsteht aus o-Oxymesitylalkohol beim Eintragen in überschüssiges Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, unter Eiskühlung. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 149—150°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Lg.; unl. in Alkalien. Liefert ebenso wie die anderen Pseudophenole die Acetate des zugehörigen Phenolalkohols. — *Monoacetat*, $C_{11}H_{13}O_3Br_2 = C_6(OH)(CH_3)_2(Br)_2CH_2OC_2H_5O$. Farbloses Kristallpulver aus verd. Methyialkohol. F. 96—97°; wl. in Lg. und PAe.; zwl. in A. Verhält sich wie ein Pseudophenol. — *Diacetat*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$. Nadelchen oder Prismen aus PAe. F. 98 bis 99°; ll. in den meisten Lösungsmitteln.

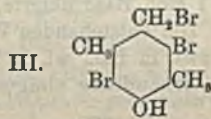
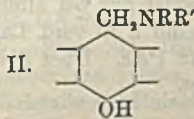
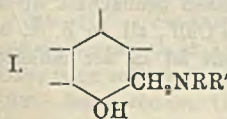
3. *o-Oxyisodurylbromid*, $C_{10}H_{11}OBr_2$ (III.), ist schwierig darstellbar; am besten



wenn man zu einer Lsg. des betreffenden Phenolalkohols in Chlf. ca. 10 ccm einer Lsg. von Brom in Chlf. (10 ccm = 1 ccm Br) zutropfen läßt. Prismen aus Bzl. + Lg. F. 134—135° nach vorherigem Erweichen; sl. in Ä. und Chlf.; ll. in Eg.; zll. in Bzl.; zwl. in Lg.; unl. in Alkali; wird aber schon durch A. in ein alkalilösliches Prod. verwandelt, verhält sich also wie ein Pseudophenol. (LIEBIGS Ann. 344. 271—80. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. Auwers u. A. Dombrowski, VIII. *Über einige Oxybenzylpiperidine und Dibrom-p-oxypseudocumylaniline*. Vorliegende Arbeit gibt nur eine kurze Übersicht über diese für vergleichende Spaltungsvers. hergestellten Basen. Ihr Verhalten gegen spaltende Mittel soll erst später behandelt werden. Oxybenzylpiperidine und verwandte Basen werden durch gleichzeitige Einw. von Formaldehyd und sekundären Aminen auf Phenole erhalten, die p- u. o-ständige Wasserstoffatome besitzen. Dieselben sind von HILDEBRANDT (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 278; C. 1900. II. 202; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4456; C. 1905. I. 235; Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 249; C. 1905. I. 1108) eingehender untersucht und ihrer Konstitution nach richtig erkannt worden. Sie entsprechen den allgemeinen Formeln I. oder II. und



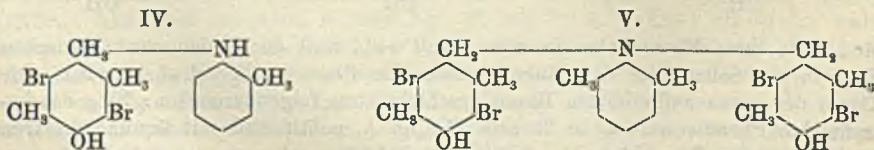
sind trotz ihrer Phenolnatur in wss. Alkali swl., weil durch den stark basischen Rest in der Seitenkette der Säurecharakter der Phenols abgeschwächt wird. Die Darst. der unten aufgeführten Basen geschieht stets folgendermaßen: 10 g des betreffenden Phenols werden in 50 ccm 75%ig. A. gelöst und mit äquimolekularen Mengen 38%ig. Formaldehyd und Piperidin bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Prodd. sind meist ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in SS. und wl. in Alkalien. Sie werden von Eg. meist schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali in der Hitze gespalten und verhalten sich hierbei anscheinend ebenso wie die entsprechenden halogenhaltigen Verbindungen.

Verb. $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5(CH_2NC_6H_{10})^2(CH_3)^2(OH)^1$. Aus m-Kresol. Nadeln oder Prismen aus Lg., F. 57°, zll. in W. und flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Verbindung* $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5(CH_3)^2(CH_2NC_6H_{10})^2(OH)^1$. Aus p-Kresol. Blättchen aus Lg.,

F. 46°, zll. in W., flüchtig mit Dampf. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_3^{3,4} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus as-o-Xylenol. Prismen oder Plättchen aus verd. A., l. in W., leicht flüchtig mit Dampf, F. 83—84°. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_2^{2,3} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus vic-o-Xylenol. Öl. Mit Dampf leicht flüchtig. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{21}ONHCl$. Kristalle. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_3^{3,4} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus as-m-Xylenol. Öl. Leicht flüchtig mit Dampf. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{21}ONHCl$. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_3^{3,4} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus vic-m-Xylenol. Nadeln aus A., F. 117,5—118,5°, l. in W. Flüchtig mit Dampf. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_2^{3,5} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus sym-m-Xylenol. Nadeln aus verd. A., F. 98,5°, wl. in W. Wenig flüchtig mit Dampf. — Verb. $C_{14}H_{21}ON = C_6H_2(OH)(CH_3)_2^{3,5} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus p-Xylenol. Nadelchen aus verd. A., F. 131,5—132°, swl. in W. Nicht flüchtig mit Dampf. — Verb. $C_{15}H_{23}ON = C_6H(OH)(CH_3)_3^{2,4,5} \cdot (CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus Pseudocumenol. Schüppchen aus verd. A. Hexagonale Platten aus Lg., F. 69 bis 70°, swl. in W. Nicht flüchtig mit Dampf. — Verb. $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5(OH) \cdot (CH_3)^3 \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4 \cdot (C_3H_7)^2$. Aus Thymol. Blättchen aus A., F. 149,5°, unl. in W. Nicht flüchtig. — Verb. $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5(OH)(CH_3)^6 \cdot (CH_2NC_5H_{10})(C_3H_7)^3$. Aus Carvacrol. Kristallpulver aus Aceton, F. 183°, unl. in W. Nicht flüchtig. — Verb. $C_{18}H_{31}O_2N = C_6H_5(OH)(CH_2NC_5H_{10})^4(OCH_3)^6$. Aus Guajakol. Nadeln aus verd. A., F. 99,5—100,5°. — Verb. $C_{18}H_{31}O_2N_2 = C_6H_5(OH)(CH_2NC_5H_{10})^4(NO_2)^6$. Aus o-Nitrophenol. Rote Nadelchen aus Lg., F. 140—141,5°, zwl. in W. — Verb. $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_6(OH)(CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus α -Naphtol. Weisse Nadeln aus Aceton, F. 133—134°, unl. in W. Nicht flüchtig. — Verb. $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_6(OH)^2 \cdot (CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus β -Naphtol. Schillernde Blättchen aus A., F. 92—93°, zwl. in W. Nicht flüchtig.

Analoge Kondensationsverss. mit anderen sekundären Basen verliefen meist wenig befriedigend. Leicht entstand nur die Verb. $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_6(OH)^2 \cdot [CH_2N(CH_3)]^4$ aus β -Naphtol und Dimethylamin. Blättchen. F. 74—75°.

Die folgenden Kondensationsprodd. wurden im allgemeinen so dargestellt, daß zu einer Lsg. von 1 Mol. *Dibrom-p-oxypseudocumylbromid* (III.) in trockenem Ä. eine ebensolche Lsg. von 2 Mol. Base zusetzt und das Filtrat von dem abgetrennten Bromhydrat der Base verdunstet wurde. Das ausgeschiedene Bromhydrat, das zuweilen das Prod. enthält, wird mit h. W. behandelt. Von den untersuchten Basen, die im allgemeinen fast ausschliesslich ein Kondensationsprod. aus ja einem Mol. Pseudophenol u. Base lieferten, nahm das vic-m-Xylidin eine Sonderstellung ein, indem es in reichlicher Menge ein Derivat aus 2 Mol. Pseudophenol mit 1 Mol. Base lieferte, was sonst nur bei aliphatischen Basen beobachtet worden ist. Die entstehenden Verbb. sind l. in verd. Laugen, ll. in Chlf., zll. in h. Ä. und A., zwl. in Bzl., wl. in Lg. und PAe. Über die Spaltbarkeit ist in der einleitenden Abhandlung einiges gesagt.



Verb. $C_{16}H_{17}ONBr_2$ (IV.). Aus o-Toluidin. Weisses, kristallin. Pulver aus A., F. 154—154,5°. — Verb. $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Aus m-Toluidin. Weisses, kristallin. Pulver aus Lg., F. 123,5—125°. — Verb. $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Aus p-Toluidin. Prismen aus A., F. 96—98°. — Verb. $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus as-o-Xylidin. Gelbliches Pulver aus A., F. 120°. — Verb. $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus vic-o-Xylidin. Rötliches Kristallpulver aus A., F. 153°. — Verb. $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus as-m-Xylidin. Feine Nadelchen aus A., F. 144,5—145,5°. — Verb. $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus vic-m-Xylidin. Kristallpulver aus

Bzl., F. 144,5—146°. Daneben war die in Bzl. wl. *Verb.* $C_{30}H_{37}O_2NBr_4$ (V.) entstanden. Kristalle aus viel Bzl., F. 207—208°, wl. in allen Lösungsmitteln. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$ (Konst. analog IV.). Aus sym-m-Xylidin. Nadelchen aus A., F. 153,5 bis 155°. Daneben entsteht anscheinend eine kleine Menge des Biderivats (Konst. analog V.). F. 213—214°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus p-Xylidin. Nadelchen aus Lg., F. 155,5—157° beim Eintauchen in das 155° heisse Bad. Erstarrt dann wieder zu einer höher schm. M. — *Verb.* $C_{18}H_{21}ONBr_2$. Aus Pseudocumidin. Nadelchen oder Prismen aus A., F. 140—141,5°. (LIEBIGS Ann. 344. 280—97. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Efsio Mameli, *Über die Stellung der NO₂- und NH₂-Gruppen in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonals und der Piperonylsäure.* (Gaz. chim. ital. 36. 158—78. — C. 1906. I. 189. 190.)
ROTH-Breslau.

E. Layraud, *Über einige neue Ketone, erhalten mittels normaler Valeriansäure.*
n-Valerylbenzol, $C_{11}H_{14}O = C_4H_9 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 60 g n-Valerylchlorid u. 250 g Bzl. in Ggw. von 66 g $AlCl_3$, farblose Fl. von frischem Geruch, Kp. 248,5° (korr.), Kp₂₅. 144,5°, $n_D^{19} = 1,5152$, Mol.-Refr. = 49,92, ber. 49,63; Ausbeute 75%. *Oxim*, $C_{11}H_{18}ON$, dargestellt nach dem Verf. von CRISMER, farblose Nadeln aus sd. verd. A., F. 52 bis 52,5°, l. in A. u. Bzl., weniger leicht in PAe., lagert sich unter dem Einfluss von PCl_5 in ein Gemisch von Benzoylbutylamin u. Valeriansäureanilid um, in dem letzteres vorherrscht. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$, Nadeln aus Alkohol, F. 166°. — *n-Valeryltoluol-1,4*, $C_{13}H_{18}O = C_4H_9 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus 60 g Valerylchlorid, 250 g Toluol u. 70 g $AlCl_3$, klinorhombische Prismen, F. 21°, Kp₇₆₀. 266°, Kp₄₀. 166°, l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; Ausbeute 75%. *Oxim*, $C_{13}H_{22}ON$, Fl., Kp₂₅. 180°, Kp₁₅. 168°, lagert sich unter dem Einfluss von PCl_5 ebenfalls nach beiden theoretisch möglichen Richtungen um. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{21}ON_3$, farblose Nadeln aus A., F. 206°. — *n-Valeryl-p-xylol*, $C_{13}H_{18}O = C_6H_3(CH_3)_2 \cdot (CO \cdot C_4H_9)$, aus Valerylchlorid und der theoretischen Menge p-Xylol, gel. in CS_2 , in Ggw. von $AlCl_3$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp₇₆₀. 266,5°, Kp₂₄. 152°, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln; Ausbeute 68%. *Oxim*, $C_{13}H_{22}ON$, Kp₁₉. 175—176°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle, F. 139°, weniger ll. in A., als seine niederen Homologen. — *n-Valeryl-m-xylol (1,3-Dimethyl-4-valerylbenzol)*, $C_{13}H_{18}O$, farblose, etwas ölige Fl., Kp₁₆. 149°, erstarrt in Chlormethyl nicht; Ausbeute 70%. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 1,3-Dimethylbenzoesäure-4. *Oxim*, $C_{13}H_{20}ON$, gelbe, zühe Fl., Kp₂₁. 184—187°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle aus A., F. 188°. — *1-Äthyl-4-n-valerylbenzol*, $C_{13}H_{18}O$, farblose Fl., Kp₂₇. 163—164°, Kp₃₅. 173—174°, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 p-Äthylbenzoesäure. *Oxim*, $C_{13}H_{20}ON$, zühe Fl., Kp₂₁. 193 bis 194°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle aus Holzgeist, F. 190,5°. — *p-n-Valerylanisol*, $C_{12}H_{16}O_2$, Prismen, F. 27—28°, Kp₄₀. 196,5°, ll. in A., Ä. und PAe., liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 Buttersäure und etwas Anissäure. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, Kristalle aus A., F. 164°, swl. in Bzl., Ä. u. PAe. — *p-n-Valerylphenetol*, $C_{13}H_{18}O_2$, farblose, nahezu geruchlose Nadeln aus A., F. 31°, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 p-Äthoxybenzoesäure. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{24}O_2N_3$, Nadeln, F. 192°, wl. in A. u. PAe., leichter in Ä. u. Chlf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 223—35. 20/3. Paris. École de pharm. Lab. von BÉHAL.)
DÜSTERBEHN.

Alexander Mc Kenzie, *Studien über asymmetrische Synthese. IV. Die Anwendung der Grignardschen Reaktion zur asymmetrischen Synthese.* Vf. hat die Einw. von Magnesiumalkylhalogenverbb. auf Benzoylameisensäure-1-menthylester untersucht u. in jedem Fall eine asymmetrische Synthese einer substituierten l-Glykolsäure verwirklicht. Tritt an Stelle der l-Menthylgruppe die l-Bornylgruppe, so

zeigt sich, daß die Linksdrehung des entstehenden Gemisches von substituierten Glykolsäuren geringer ist. Z. B. zeigt das Gemisch von *d*- u. *l*-*Atrolaktinsäure* aus *l*-Menthylbenzoylformiat u. Magnesiummethyljodid $[\alpha]_D = -9,5^\circ$, das aus *l*-Bornylbenzoylformiat $[\alpha]_D = -1,9^\circ$. Ein Gemisch von *d*- und *l*-*Phenylisobutylglykolsäure* mit überschüssiger *d*-Säure entsteht aus *l*-Bornylbenzoylformiat und Magnesiumisobutyljodid, während das Gemisch bei Anwendung von *l*-Menthylbenzoylformiat linksdrehend wird. Ebenso entsteht ein rechtsdrehendes Säuregemisch aus *l*-Bornylbenzoylformiat und Magnesium- α -naphthylbromid. Die asymmetrische Synthese der *d*-*Atrolaktinsäure* wurde durch Einw. von Magnesiumphenylbromid auf Brenztraubensäure-*l*-menthylester erreicht. Bei Anwendung von Acetessigsäure-, Äthylacetessigsäure- und Diäthylacetessigsäure-*l*-menthylester trat bei der GRIGNARDSchen Synthese keine asymmetrische Synthese ein. Die erste dieser Verbb. reagiert nach der Enolformel. Eine geringe asymmetrische Synthese zeigte sich dagegen bei Lävulinsäure-*d*-menthylester.

Bei der schon früher mitgeteilten Synthese der *l*-*Phenylmethylglykolsäure* (*Atrolaktinsäure*) (J. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304) hat sich gezeigt, daß man das resultierende Estergemisch mit überschüssigem Alkali verseifen kann, ohne daß Racemisierung eintritt. Die optisch-aktive *Phenyl- α -naphthylglykolsäure* wurde als Ba-Salz, $C_{38}H_{36}O_6Ba$, isoliert. Glasige Prismen aus A. + W. — *Benzoylameisensäure-l-bornylester*, $C_{15}H_{22}O_3$, wurde aus Benzoylameisensäure und *l*-Borneol durch Erhitzen auf dem Wasserbad u. gleichzeitiges Einleiten von HCl dargestellt. Farblose Prismen mit pyramidalen Enden aus A., F. 42–43°, $[\alpha]_D^{20} = -26,6^\circ$ ($c = 10,819$ in A.), ll. in h. A. und k. Chlf., Bzl. und PAc. — Die *i*-*Phenyl- α -naphthylglykolsäure*, $C_{18}H_{14}O_3$, die aus *l*-Bornylbenzoylformiat mit Magnesium- α -naphthylbromid und Verseifen des Prod. mit KOH erhalten wurde, kristallisiert in Prismen aus Bzl., Chlf. oder verd. A. F. 143–144°. — *Äthylacetessigsäure-l-menthylester*, $C_{16}H_{20}O_3$. Aus dem Äthylester und *l*-Menthol bei 150°. Farbloses Öl. $K_{p_{10}}$ 159 bis 161°, D_{20}^4 0,9653, $[\alpha]_D^{20} = -63,0^\circ$, $[\alpha]_D^{20,3}$ in A. = $-67,9^\circ$ ($c = 4,442$). — *Diäthylacetessigsäure-l-menthylester*, $C_{18}H_{22}O_3$, konnte nicht analog gewonnen werden. Er entsteht aber durch Äthylierung des vorstehenden Esters. Farbloses Öl. $K_{p_{13}}$ 180–182,5°, D_{20}^4 0,9605, $[\alpha]_D^{20} = -54,8^\circ$. — *Lävulinsäure-l-menthylester*, $C_{15}H_{20}O_3$, entsteht aus 50 g S. und 160 g *l*-Menthol bei 100° beim Einleiten von HCl. Farbloses Öl. $K_{p_{13}}$ 169°, $D_{19,3}^4$ 0,9773, $[\alpha]_D^{19,5} = -60,6^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 61–62. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 365–83. März. Birmingham. Univ.)

POSNER.

Francis William Kay und William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese der Terpene. VIII. Teil. Synthese der optisch-aktiven Modifikationen des Δ^3 -*p*-Menthenols(8) und des $\Delta^{3:8(9)}$ -*p*-Menthadiens*. Die bisher synthetisch erhaltenen Terpene und ihre Derivate waren stets inaktiv, während jetzt einige optisch-aktive Glieder dieser Gruppe synthetisiert worden sind. Die genannten Verbb. wurden aus optisch-aktiver Δ^1 -*Tetrahydro-p-toluylsäure* mit Magnesiummethyljodid gewonnen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 72–73. 9/3. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später!)

POSNER.

Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie. IV. Teil. Stereoisomere Halogenderivate des Kampfers*. Vf. mißt die Löslichkeit von α -Chlor und α -Bromkampfer, α, β - und α, π -Dibromkampfer und α, β - und α, π -Chlorbromkampfer in A., und zwar sowohl für sich allein, als auch bei Ggw. einer kleinen Menge Natriumäthylat. In allen Fällen bewirkte die Zugabe des Alkalis ein Anwachsen der Löslichkeit im Verhältnis von ungefähr 0,9 zu 1. Kein derartiges Anwachsen wurde beobachtet beim β -Bromkampfer u. solchen Verbb., in denen sowohl α -, als auch α^1 -Wasserstoffatom substituiert sind. Das Anwachsen der Löslichkeit wird

erklärt aus der B. einer kleinen Menge (7—12%) der stereoisomeren α^1 -Verb. in der Lsg. (Vgl. KIPPING, Proceedings Chem. Soc. 21. 124 und 125; C. 1905. I. 1468. 1469.) (Proceedings Chem. Soc. 22. 70. 9/3. Ausführl. Ref. nach. J. Chem. Soc. London später!)
POSNER.

Harold Hartley und Noel Garrod Thomas, *Die Löslichkeit des Triphenylmethans in organischen Flüssigkeiten, die mit ihm kristallinische Verbindungen liefern.* Es wurden Verss. angestellt über die Kristallisation von *Triphenylmethan* aus einer großen Anzahl organischer Fl., um festzustellen, in welchen Fällen kristallinische Verb. mit dem Lösungsmittel gebildet werden. Aus Bzl., Thiophen, Pyrrol und Anilin kristallisieren unter bestimmten Bedingungen Verb. mit einem Mol. des Lösungsmittels. Diese gehören alle zum rhombischen System und bilden eine isomorphe Reihe. Die Löslichkeit des Triphenylmethans in diesen vier Fl. und in Pyridin wurde nach einer Modifikation der KURILOFFSchen Methode bestimmt. Außerdem wurden Verss. über die freiwillige Kristallisation übersättigter Lsgg. in diesen Lösungsmitteln gemacht. Beim Schütteln trat während des Abkühlens bei bestimmten Temperaturen Kristallisation ein. Die Resultate bestätigen die Existenz einer metastabilen Region, in der übersättigte Lsgg. nicht freiwillig kristallisieren können. Die Grenze dieser Region, wo die Lsgg. in den labilen Zustand übergehen und kristallisieren, kann durch eine Kurve dargestellt werden, für die MIERS und ISAAC den Namen „Überlöslichkeitskurve“ vorgeschlagen haben. Diese läuft der Löslichkeitskurve annähernd parallel in einem Abstand, der von dem Lösungsmittel und vom Gelösten abhängt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 59—60. 23/2. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später!)
POSNER.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Onocerin (Onocol). I. Mitteilung.* (Vergl. THOMS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2985; C. 97. I. 293.) Vf. sucht die Konstitution des Onocerins durch Oxydation zu ermitteln. Als Ausgangsmaterial dient ein „in A. wl. Nebenprod. bei der Ononindarst.“ (MERCK), das durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 u. KOH auf reines *Onocerin* verarbeitet wird. Kristalle (aus Eg.), F. 232°; sublimierbar; das sublimierte Prod. riecht nach Kampfer. — In kaltem Eg. suspendiert, gibt Onocerin mit wenig CrO_3 Onoketon, mit mehr CrO_3 *Onocerinsäure*, $C_{20}H_{30}O_4$; amorph, weiß, unl. in W., schm. auf h. W. zu einer harzigen Masse; F. 70—80°, bezw. 108—120°; ll. in k. A., Ä., Bzl., Eg.; l. in k. Sodalsg.; wird beim Zerreiben stark elektrisch. Die S. ist noch weiter oxydierbar, da Onocerin mit mehr CrO_3 ein Prod. von etwas geringerem C-Gehalt gibt. $AgC_{20}H_{30}O_4$ (?), weißer, gallertartiger Nd. Das Ba-Salz zers. sich mit W. und konnte nicht zur konstanten Zus. gebracht werden; sein Ba-Gehalt deutet darauf hin, daß die S. zweibasisch ist. — Mit CrO_3 in heißem Eg. gibt Onocerin *Pseudoonocerinsäure*, $C_{20}H_{30}O_4$, die in Aussehen und Löslichkeit der Onocerinsäure entspricht. Die S. erweicht bei 80° ohne deutlichen F.; sie ist in k. Sodalsg. nur zu einer trüben, opalisierenden, beim Schütteln stark schäumenden Fl. l., die beim Erwärmen klar gelb und beim Abkühlen wieder trüb wird; gegen Alkalien verhält sie sich ähnlich. Auch bei der Oxydation des Onocerins in der Hitze sinkt bei Zusatz größerer Mengen CrO_3 der C-Gehalt allmählich.

Mit rauchender HNO_3 liefert Onocerin wahrscheinlich *Dinitroonocerinsäure*, $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_4$; amorphe, gelbe Masse, zers. sich über 100° allmählich; sintert bei 165°, zers. sich stürmisch bei 184°; swl. in h. W. mit gelber Farbe; ll. in k. A. und Eg., wl. in h. Bzl. — Mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht wahrscheinlich ein Gemisch von Dinitro- und *Trinitroonocerinsäure*, $C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$, mit w., konz. HNO_3 anscheinend fast nur Trinitroverb.; gelbes, der Dinitroverb. ähnliches Pulver, zers. sich bei 210—220° unter starker Gasentw. Neben den Nitroverb. entsteht immer

etwas Essig- u. Buttersäure. Sd., verd. HNO_3 wirkt nur wenig auf Onocerin ein. — Größere Mengen Essig- und Buttersäure erhält man aus letzterem mit CrO_3 in konz. H_2SO_4 . KMnO_4 wirkt in neutraler oder alkal. Lsg. auch in der Hitze nur wenig auf Onocerin ein; in saurer Lsg. oxydiert es vollständig zu CO_2 u. H_2O .

Die von THOMS (l. c.) angeführte S. konnte Vf. nicht erhalten; da die Oxydationen, die diesbezügliche Unterss. gestalten, die B. von Essig- und Buttersäure ergaben, hält er auch bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. die Rk.:



für wahrscheinlich u. stellt Verss. zur Ermittlung der Konstitution der S. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ in Aussicht. (Monatshefte f. Chemie 27. 181–98. 16/3. [11/1.*] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.)

BLOCH.

Sigmund Fränkel, *Abbau des Histidins*. Ist Histidin ein Imidazolderivat (vgl. PAULY, Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 508; C. 1904. II. 1289), so wäre, analog dem Verhalten anderer bekannter Imidazolderivate, bei der Rk. mit Benzoylchlorid und Lauge unter Abspaltung von Ameisensäure eine Ringsprengung und B. eines Tribenzoylderivates zu erwarten (vgl. BAMBERGER u. BERLÉ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 278). Vfs. Verss. zeigen aber, daß bei der Rk. nach SCHOTTEN-BAUMANN sich keine Verb. abscheidet, aber in der Reaktionsfl. Monobenzoylhistidin enthalten ist, trotz Verwendung eines großen Benzoylchloridüberschusses eine Ringsprengung also nicht stattfindet. Gegen die Imidazolnatur des Histidins spricht noch, daß Ag-Verbb. der Pyrimidine in NH_3 l. sind; die Imidazole geben flockige Ndd. mit Ag, die selbst in NH_3 -Überschuß swl. sind, während Histidinsilber in NH_3 l. ist. — Barytspaltung wie pyrogene Spaltung des Histidins führte zu einer Verb. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, mit einem Imidwasserstoff und von Säurecharakter. Bei der Oxydation mit rauch. HNO_3 erhielt Vf. eine Substanz, die vielleicht das HNO_3 -Salz derselben Verb. ist. — Der süße Geschmack spricht dafür, daß Histidin eine α -Aminosäure ist. — Verss., Histidin mit Zinn u. HCl zu reduzieren, führten stets wieder zum Histidindichlorid. Histidin ist selbst bei gelinder Kalischmelze beständig. — Oxydation mit H_2SO_4 u. Bichromat ergab Essig- und Blausäure.

Experimenteller Teil. *Jochemsche Rk. mit Histidin. Chlorhistincarbonensäure*. 5 g Histidin HCl wurden in 50 g rauch. HCl , verteilt, dazu unter Eiskühlung 5 g Na_2NO_2 in konz. wss. Lsg. zugefügt; die fast farblose Fl. wird filtriert, zur Trockne verdampft, mit 95% A. aufgenommen, eingengt. Der restierende Sirup ist l. in A. und W., unl. in Ä., ll. in Eg. — Der in Eg. gelöste Sirup wird mit Zinkstaub reduziert, mit H_2S behandelt, mit Ag-Acetat versetzt, mit H_2S behandelt, filtriert u. zur Kristallisation eingengt, die Kristalle aus W. umkristallisiert. Centimetergroße, wasserklare Tafeln, F. 80°. Zus. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$. — *Histincarbonensäure*. Chlorhistincarbonensäure wird anhaltend unter Durchleiten von CO_2 mit Zinkstaub gekocht, mit H_2S zerlegt. Im Vakuum kristallisiert die Histincarbonensäure aus. F. 195°. Die Schmelze erstarrt kristallinisch. Kreideweisse, kleine Kristalle. Löslich in W. mit stark saurer Rk. Kein Kristallwasser, Zus. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$. — *Racemisches Histidin*. Racemisierung bei Behandlung mit 20% HCl im Schiefrohr bei 160°. Rk.-Prod., racemisches Histidindichlorid, F. 220°. — *Benzoylierung des Histidins* nach SCHOTTEN-BAUMANN. Die mit HCl angesäuerte Lsg. wurde filtriert, mit Ä. extrahiert, das Filtrat mit NaOH neutralisiert, mit Sublimat u. Soda gefällt, die Fällung mit H_2S zerlegt. Aus dem eingengten Filtrat vom Schwefelquecksilber kristallisiert in großen, wasserhellen Kristallen, Monobenzoylhistidin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, aus. F. 230° unter Zers. Unl. in W. und organ. Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. Bei *Benzoylierung der Histincarbonensäure* wurde die unveränderte S. wiedergewonnen. — *Pyrogene Spaltung* erfolgt bei Erhitzen des Histidinchlorhydrats über dem F.

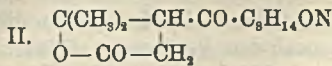
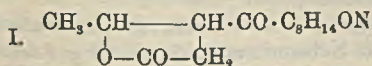
unter CO_2 -Entw. sehr ungleichmäßig. Bei der fraktionierten Kristallisation wurde eine in Tafeln kristallisierende Substanz (42,2% C, 4,97% H, 23,53% N). — Bei Einw. von rauchender HNO_3 entsteht eine gelbe, kristallisierte Substanz (27,81% C, 4,08% H, 23,67% N). — *Barytspaltung des Histidins*. Histidin wurde im Autoklaven bei 40 Atmosphären mit der 10-fachen Menge Ätzbaryt und wenig W. 3 Stdn. erhitzt, die erhaltene Fl. destilliert (das Destillat gibt mit PtCl_2 ein in W. ll. Platinat), der Rückstand mit CO_2 behandelt, ein Teil des Filtrates mit H_2SO_4 angesäuert, destilliert u. aus dem sauren Destillat *Ameisensäure* (als Ba-Salz) nachgewiesen. Der Hauptteil des Filtrates wurde von BaCl_2 befreit und fraktioniert kristallisiert, wobei die Verb. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Schmilzt im Kristallwasser, F. (nach Entfernung des Kristallwassers) 247° , färbt sich bei 115° , gibt die WEIDELsche Rk. nicht. Nach der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (wie oben) wurden große rhomboide, wasserhelle Kristalle erhalten, F. 225° , wl. in k., l. in sd. W., die Lsg. reagiert sauer. Zus.: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156—62. April. Wien. Lab. der SPIEGLERSchen Stiftung.)

RONA.

Hooper Albert Dickinson Jowett und Archie Cecil Osborn Hann, Darstellung und Eigenschaften einiger neuer Tropeine. Der Zweck der Unters. war, festzustellen, ob ein Unterschied in der physiologischen Wirkung vorhanden ist zwischen einem Tropein, welches eine Laktongruppe enthält, u. der entsprechenden Hydroxysäure, wie er zwischen Pilocarpin u. Pilocarpsäure beobachtet worden ist. Zu diesem Zweck werden verschiedene Tropeine dargestellt. Es wurde gefunden, daß *Terebyl-* u. *Phtalidcarboxyltropein*, welche atropinartig auf das Herz einwirken, diese Wrkg. verlieren, wenn man die molekulare Menge Alkali zur Lsg. zusetzt. Außerdem wurde die LADENBURGsche Regel geprüft, nach der ein Tropein, um mydriatisch wirken zu können, einen Benzolkern und ein fettes Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom enthalten muß, das die Carboxylgruppe trägt. Es wurde gefunden, daß dies nicht streng zutrifft, indem *Terebyltropein* deutlich mydriatische Wrkg. zeigt. Immerhin scheinen die von LADENBURG angegebenen Bedingungen besonders günstig für das Zustandekommen der mydriatischen Wrkg. zu sein.

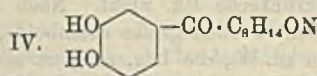
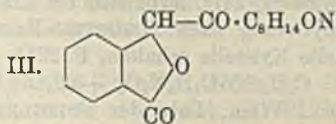
Glykollytropein, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}$, entsteht, wenn man Tropin mit Glykolsäure neutralisiert und die Lsg. mit verd. HCl (1 : 40) 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Reinigung wird das Hydrojodid aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Base kristallisiert aus Bzl. in Blättern vom F. $113-114^\circ$, ll. in A., zwl. in W., wl. in Ä. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$. Zerfießliche Kristalle, F. 171 bis 172° . — Jodhydrat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{H}_2\text{O}$. Kurze, spitze Kristalle aus Methylalkohol, F. $187-188^\circ$, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Nitrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HNO}_3$. Längliche Blättchen aus absol. A., F. $120-121^\circ$. — Chloraurat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Gelbe, spitze Kristalle aus W., F. $186-187^\circ$. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangefarbige Nadeln aus W., F. $225-226^\circ$ unter Zers.

Methylparakonyltropein (I). Durch eine mit Methylparakonsäure neutralisierte Tropeinlsg. wird HCl geleitet u. 2—3 Stdn. auf $120-125^\circ$ erhitzt. Zur Reinigung wird das Hydrojodid umkristallisiert. Die Base bildet ein farbloses Öl. — Brom-



hydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HBr}$. Blättrige Kristalle aus A., F. $196-197^\circ$, ll. in W., zwl. in A. — Jodhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HJ}$. Dreieckige Gruppen von Kristallen aus A., F. $177-178^\circ$, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Chloraurat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, H_2O . Gelbe Blättchen aus Salzsäure + A., F. $64-65^\circ$, zwl. in W. und A. —

Chloroplatinat, $(C_{11}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbes Pulver aus verd. HCl, F. 233—234°. — Pikrat. Gelbe, blättrige Kristalle aus A., F. 190—191°. — *Terebyltropein*, $C_{15}H_{23}O_4N$ (II). Wird analog dargestellt, jedoch bei 130—135°. Kristalle aus Aceton, F. 66—67°, sl. in W. und A. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HCl, 2H_2O$. Blättchen aus Aceton, F. 80—82°, sl. in W. und A., unl. in Ä. — Bromhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HBr$. Blättrige Kristalle aus A., F. 230—231°, ll. in W., zwl. in A. — Jodhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HJ$. Blättrige Kristalle aus A., F. 213—214°, zll. in W. — Chloraurat, $C_{15}H_{23}O_4N, HAuCl_4, H_2O$. Kristalle aus verd. HCl, F. 85—86°. — Chloroplatinat. Gelatinöser Nd. — Pikrat. Gelbe Blättchen aus verd. A., F. 198 bis 199°. — *Phthalidcarboxyltropein*, $C_{17}H_{19}O_4N$ (III). Wird analog dargestellt und



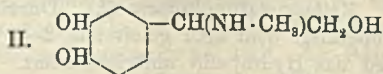
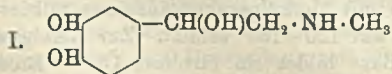
über das Bromhydrat gereinigt. Blättrige Kristalle aus Essigester, F. 79—80°, sl. in A., zll. in W. und Ä. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HCl$. Blättrige Kristalle aus verd. A., F. 242—244° unter Zers. — Bromhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HBr, H_2O$. Blättchen aus A., F. 128—129°, ll. in W. — Nitrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HNO_3, H_2O$. Platten aus W., F. (nach dem Trocknen) 169—171°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — Chloraurat, $C_{17}H_{19}O_4N, HAuCl_4$. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 184—185°. — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{19}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbes, amorphes Pulver, F. 234—235°. — *Protokatechyltropein*, $C_{15}H_{19}O_4N$ (IV). Wird analog dargestellt und die freie Base durch Umkristallisieren aus absol. A. umkristallisiert. Kurze, spitze Kristalle, F. 253—254° unter Zers., wl. in W. u. A. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_4N, HCl$. Platten oder Nadeln aus W., F. über 300°, zwl. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Nitrat. Sehr leicht oxydierbar. — Chloraurat. Amorpher Nd., der schnell Reduktion erleidet. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{19}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Blättrige Kristalle aus W., F. 228—229° unter Schäumen, wl. in W., swl. in A. — Pikrat. Gelbe Platten aus A., die sich bei 255° dunkel färben und bei 260—262° zers. (Proceedings Chem. Soc. 22. 61. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 357—65. März. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)

POSNER.

E. Léger, *Über das Hordenin, ein neues Alkaloid aus den sogenannten trocknen Malzkeimen der Gerste.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 235—39. 20/3. — C. 1906. I. 565.)

DÜSTERBEHN.

E. Friedmann, *Die Konstitution des Adrenalins.* Vf. suchte die Frage zu entscheiden, welche von beiden von PAULY für das *Adrenalin* aufgestellten Formeln (I. u. II.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2944; C. 1903. II. 895; Ber. Dtsch. chem.

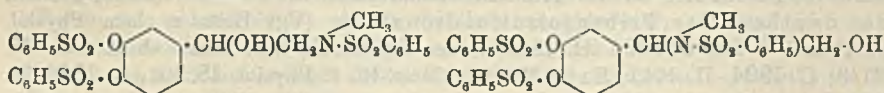


Ges. 37. 1388; C. 1904. I. 1527) die richtige ist. Die Darst. des Adrenalins geschah nach dem Verf. von v. FÜRTH. 10000 Nebennieren lieferten 65 g Adrenalin. *Tribenzolsulfoadrenalin* (vgl. v. FÜRTH, Monatshefte f. Chemie 24. 261; C. 1903. II. 301). 3 g Adrenalin werden mit 5 ccm Benzolsulfochlorid übergossen, 40 ccm 10% NaOH hinzugefügt, heftig geschüttelt u. gekühlt, u. weiterhin 2 ccm, zum Schluss noch 1 ccm Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Das Rk.-Prod. scheidet sich in fester Form ab. Die Lsg. wird mit 40 ccm W. verd. auf Eis gestellt, das gebildete Prod.

abfiltriert in Eg. gel. und die eiskalte Lsg. mit viel W. versetzt, wobei eine dichte, milchige Trübung auftritt. Das Rk.-Prod. wird abgesaugt, über H_2SO_4 getrocknet. Körniges, deutlich doppeltbrechendes Prod. Ausbeute 3,7—4,4 g. Zur Reinigung des dunkel gefärbten Rohprod. wird es in Eg. gel. und mit einer Lsg. von Bleiacetat in Eg. versetzt. Aus der bleifreien Lsg. fällt nach Versetzen mit W. ein schneeweißer, voluminöser, in der Kälte körnig werdender Nd. Zus. $C_{27}H_{25}NO_9S_3$, bei 49° sintert es, kein scharfer F. Sowohl in SS. wie in Alkalien unl. Konstitution III. oder IV. Ist optisch-aktiv. $\alpha = -15,12^\circ$ u. -17° (Lichtquelle Auer-

III.

IV.

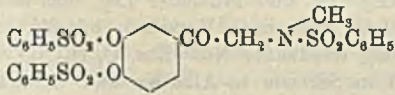


brenner; Lösungsmittel: Chlf., bezw. Pyridin). Bei Einw. von Eg. tritt eine Verminderung der Drehung ein. Es enthält eine freie aliphatische Hydroxylgruppe: 1,8 g Tribenzolsulfoadrenalin mit 1 g m-Nitrobenzoylchlorid vermengt werden auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt. Der in A. ungel. gebliebene Teil des Rk.-Prod. wird in Pyridin gel. mit W. u. Natriumacetat versetzt, das ausgeschiedene ölige Prod. wird in Eg. gel. und mit W. u. Natriumacetat gefällt. Weiße, körnige, doppeltbrechende Substanz; F. $80-86^\circ$, sintert bei 71° . Zus. 52,64% C., 3,74% H, 4,19% N.

Oxydation des Tribenzolsulfoadrenalins. (Bezüglich der Vorverss. cf. Original. 4 g Tribenzolsulfoadrenalin werden in 20 ccm Eg. gel. mit 1,5 g Chromsäure in 20 ccm Eg. 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, in 300 ccm W. gegossen, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit 10 ccm 5% NH_3 auf dem Wasserbade 5 Min. erwärmt, der milchige ammoniakalische Auszug vom öligen Rückstand abgegossen. Letzterer mit k. W. übergossen, erstarrt sofort, wird in Eg. gel. und mit W. gefällt. 6 g Rohprod. werden in 12 ccm Eg. gel.; nach 8 Tagen beginnt die Kristallisation von dem Tribenzolsulfoadrenalon. Ausbeute 1,3 g. Wird aus absol. A. umkristallisiert. Mehrere Millimeter lange, zu Drusen vereinigte doppeltbrechende Nadeln (rhombische Spiefse) mit zur Längsrichtung senkrechten, scharfen Querlinien. Zus. $C_{27}H_{23}NS_3O_9$. F. $106-107^\circ$. Unl. in SS. und Alkalien, ll. in Aceton, Chlf., Pyridin, swl. in der Kälte, ll. in der Wärme, in Bzl., Essigäther, mäfsig l. in h. A., ll. in h. Eg., unl. in Ä., PAe., W. — Lsg. der Kristalle in Eg. gibt mit W. versetzt dichte, milchige Trübung neben voluminösen, weissen Nd. von Tribenzolsulfoadrenalon, der beim Stehen körnig und doppeltbrechend wird. Das kristallinische Tribenzolsulfoadrenalon (wie das amorphe) ist optisch inaktiv. Reagiert nicht mit m-Nitrobenzoylchlorid. Der Nachweis der Carbonylgruppe gelang durch Darst. des prächtig kristallinischen p-Nitrophenylhydrazons. 0,6 g Tribenzolsulfoadrenalon (F. $106-107^\circ$) werden in 35 ccm h. A. gel. mit 0,15 g p-Nitrophenylhydrazin in 15 ccm A. in der Wärme versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der von einer öligen Substanz, die sich beim langsamen Erkalten ausscheidet, abgegossenen goldgelben Mutterlauge kristallisiert nach 2 Wochen bei ca. 20° das gesuchte Nitrophenylhydrazon aus (0,4 g). F. $174-175^\circ$. Zus. $C_{33}H_{29}N_4S_3O_{10}$. Bei weiterer Oxydation des Tribenzolsulfoadrenalons entsteht ein Gemisch von Tribenzolsulfoadrenalon u. einem Körper, der wahrscheinlich dimolekular ist u. vermutlich durch Zusammentritt zweier Tribenzolsulfoadrenalonmoleküle unter Austritt eines Methylaminrestes entstanden ist. 4,4 g Tribenzolsulfoadrenalin in 20 ccm Eg. gel. mit 2,5 g Chromsäure in 30 ccm Eg. versetzt, werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oxydationsprod. wird mit W. ausgefällt. Aus der Lsg. in wenig Eg. scheiden sich schön ausgebildete Nadeln (1,5 g) aus. Durch

Lösen in 40 cem A. und Versetzen mit W. gereinigt. F. 196—197°. In NH_3 l. Zus.: 52,19%, 52,3% C, 3,87%, 3,77% H, 1,16%, 1,33%, 1,01% N, 15,03% S. — Da es nicht gelungen ist, das Tribenzolsulfoadrenalon zu einer S. mit derselben C-Zahl zu oxydieren, so muß die Carboxylgruppe im Tribenzolsulfoadrenalon eine Ketongruppe sein, und da bei der B. derselben ein inaktives Keton entstand, das keine freie OH-Gruppe mehr enthält, so ist für das Tribenzolsulfoadrenalin die Formel III, für das Tribenzolsulfoadrenalon die Formel V. sicher gestellt.

V.



Das Tribenzolsulfoadrenalon wird in der 4-fachen Menge W. gel. mit 10% NH_3 versetzt. Die Base kristallisiert in farblosen Drusen aus. Zersetzungspunkt 235—236°. Zus. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. — 0,0005 g Chlorhydrat einem Kaninchen von 2,4 kg injiziert, steigerten den Blutdruck um 8 mm, 0,0054 g um 68 mm, 0,027 g um 94 mm. — *Tribenzolsulfoadrenalon*. 1,8 g Adrenalon werden mit 5 cem Benzolsulfochlorid übergossen und mit 40 cem 10% NaOH geschüttelt. Das während der Rk. ausgeschiedene Benzolsulfoadrenalon wird in Eg. gel., mit W. und Natriumacetat gefällt. Das Prod. ist körnig, doppeltbrechend (3,7 g). — 4,3 g Chlorhydrat mit 11 cem Benzolsulfochlorid u. 70 cem 10% NaOH geschüttelt, gaben 9,5 g Tribenzolsulfoadrenalon. Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NS}_2\text{O}_6$. Kein scharfer F., bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und des p-Nitrophenylhydrazons (Darst. durch Zusammenschmelzen von Tribenzolsulfoadrenalon und p-Nitrophenylhydrazin unter Zusatz eines Tropfens Eg.) besteht vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Abbauprod. Darst. von kristallisiertem Tribenzolsulfoadrenalon geschah analog derjenigen des Abbauproduktes. Löslichkeitsverhältnisse wie beim entsprechenden Abbauprod. Kristallisiert in zwei Formen: 1. dreiseitige, in Drusen vereinigte Plättchen, Winkel an der Basis 76°, im polarisierten Licht löschen sie das Licht aus bei Einstellung der auf ihrer Basis errichteten Senkrechten parallel zu einem der Schenkel des Fadenkreuzes, 2. lange, rhombische Spießse zu großen Drusen vereinigt, mit feinen Spaltbarkeitslinien. Im Polarisationsmikroskop Lichtauslöschung bei Einstellung ihrer Längsachse parallel zu einem Schenkel des Fadenkreuzes. (Identische Kristalle mit den durch Abbau gewonnenen.) Bei Kristallformen, F. 106—107°, Misch-F. mit dem durch Abbau gewonnenen Prod. 106—107°. Liefern dasselbe p-Nitrophenylhydrazon wie das Abbauprod., wie auch bei der Oxydation eine Substanz vom F. 196—197°. — Die Konstitution des Adrenalins entspricht demnach der Formel I. — Was die Muttersubstanz des Adrenalins im Tierkörper anlangt, so ist möglicherweise in einigen Eiweißkörpern ein Oxyphenylserin oder ein Oxyphenylmethylserin vorgebildet, die durch Oxydation leicht in eine dem Adrenalin naheliegende Substanz, der Adrenalinsäure, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3) \cdot \text{COOH}$, übergehen könnten, die durch fermentative CO_2 -Abspaltung Adrenalin liefern würde. Auch bezüglich des oxydativen Abbaues zu

o-Dioxybenzolderivaten erwachsen durch die mitgeteilten Befunde neue Fragestellungen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 95—120. April. [10/1.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
 RONA.

A. Kossel, *Über die einfachsten Eiweißkörper*. (Vgl. S. 1176.) Sammelreferat über Verbreitung und Entstehung der *Protamine* und *Histone*. Die Protamine sind bisher nur in Verbindung mit Nukleinsäure in den Spermatozoen der Fische aufgefunden worden. Es werden die Resultate der Unters. der aus 9 Fischspezies erhaltenen Protamine oder Histone (Scombrin, Cyklopterin, Gadus-, Lota- und Centroph.-Histon, α - u. β -Cyprinin, Salmin, Clupein und Sturin) mitgeteilt. Das *Clupein* ist wahrscheinlich als ein Gemisch verschiedener, einander sehr nahe stehender Protamine desselben Typus aufzufassen und enthält wohl — diese Möglichkeit ist auch bei anderen Protaminen nicht ausgeschlossen — Salmin. — Die Entstehung des Protamins kann einerseits durch den Abbau des in der Hungerperiode zersetzten Eiweißes erklärt werden, indem man annimmt, daß die dem zersetzten Eiweiß entnommenen Bausteine direkt zum Aufbau des Salmins verwendet werden. Andererseits könnten die Bausteine des Salmins selbst erst durch synthetische Prozesse gebildet werden. Die in Protaminen gefundenen Mengen Monoaminsäuren, auch Arginin sind nicht so groß, daß sie nicht aus dem Eiweiß gebildet sein könnten, was also für die erste Annahme spricht. Die Frage, ob beim Aufbau des Protamins die Bausteine in demselben Zusammenhang bleiben, den sie im Eiweißmolekül hatten, ist noch ungelöst. — Ferner beschreibt Vf. Eigenschaften u. physiologische Wirkung der Protamine und *Protone*; die Elementaranalysen waren bisher nur bei *Salmin* übereinstimmend, seine Pt-Verb. würde die Formel haben: $2(C_{81}H_{155}O_{18}N_{45}) + 22HCl + 11PtCl_4$. (Biochem. Centr.-Bl. 5. 33—39. März. Heidelberg.)
 BLOCH.

William Porter Dreaper u. Alexander Wilson, *Die koagulierende Wirkung der Kolloide. I. Teil*. Der Zusatz von *Gerbsäure* zu einem organischen Kolloid, wie *Gelatine* oder *Albumin* im Hydrosolzustand beeinflusst den Betrag von *Gallussäure*, der von dem Koagulum absorbiert wird. Die Gallussäure kann vor oder nach der Gerbsäure zugefügt werden. SS., wie HCl oder Eg., vermindern diese Absorption; Salze vermehren sie. Die genannten SS. scheinen Gallussäure nicht durch Massenwrkg. oder sonstige zu ersetzen. Gelatine im Hydrogelzustand absorbiert Gallussäure, obwohl keine Fällung eintritt, wenn erstere im Hydrosolzustand vorhanden ist. Salze vermehren die Absorption, A. vermindert sie. Albumin absorbiert Gallussäure, wenn es durch Gerbsäure oder durch Hitze gefällt wird. A. verhindert diese Wrkg., sowie die Absorption der Gerbsäure durch Albumin. Zusatz von Gallussäure zu einer „Lsg.“, welche Gerbsäure und Albumin enthält, bewirkt schnelle Koagulierung. Diese Rk. hängt von der Konzentration ab. In sehr konz. Lsgg. fällt Gallussäure Albumin.

Absorption durch Seide wird bei Ggw. von A. stark vermindert. Die Menge absorbierter Gerbsäure wird von 15 auf 1,2% vermindert. Hautpulver verhält sich ähnlich; die Menge absorbierter Gerbsäure wird von 72 auf 10% herabgesetzt. Lsgg. von Gelatine, „Collin“ und Albumin geben diese Rk. Die Resultate geben neue Aufklärung über den Färbe- u. Gerbprozess. Der Einfluss der Gallussäure in der Herst. von Leder scheint direkter zu sein, als man vermutet hat. (Proceedings Chem. Soc. 22. 70—71. 9/3.)
 POSNER.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot, *Über den Nachweis von durch Emulsin hydrolysierbaren Glucosiden in den Pflanzen*. Das Verf. zum Nachweis dieser Glucoside in den Pflanzen besteht in folgenden Operationen. Man trägt die frischen Organe sofort, nachdem sie grob zerkleinert worden sind, in sd. 90%ig. A. ein, erhält die Fl. 20 Minuten lang im Kochen, läßt erkalten, gießt die Fl. ab, entfernt den A. durch Dest., nimmt den Rückstand in Thymolwasser wieder auf, teilt die wss. Fl. in 2 Teile u. versetzt den einen Teil mit Emulsin. Beide Teile läßt man einige Zeit (24—48 Stdn. oder auch länger) bei 25—30° stehen und bestimmt sodann nach vorausgegangener Reinigung deren Drehungsvermögen. Wenn das Organ ein durch Emulsin spaltbares Glucosid enthält, so wird der mit Emulsin versetzte Teil des wss. Auszuges einen Rückgang der Drehung nach rechts zeigen. Auf diese Weise wurde die Ggw. eines Glucosids nachgewiesen in der Zwiebel von *Colchicum autumnale* L., in den Knollen von *Loroglossum hircinum* Rich., in dem Rhizom von *Scrophularia nodosa* L., in der Rinde von *Betula alba* L. u. *Fraxinus excelsior* L., in dem Samen von *Aucuba japonica* L., *Hibiscus esculentus* L. und *Strychnos potatorum* L., in der Wurzel von *Digitalis purpurea* L., *Dispsacus pilosus* L., *Verbascum Thapsus* L., *Valeriana officinalis* L. Vor allem aber fanden sich Glucoside in den Blättern, u. zwar ohne Ausnahme in denjenigen der bis jetzt untersuchten Caprifoliaceen, Koniferen und Oleaceen.

Um festzustellen, ob das auf die angegebene Weise nachgewiesene Glucosid ein bereits bekanntes ist oder nicht, hat man nur nötig, das Verhältnis zwischen dem Rückgang der Drehung unter dem Einfluß des Emulsins und der gleichzeitig gebildeten Glucosemenge zu ermitteln. Dieses Verhältnis, d. h. die Menge Glucose q , deren B. in 100 ccm Fl. bei einem bekannten Glucosid einem Rückgang der Drehung um 1° entspricht, berechnet sich nach folgender Formel: $q = \frac{100 g}{2 R m + 105 g}$, wo m das Mol.-Gew. des Glucosids, g das Gewicht der von 1 Mol. Glucosid gebildeten Glucose, B das Drehungsvermögen des Glucosids bedeutet. Dieser Wert q beträgt für Amygdalin 0,490, für Amygdonitrilglucosid 0,517, für Aucubin 0,144, für Coniferin 0,278, für Gentiopikrin 0,111, für Picein 0,261, für Prulaurasin 0,358, für Sambunigrin 0,281, für Syringin 0,570 g.

Die Methode wird versagen, wenn ein Organ mehrere durch Emulsin spaltbare Glucoside enthält, oder wenn die Verhältniszahlen von zwei Glucosiden einander gleich sein oder sehr nahe kommen werden. In diesen Fällen wird das aufmerksame Studium der Gärung häufig die nötigen Fingerzeige liefern. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 369—75. 16/4.) DÜSTERBEHN.

T. Krasnosselski, *Bildung der Atmungsenzyme in verletzten Zwiebeln von Allium Cepa*. Man findet in den verletzten und gefrorenen Zwiebeln und in dem daraus erhaltenen Saft keine Oxygenasen. Die Menge der Peroxydasen in denselben Objekten wächst mit derselben Regelmäßigkeit, wie die Atmungsenergie. Wenn aber die Atmungsenergie schon zu sinken beginnt, steigert sich die Peroxydasequantität noch weiter. Der aus der gefrorenen Zwiebel erhaltene Saft enthält alle Tage nach der Verletzung Katalase. Die Atmungskoeffizienten zeigen, daß gleich nach dem Auftauen die CO₂-Ausscheidung größer ist, als die Sauerstoffabsorption. Später wird aber das Umgekehrte konstatiert. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 134—41. 25/4. [18/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

B. Chodat und E. Rouge, *Die Sycochymase oder das Labferment der Ficus*

carica. Das in allen Blättern und Zweigen von *Ficus carica* vorkommende Enzym koaguliert Milch und wird daher in Majorka zur Bereitung von Käse verwandt, indem man es zu gekochter, h. Milch zusetzt. Nach den Verss., die Vf. mit den Zweigen des Baumes anstellte, ist die Koagulationsgeschwindigkeit roher Milch bei 35° eine geringe, dagegen zwischen 64—80° eine sehr große; noch schneller vollzieht sich die Koagulation in sterilisierter Milch.

Das Ferment, welches man mittels 7%ig. NaCl-Lsg. aus seiner Lsg. ausfällt, verhält sich etwas anders als das in den Zellen der Pflanzenteile eingeschlossene. Unter 70° wirkt es auf rohe Milch nur schwach ein, stärker auf sterilisierte; über 70° hören die Unterschiede auf. — Wird das Ferment auf hohe Temperatur erhitzt, so nimmt seine Einw. auf rohe Milch ab, es wird sogar wirkungslos, wogegen es noch auf sterilisierte Milch einwirkt. Letztere wird durch geringere Fermentmengen koaguliert, als die erstere. Die Gerinnungszeit nimmt bei steigender Fermentmenge bis zu einer Grenze ab, die für sterilisierte Milch tiefer als für die rohe Milch liegt. — Nimmt man sehr große Fermentmengen, so ist dieser Unterschied sehr gering. Ggw. von Kalksalzen ist für den Eintritt der Gerinnung nicht erforderlich; die nach Entfernung des Kalks durch Oxalate eintretende Gerinnungsverlangsamung ist vielleicht auf eine Hemmung der Gerinnung durch die Oxalate zurückzuführen. Die Kalksalze sind möglicherweise im Stande, die Rk. zu beschleunigen. Das Gesetz von SEGELKE und STORCH, nach dem das Prod. von Gerinnungszeit u. Masse des Ferments ein konstantes ist, hat sich für das hier untersuchte Ferment nicht bestätigt. Das Ferment von *Ficus carica* unterscheidet sich demnach durch mancherlei Eigenschaften vom tierischen Lab, weshalb Vf. ihm einen besonderen Namen, nämlich Sycocymase, beilegen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. II. Abt. 1—9. 6/3. Genf. Botan. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

G. André, *Studie über die Variationen des Stickstoffs und der Phosphorsäure in den Säften einer Fettpflanze*. (cf. S. 480. 690.) Vf. untersuchte die Verteilung des N und der H_3PO_4 in den Säften von *Mesembrianthemum cristallinum* während verschiedener Vegetationsperioden. In denselben Wachstumsperioden zeigen H_3PO_4 und l. N dieselben Maxima. Das Verhältnis zwischen Gesamtphosphorsäure und Gesamtstickstoff desselben Saftes ist von einer gewissen Zeit an merkwürdig konstant: 0,83, 1,04, 1,04, 1,06, 1,04. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 902—4. [9/4.]*.)

RONA.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Bildung und Verteilung der Terpenverbindungen bei dem süßfrüchtigen Orangenbaume*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 996; 138. 1229. 1513; C. 1904. I. 296; II. 48. 349.) Bildung und Verteilung des ätherischen Öles: Untersucht wurden sehr junge Zweige (26/5.), ältere Zweige (17/6.) und 2—4 Jahre alte Zweige. Im ersten Stadium der Entw. sind die Blätter weit öreicher als die Stengel, wengleich die Ölmenge in den Stengeln eine relativ hohe ist. Dem absol. Gewicht nach enthält das ganz junge Blatt fast 12 mal mehr äth. Öl als der Stengel. Im zweiten Stadium der Entw. hat sich der Ölgehalt, bezogen auf Trockengewicht, in den Stengeln vermindert, in den Blättern vergrößert; in beiden Organen zusammengenommen ist er größer geworden. Im dritten Stadium der Entw. hat die Menge des äth. Öles im Stengel in merklicher Weise abgenommen; ebenso hat sie sich im Blatt deutlich vermindert. In dem einem Blatte entsprechenden Gewicht Stengel hat eine Abnahme an äth. Öl um 50% stattgefunden, während in dem einzelnen Blatte sich das Gewicht des äth. Öles vermehrt hat. Alles in allem hat also in dem Zeitraum zwischen dem zweiten und dritten Entwicklungsstadium eine Neubildung an äth. Öl stattgefunden, doch gleicht der Übertritt von äth. Öl in den Stengel den Verbrauch an Riechstoffen in

diesem Organ und den Abfluss des äth. Öles in die übrigen Teile der Pflanze nicht aus.

Verteilung der verschiedenen Bestandteile des ätherischen Öles: Das Citral findet sich im Öl der Blätter in größerer Menge als im Öl der Stengel; ferner ist die Citralmenge im Blatt selbst größer als im Stengel. Während des ersten und zweiten Entwicklungsstadiums nimmt die Citralmenge im äth. Öle der Blätter ebenso zu wie der Estergehalt; das Verhältnis zwischen gebundenem und Gesamtalkohol wächst ebenfalls, während sich der Gehalt an Gesamtalkohol vermindert. Am Schluss der Entw. wird die Esterifizierung eine weniger lebhaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 798—801. [26/3.*]; Wiss. und industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS, Grasse [2] 2. 22—31. Okt. 1905.) DÜSTERBEHN.

Ulrich Friedemann, *Organeiweiß und Nahrungseiweiß*. Vf. untersuchte mittels der Präzipitink., wie sich das Serum von hungernden u. fressenden Hunden verhalte, eine Frage, die mit dem alten Streit über das physiologische Verhalten des Eiweißes im Organismus (LIEBIG, VOIT, PFLÜGER) in Zusammenhang steht. Höherwertige Immunsera ließen bei den Verss. irgendeine Differenz zwischen dem Serum des hungernden und des genährten Hundes nicht erkennen. Wird die Immunisierung nicht hoch getrieben, so verhalten sich die resultierenden Kaninchenimmunsera allerdings den Hundeseris gegenüber verschieden; irgendeine klar übersehbare Beziehung zwischen der Konstitution der Immunsera und dem Ernährungszustand des Hundes, dessen Serum sie erzeugt hatte, liefs sich jedoch nicht feststellen. Es ist möglich, dafs schon geringe Schwankungen im Hämoglobingehalt der Sera, die gerade bei Hunden sich nicht immer völlig vermeiden lassen, die präzipitierenden Eigenschaften des Hundeserums in qualitativer Hinsicht verändern können. (Arch. f. Hyg. 55. 323—34. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Ulrich Friedemann, *Über die Fällungen von Eiweiß durch andere Kolloide und ihre Beziehungen zu den Immunkörperreaktionen*. Vf. studierte die Fällungen zwischen anorganischen Kolloiden und Eiweiß. Von ersteren wurden benutzt $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, SiO_2 , Molybdänsäure, Sb_2S_3 , As_2S_3 , Ag nach CAREY LEA, Pt nach BREDIG. Die Resultate fafst Vf. in folgende Sätze zusammen: Salzfreies Eiweiß fällt mit allen untersuchten basischen und sauren Kolloiden. Bei derselben Kolloideiweißmischung hat Salzzusatz gleichzeitig einen hemmenden und fällungsbefördernden Einfluß. Der Erfolg hängt von dem Mengenverhältnis ab, in dem Kolloid u. Eiweiß gemischt werden. Die Schutzwirkg. der Eiweißkörper stellt sich als ein Teil der Fällungskurve zwischen Eiweiß u. Kolloid in salzhaltiger Lsg. dar. — Anorganische Kolloide fällen auch elektrisch gleichsinniggeladenes Eiweiß; das Fällungsvermögen der Ionen ist eine Funktion ihrer dielektrischen Anziehung auf das W.

Die Rolle der Salze bei der Präzipitink. ist der bei der Kolloideiweißfällung ähnlich. Bakterien (Typhus, Coli, Vibrio METSCHNIKOFF) werden durch salzfreies Serum agglutiniert (bis 1:1000); es besteht in dieser Beziehung kein Unterschied zwischen Normal- und Immunseris. (Arch. f. Hyg. 55. 361—89. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Stutzer, *Agrikulturchemie*. Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 313—16. 7/4.) BLOCH.

Arthur Harden und **William John Young**, *Das alkoholische Ferment des Hefesaftes*. Vf. teilen in dieser Abhandlung ausführlich die Verss. mit, die den Einfluß des Zusatzes von gekochtem und filtriertem Hefesaft zu Hefesaft bei der Gärung von Glucose betreffen, und der in einer dem zugesetzten Volumen von gekochtem (frischem oder autolyisiertem) Hefesaft fast proportionalen Erhöhung der Gärwrkg. besteht (vgl. S. 257). Durch Dialyse liefs sich der Hefesaft in zwei Fraktionen teilen, in einen inaktiven Rückstand und in ein Dialysat, das, selbst unwirksam, den Rückstand zu dialysieren vermag. Die Verss. zeigen, daß die Gärwrkg. von Hefesaft von der Ggw. einer dialysierbaren, durch Hitze nicht zerstörbaren Substanz abhängt. Ferner wird die anfängliche sehr starke CO_2 -Entw. bei Zusatz von gekochtem Hefesaft, sowie die längere Dauer der Gärung unter diesen Umständen (vgl. Proceedings Chem. Soc. 21. 189; C. 1905. II. 347) an Kurven illustriert. Was die quantitativen Verhältnisse der anfänglichen starken CO_2 -Entw. bei Zusatz von Phosphaten oder (stets Phosphate euthaltendem) gekochtem Hefesaft anlangt, so ergab sich, daß bei der Mehrentw. von CO_2 jedem Atom in Form von Phosphaten hinzugefügtem Phosphor 1 Mol. CO_2 entspricht. Läfst man die Gärung in Ggw. von Phosphaten vor sich gehen, bis die CO_2 -Entw. konstant geworden ist, u. fügt man eine zweite Phosphatmenge zu, so erfolgt eine mehrmalige, der ersten gleiche schnelle CO_2 -Entw. Der Prozeß kann jedoch nicht beliebig wiederholt werden; ist eine gewisse Grenze erreicht, so erfolgt die Rk. nicht mehr. Ob die erwähnten Tatsachen durch die Ggw. zweier besonderer Enzyme oder einfach durch die erhöhte Tätigkeit eines Enzyms erklärt werden können, ist noch zu entscheiden. — Die in der Anfangsperiode entwickelte CO_2 nach Zusatz von Phosphaten ist das Prod. einer wirklichen alkoh. Gärung, bei welcher A. und CO_2 in äquivalenten Mengen produziert werden. Der nach der Gärung nicht mehr durch Magnesiamixtur fällbare Phosphor (vgl. Proceedings Chem. Soc. 21. 109; C. 1905. II. 347) ist wahrscheinlich in einer (möglicherweise esterartigen) Verb. mit Glucose in der vergorenen Fl. vorhanden. — Ob die gesamte Erscheinung der Glucosegärung durch Hefesaft von der Ggw. von Phosphaten abhängt, ist nicht definitiv entschieden. Zweifellos ruft Zusatz von Phosphaten eine größere Zunahme der ganzen Gärung hervor, als es nur der äquivalenten CO_2 -Menge, die in der Anfangsperiode entwickelt wird, entspricht. — Bei den Verss. wurde die Konzentration des Zuckers stets konstant gehalten. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 405 bis 420. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chem. Lab.)

RONA.

A. Osterwalder, *Weitere Beiträge zur Kenntnis unserer Obstweihenfen*. Vf. teilt die morphologischen und gärungsphysiologischen Eigenschaften von verschiedenen Obstweihenfen mit. Die gärkräftigsten Vertreter der letzteren gehören verschiedenen Arten an, die in morphologischer Hinsicht leicht voneinander zu trennen sind, während in gärungsphysiologischer Hinsicht die Diagnose schwieriger wird. Vf. gibt eine Gruppierung der Hefen nach dieser Richtung hin. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. II. Abt. 35—52. 6/3. Wädensweil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

PROSKAUER.

H. Will, *Beiträge zur Kenntnis der Sprosspilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen*. II. Mitteilung. Vf. bringt zunächst einige Nachträge zu seiner I. Mitteilung über das Verhalten von 15 Sprosspilzen in Würze und Bier, sowie gegenüber Bierhefe (Z. f. ges. Brauw. 26. 265; C. 1903. I. 1429). Es wurden in gleicher Weise, wie früher, eine andere untergärrige Bierhefe, Rasse P, dann die wilden Hefen Hansen (früher Sacch. ellipsoideus II) und Sacch. validus Hansen (früher Sacch. Pastorianus III) bei starker Ein-

saat geprüft. Auch hierbei zeigte sich eine verschiedene Widerstandsfähigkeit der vorliegenden Sprosspilze gegenüber verschiedenen Rassen von Bierhefe.

Weitere Verss. ergaben, daß nach Infektion konsumreifen Bieres auf der Flasche mit kräftigen Zellen der zum Vers. herangezogenen Organismen bei gutem, dichtem Verschluss der Flaschen, als bei möglichstem Entzug von Luft, eine Beeinträchtigung so gut wie ausgeschlossen erscheint, um so mehr als auch durch die Entw. der Organismen der Geschmack des Bieres, so weit sich dieser bei dem aus sterilisierter Würze hergestellten Reinhefebier beurteilen liefs, nicht beeinflusst war. (Z. f. ges. Brauw. 29. 241—43. 20/4. [30/3.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

Gottlieb Salus, *Neue biologische Beziehungen zwischen Coli- und Typhusbakterien. Zugleich ein Beitrag zur Lehre vom Aggressin*. Die sterilen, an sich ungiftigen Exsudate von durch Colibacillen getöteten Tieren enthalten ein spezifisches Aggressin, welches mit untödtlichen Gaben der Colibacillen injiziert, dieselben in tödtliche verwandelt und — nach dem Sektionsbefunde — die leichtere Infektion in eine schwerere umändert. Das Aggressin des Colibacillus verhilft in gleichem Mafse auch dem Typhusbacillus zur Vermehrung im Tierkörper. Auch das *Typhus-aggressin* schützt nicht nur den Typhusbacillus, sondern in gleicher Weise auch den Colibacillus vor der Vernichtung durch die Abwehrkräfte des Organismus. Die Aggressinimmunität beim Colibacillus ist weder von konstanter Agglutininbildung, noch von bakteriziden Fähigkeiten des Blutserums begleitet. Sie ist vielmehr insofern eigenartig, als der antiaggressive Zustand eine Vermehrung der eingebrachten Bazillen im Tierkörper verhindert. (Arch. f. Hyg. 55. 335—60. Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

E. W. Hilgard, *Eigentümlichkeiten der Verwitterung und Bodenbildung in trockenen und feuchten Gegenden*. Können aride Gegenden bewässert werden, so weisen sie eine geradezu unerschöpfliche Fruchtbarkeit auf. Dieselbe wird in physikalischer Hinsicht hauptsächlich durch die pulverige und außerordentlich tiefgründige Beschaffenheit solchen Bodens bedingt, wurde doch beobachtet, daß Pflanzenwurzeln 12 und mehr Fuß tief eingedrungen waren. Nicht minder groß sind die chemischen Differenzen. Als durchschnittliche Zus. der humiden u. ariden (in Klammern) Böden der Vereinigten Staaten gibt Vf. folgende Zahlen: Unl. Rückstand und l. SiO₂ 87,68 (75,87), K₂O 0,21 (0,67), Na₂O 0,14 (0,35), CaO 0,19 (1,43), MgO 0,29 (1,27), MnO 0,13 (0,11), Fe₂O₃ 3,88 (5,48), Al₂O₃ 3,66 (7,21), P₂O₅ 0,12 (0,16), SO₃ 0,05 (0,06), H₂O + organische Substanz 4,40 (5,15), Humus 1,22 (1,12), N im Humus 5,00 (15,23), N im Boden 0,17 (0,14). Bezüglich der Begründung dieser Zahlen aus dem Gang der Verwitterung muß auf das Original verwiesen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 261—69. April.)

ETZOLD.

E. Michelet u. John Sebelien, *Einige Analysen natürlicher Humuskörper*. Vf. wenden die verschiedenen Methoden zur Best. einzelner Atomgruppen auf natürliche Humuskörper (vermodertes Holz, Moor, Ackererde etc.) an und bestimmen darin nach TOLLENS u. COUNCLER die Furfurol-, bezw. Methylfurfurol abgebenden Substanzen (Pentosan, bezw. Methylpentosan), sowie nach ZEISEL die Methoxylgruppen (vermutlich von der Ligninsubstanz der Rohzellulose herrührend); außerdem ermitteln sie den N nach KJELDAHL-GUNNING-ATTERBERG u. den C- und H-Gehalt durch Elementaranalyse. Die Resultate sind, wie aus einer Tabelle zu ersehen, bei den verschiedenen Substanzen sehr verschieden. In lufttrockener Sub-

stanz schwankt der C zwischen 38,73—60,34; H zwischen 3,83—7,98; N zwischen 0,50—4,01; Pentosan zwischen 1,08—7,84; Methylpentosan zwischen 1,52—3,66 und die Methoxylzahl zwischen 0,30—3,54%, ohne daß irgend welche Regelmäßigkeiten zu beachten wären. In frischem Zustande scheint Holz dagegen auf Grund einiger mitgeteilten Analysen weniger Methylpentosan als Pentosan zu enthalten, welch' letzteres bei der Verwesung stärker angegriffen wird; infolge dessen sind die daraus entstandenen Humusprodd. an Pentosan ärmer. Daraufhin lassen sich manchmal Schlüsse ziehen auf die Ursprungsprodd. der Humussubstanzen. Verss., die Verteilung dieser Atomgruppen in den durch Behandlung mit alkal. Lösungsmitteln entmischten Fraktionen etc. festzustellen, werden in Aussicht gestellt. (Chem.-Ztg. 30. 356—58.)

DITTRICH.

E. Bréal, *Kupferbehandlung der Saat.* (Vgl. BRÉAL u. GIUSTINIANI, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 554; C. 1904. II. 1430.) Vf. berichtet über die im Laufe des letzten Jahres mit der l. c. angegebenen Kupferbehandlung erzielten Resultate. Die Behandlung der Saat (Mais, Roggen, Hafer, Gerste) mit Kupfersulfat und Kalk schützt dieselbe nicht nur gegen kryptogamische Krankheiten, sondern begünstigt gleichzeitig das Aufgehen der Samen und sichert ihnen eine bessere Nutzbarmachung ihrer Reservestoffe, wodurch ein gleich zu Beginn der Entw. bemerkbares Übergewicht an pflanzlicher Tätigkeit erzielt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 904—6. [9/4.*])

DÜSTERBEHN.

A. Halenke und M. Kling, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels. Rizinusrückstände.* Die zu den vom Verbands deutscher landw. Vers.-Stationen veranlaßten Monographien gehörige Abhandlung ist eine zusammenfassende, durch eigene Analysen der Vf. ergänzte Darst. der bisherigen Kenntnisse über die Rizinuspflanze, die Samen, ihre Struktur und chemische Zus., die bei der Ölgewinnung verbleibenden Rückstände, das Gift der Samen, die entgifteten Rückstände als Futtermittel und die Rückstände als Verfälschungsmittel. (Landw. Vers.-Stat. 64. 51—86. 2/4.)

MACH.

Analytische Chemie.

G. Bruhns, *Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages.* Der von PETERSEN (S. 963) gemachte Vorschlag ist nach Vfs. Darlegungen nur scheinbar einfacher als die übliche prozentische Berechnung der Analysenergebnisse, weil die gleichen Buchstaben in seinen verschiedenen Formeln ganz verschiedene Begriffe bezeichnen, und weil die Formeln voneinander abhängig sind. Außerdem kann der neue Begriff des titrimetrischen Äquivalentgewichts direkt zu Verwechslungen mit dem gewöhnlichen Äquivalentgewicht Veranlassung geben. Vf. schlägt seinerseits als Vereinfachung vor, daß als Ergebnis der Analyse nicht die auf Gewichtsverhältnissen beruhenden Prozentzahlen oder überhaupt Gewichtsmengen angegeben werden, sondern nur Wertmengen, also Äquivalentmengen, zweckmäßig ausgedrückt durch Raumteile von n. Lsgg. Als kurze Bezeichnung für dieses Verhältnis könnte das Zeichen „%n“ dienen, das als Prozentnormal zu lesen wäre. Die Zweckmäßigkeit seiner neuen Vorschläge führt Vf. am Beispiel einer Wasseranalyse vor. (Z. f. anal. Ch. 45. 204—16. April. Charlottenburg.)

WOY.

C. Hahn, *Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse.* (J. f. Gasbel. 49. 367—70. — C. 1906. I. 1287.)

BLOCH.

Joseph de Kozlowski, *Bestimmung der Dichte des raffinierten Zuckers.* Der

vom Vortragenden beschriebene *Apparat* zur Best. der D. von Raffinade ist mit dem von KORTOWSKI (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 858; C. 1905. II. 1053) angegebenen identisch. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 23. 1005—6. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. Zuckerfabr. u. Brennerei zu Lüttich am 7/7. 1905.)

MACH.

E. Viviani u. D. Galeati, *Neuer Apparat für die Bestimmung der Saccharose in den Rüben*. Die Schnellmethode zur Best. des Zuckers in der Rübe erfordert den Zusatz eines bestimmten Volumens von basischer Bleiacetatlg. zu dem abgewogenen Rübenbrei. Vf. bedienen sich hierfür einer automatischen *Abmessvorrichtung*: Ein cylinderförmiges Gefäß trägt oben einen eingeschlifenen, durch Federn festgehaltenen Glasstopfen, durch den ein beiderseits offenes Glasrohr geht, unten einen Dreiweghahn zum Zulaufenlassen, bezw. Ablassen der Fl. Ein im Innern des Gefäßes durch geeignete Führungen centrierter Schwimmer trägt oben ein mit Hg gefülltes Nüpfchen. Hebt sich beim Füllen des Gefäßes der Schwimmer so hoch, daß das Glasrohr des Stopfens in das Hg-Nüpfchen taucht, so hört der weitere Zulauf der Fl. auf. Um eine ganz gleichmäßige Füllung zu erreichen, ist das Vorratsgefäß zweckmäßig als MARIOTTESche Flasche mit konstantem Niveau einzurichten. Dem App. ist eine Tara beigefügt, die der anzuwendenden Menge von Rübenbrei entspricht, und die zu dem von dem App. abgemessenen Volumen in dem von den Vf. neu ermittelten (s. nachstehendes Ref.) Verhältnis 1 : 2,93 steht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 23. 1015—16. März.)

MACH.

E. Viviani und D. Galeati, *Über die Bestimmung der Saccharose in den italienischen Rüben*. Nach den von den Vf. während zweier Kampagnen durchgeführten vergleichenden Bestst. ist die k. wss. Digestion nach PELLET der alkoh. Extraktion, sowie der alkoh. und der h. wss. Digestion völlig ebenbürtig und als die klassische Methode zur Best. des Zuckers in der Rübe zu bezeichnen. Nach allen Methoden werden gleiche Werte erhalten, wenn genau nach den Vorschriften von H. PELLET gearbeitet wird. Der gegen die Methode PELLET erhobene Einwand, daß das basische Bleiacetat die optisch-aktiven Nichtzuckerstoffe unvollständig ausfällt, ist nicht zutreffend, da die gefundenen Werte auch bei hohem Gehalt der Rübe an Nichtzuckerstoffen nicht verschieden waren.

Bei der Schnellmethode mittels der App. von LE DOCTE und KRÜGER (Dtsch. Zuckerind. 1896. 2289 u. 2434) wurde in den italienischen Rüben gegenüber der k. wss. Digestion ständig 0,2—0,35%, im Mittel 0,23%, weniger gefunden. Zur Aufklärung dieser Erscheinung unternommene Unterss. führten zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daß bei italienischen Rüben an Stelle des bisherigen Verhältnisses zwischen Gewicht des Rübenbreies und Volumen der Bleiacetatlg. von 1 : 3 ein solches von 1 : 2,93 (s. vorst. Ref.) anzunehmen ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 23. 1016—20. März.)

MACH.

Hugo Hermann, *Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen*. Erwiderung auf DENNSTEDTS (S. 1045) Kritik. Aufrechterhaltung der (Z. f. anal. Ch. 44. 686; C. 1905. II. 1381) gezogenen Schlüsse. (Z. f. anal. Ch. 45. 236—38. 17/3. [Februar.] Wien. Lab. f. chem. Technologie anorg. Stoffe.)

BLOCH.

E. Manzella, *Bestimmung der Feuchtigkeit in natürlichen festen Brennstoffen*. Vf. empfiehlt zur Best. der Feuchtigkeit in Brennstoffen die von FR. BALLNER (Arch. f. Hyg. 37. 310; C. 1900. II. 502) angegebene Methode. In einem SCHEIBLERschen Exsikkator werden 4—6 g der betreffenden Probe, fein gepulvert, bei Ggw. von P₂O₅ getrocknet, mit einer Wasserstrahlluftpumpe evakuiert und die Operation bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Vergleichende Verss. zur Best. der Feuchtig-

keit in 3 Anthracenproben, a) Steam coal von Newcastle, b) derselben Probe nach 4-tägigem Stehen an feuchter Luft und c) einer pyrrhaltigen (3,83% S) Anthracenprobe ergaben die besten Resultate beim Trocknen im Vakuum bei Ggw. von P_2O_5 in der angegebenen Weise. Weit niedrigere Resultate wurden mit P_2O_5 bei gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen im Luftbade auf 115° oder auch beim Trocknen im Vakuum bei Ggw. von H_2SO_4 erzielt. Mit dem App. von ROCHLEDER erhielt Vf. beim Erhitzen im Luftbade bei 115° unter Anwendung eines REICHERT-schen Thermoregulators und unter Durchleiten eines reinen trocknen CO_2 -Stromes ebenfalls gute Resultate und in noch weit kürzerer Zeit (2—4 Std.) als nach der Methode von BALLNER (24 Std.), doch ist diese letztere wegen ihrer leichten Ausführbarkeit für praktische Zwecke zu bevorzugen, zumal die Unters. eines Brennstoffes doch an u. für sich meist 2 Tage in Anspruch nimmt. (Gaz. chim. ital. 36. I. 109—13. 7/4. 1906. [Juli 1905]. Palermo. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.)

ROTH-Breslau.

S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, *Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Ursubstanz in der Acidimetrie*. Durch die Kontroverse der Vff. mit LUNGE (Z. f. angew. Ch. 18. 1520; C. 1905. II. 1284) kann als festgestellt betrachtet werden, daß das Natriumcarbonat nach LUNGE getrocknet u. das Natriumoxalat nach SÖRENSEN als Ursubstanzen für die Acidimetrie praktisch gleich gute Dienste leisten, selbst wenn eine möglichst große Genauigkeit angestrebt wird. Differenzpunkte bestehen noch darin, daß Vff. in der nach LUNGE getrockneten Soda ganz kleine Mengen von Natriumhydroxyd gefunden, während LUNGE nur eine verschwindend kleine, völlig unwesentliche Menge finden konnte. Dieser Punkt dürfte sich dahin aufklären, daß Vff. bei der Prüfung der Soda mit $BaCl_2$ ganz in der Kälte gearbeitet haben, während LUNGE w. W. verwendet hat, u. daß in der Kälte sich geringe Mengen von Bariumdicarbonat bilden, die erst durch längeres Stehen oder durch Erwärmen zers. werden. Die Prüfung der Soda auf NaOH wird am besten so ausgeführt: In einem konischen Kolben von Jenaerglas werden 200 ccm mit Phenolphthalein versetztes W. unter stetiger Zuleitung von CO_2 -freier Luft bis zu ca. 100 ccm eingekocht. Dem w. W. werden 2 g der vorliegenden Natriumcarbonatprobe und gleich nach Lösen derselben ca. 8 g Bariumchlorid zugesetzt, stets unter Zuleitung von CO_2 -freier Luft. Nach gutem Schütteln wird in W. gekühlt, wonach man, wenn die abgekühlte Fl. rot ist, mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur Entfärbung titriert. Bei dieser Prüfungsweise zeigten sich in der Tat in der nach LUNGE geglühten Soda nur ganz verschwindend kleine, praktisch zu vernachlässigende Mengen Hydroxyd. Ferner spricht LUNGE dem Natriumoxalat eine geringe Hygroskopizität zu, irrt aber, wie Vff. erweisen. Das Na-Oxalat ist völlig unhygroskopisch u. kann jahrelang, ohne irgend welche Veränderungen zu erleiden, aufbewahrt werden.

Was die Frage betrifft, ob Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator vorzuziehen ist, so fassen Vff. ihre Anschauung dahin zusammen, daß bei gewöhnlichen Analysen die allgemein brauchbare Methylorangetitrierung wegen ihrer großen Einfachheit vorzügliche Dienste leistet, während bei Analysen, wo eine möglichst große Genauigkeit angestrebt wird, entweder die modifizierte Methylorangetitrierung, d. h. Titrierung in CO_2 -gesättigter Fl. bis zu KÜSTERS N-Färbung oder noch besser die Phenolphthaleintitrierung angewendet werden muß. (Z. f. anal. Ch. 45. 217—31. April 1906. [Dez. 1905.] Kopenhagen. CARLSBERG'sches Lab. Valby.)

WOX.

J. Ville und E. Derrien, *Neues Verfahren zum Nachweis von Fluor in den Nahrungsmitteln*. Das Prinzip des neuen Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das Absorptionsspektrum des Methämoglobins durch NaF in charakteristischer Weise

verändert wird, indem das im Rot befindliche Band des Methämoglobins, $\lambda = 633$, verschwindet und durch ein neues, rechts vom früheren befindliches, $\lambda = 612$, ersetzt wird (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 743. 1195; C. 1905. I. 1152. 1708). Dieses Band des fluorierten Methämoglobins wird als MENZIESSches Band bezeichnet. Die Arbeitsweise ist folgende. Man versetzt defibriertes Blut mit dem vierfachen Volumen 1⁰/₁₀₀ig. Kaliumoxalatlg., filtriert und methämoglobinisiert das Filtrat, indem man in 50 ccm desselben eine geringe Menge Ferricyankalium auflöst. Diese Fl. führt im folgenden die Bezeichnung „Reagensblut“. Auf 25 ccm der zu prüfenden Fl. verwendet man 1—1,5 ccm dieses Reagenzes. In den meisten Fällen genügen bei der spektroskopischen Unters. Reagensgläser von 15 mm Durchmesser. Das Blutreagens darf natürlich nur mit klaren, ungefärbten Fl. zusammengebracht werden, die, wenn nötig, vorher von allen Substanzen befreit worden sind, welche das Reagens oder die Fluorverb. fällen könnten. Bei der Unters. der Weine empfiehlt es sich, das Blut anstatt durch Ferricyankalium durch gefälltes MnO₂ zu methämoglobinisieren.

Nachweis von Fluor im Wein: 1. Rotweine: 100 ccm Wein dampft man zur Entfernung des A. auf die Hälfte oder ein Drittel ein, ergänzt das Volumen wieder mit destilliertem W., schüttelt 50 ccm der Fl. mit 1 g gefälltem, reinem MnO₂, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 0,1 g MnO₂ und 1—1,5 ccm defibrierten, mit dem vierfachen Volumen 1⁰/₁₀₀ig. Kaliumoxalatlg. verd. Blutes, schüttelt, filtriert und prüft. Besser noch behandelt man die 100 ccm entalkoholisierten Weines mit 2 g gefälltem MnO₂, filtriert, versetzt 50 ccm des Filtrats mit 5 ccm einer Eiweißlg. aus 1 Tl. Hühnereiweiß und 2 Tln. 1⁰/₁₀ig. Kaliumoxalatlg., kocht auf, filtriert nach dem Erkalten, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 1—1,5 ccm Reagensblut und prüft. Weine mit 0,08—0,1 g NaF pro l lassen das MENZIESSche Band sehr deutlich erkennen. Bei Weinen, welche nur 0,03—0,05 g NaF pro l enthalten, muß den 25 ccm Fl. 0,5 ccm Blutreagens mehr zugesetzt und die Prüfung in einem weiteren Glase vorgenommen werden. Bei einem noch geringeren Fluorgehalt ist der Wein vorher zu konzentrieren, d. h. nach der Entfernung des A. nicht wieder zu verdünnen. — Weiße Süßweine sind wie Rotweine in der zuletzt angegebenen Weise zu prüfen. — Trockene Weißweine sind zuerst mit der Eiweißlg. und dann mit gefälltem MnO₂ zu behandeln.

Nachweis von Fluor im Bier: Man dampft 50 ccm Bier auf die Hälfte ein, ergänzt das Volumen wieder mit destilliertem W., versetzt 25 ccm dieser Fl. mit 1—1,5 ccm Blutreagens und prüft.

Nachweis von Fluor in Milch: Man versetzt 50 ccm Milch tropfenweise mit 4 ccm einer 5⁰/₁₀ig. Oxalsäurelg., erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 1—1,5 ccm Blutreagens und prüft. — Der Nachweis von Fluor in Butter, Fett und Fleisch vollzieht sich in analoger Weise. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 239—46. 20/3.)

DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Über die Verwendung von Kupfer als Erreger im Marshschen Apparat*. Erwiderung auf die Publikation von ZOLTAN DE VAMOSSY (S. 703), in der Vf. hervorhebt, daß der genannte Forscher nicht unter den gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet habe wie er. Ob bei der von Z. DE VAMOSSY gewählten Arbeitsweise das gesamte As in Ggw. von Kupfersalzen in dem App. zur Entw. kommt, wird Vf. untersuchen, sobald ihm seine Zeit dies erlaubt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 207—S. 20/3.)

DÜSTERBEHN.

L. T. Thorne u. E. H. Jeffers, *Die Reinigung von Zink und Salzsäure von Arsen*. 1. Reines Handelszink wird in einem Tiegel geschmolzen und, wie HEHNER schon vorgeschlagen hat, gerade oberhalb des F. des Zn mit 1 g Na auf

1 „Pfund“ Zn versetzt. Das Na braucht nicht vom Petroleum befreit zu werden. Das Zn wird noch wenige Minuten erhitzt, bis alles fl. ist, und dann in einen anderen, vorgewärmten Tiegel umgegossen. Läßt man die Temperatur nicht viel über den F. steigen, so unterbleibt die Oxydation. Dann erhitzt man noch eine halbe Stunde bei Rotglut, wodurch sich auf der Oberfläche ein fester Schaum sammelt. Diese Kruste enthält praktisch alles Arsen u. Natrium. Man durchstößt sie, gießt die geschmolzene M. um und schäumt sie eventuell ab, man erhitzt dann nochmals u. granuliert das Zn vor dem völligen Abkühlen. 15–20 g dieses Zn geben im MARSHSchen App. keinen Spiegel.

2. Destillierte HCl wird zum D. 1,100 verd. u. dann mit einem Cu-Sn-Paar (4–8 : 1) digeriert. 2–3 g genügen für je 1 l S. Die S. wird allmählich erhitzt, bis bei 70° eine Rk. eintritt, und $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stde. im Kochen gehalten. Die S. wird dann direkt destilliert oder unter Luftabschlufs gekühlt. Ins Destilliergefäß gibt man etwas Cu-Sn u. ein Stück Cu-Gaze. Handelsware muß mehrfach so behandelt werden. In der Diskussion dieser Ergebnisse wird auf eine Herabsetzung der Empfindlichkeit des Zn für die Entw. des Arsenspiegels verwiesen, die durch Anwesenheit von Na hervorgerufen wird. Die Vf. glauben, diese Ansicht indes nicht anerkennen zu können. (The Analyst 31. 101–5. April. [7/2.]) MEUSSER.

Frenkel, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gegenwart von Harnstoff*. Die nachstehend beschriebene Modifikation des SCHLÖSINGSchen Verf. ermöglicht die Best. des NH_3 innerhalb 2 Stunden, wenn die Fl. nicht mehr als 0,1% NH_3 enthält, u. nicht mehr als 25 ccm dieser Fl. für jede einzelne Best. verwendet werden. Auf eine Kristallisierschale von 120 mm Durchmesser und 45 mm Höhe mit abgeschliffenem Rand wird unter Zuhilfenahme von Fett ein sphärischer Trichter mit ebenfalls abgeschliffenem Rande aufgedichtet. Der Hals des Trichters ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Öffnung eine bis auf den Boden der Schale reichende Röhre von 10 mm lichter Weite trägt, die außen mit 2 Waschflaschen in Verb. steht, von denen die eine mit verd. H_2SO_4 , die andere mit konz. Kalilauge zwecks Zurückhaltung des NH_3 und der CO_2 der Luft gefüllt ist. Durch die andere Stopfenöffnung geht ein ebenfalls 10 mm weites Rohr, welches mit dem unteren Rande des Stopfens abschneidet und außen zu einem mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 beschickten Kolben führt. Ein fein ausgezogenes Rohr geht bis auf den Boden dieses Kolbens, ein weiteres kurzes führt zur Luftpumpe. Nachdem die Kristallisierschale mit 25 ccm Kalkmilch u. 25 ccm der auf NH_3 zu prüfenden Fl. beschickt ist, leitet man 2 Stunden lang einen Luftstrom durch den App. und titriert darauf die S. durch $\frac{1}{10}$ -n. Lauge in Ggw. von Lackmus zurück. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 250–51. 20/3.) DÜSTERBEHN.

J. Bellier, *Über die Reaktion von Schlagdenhauffen*. (Vgl. GRIMBERT, S. 1116.) Die nachstehende Modifikation der Rk. von SCHLAGDENHAUFFEN besitzt eine Emp²findlichkeit von 1:20000. Man versetzt die Magnesiumsalzlg. mit einer Jodjodkaliumlg. und darauf tropfenweise mit verd. Natronlauge; bei einem Gehalt von mehr als 0,02% Mg bildet sich rasch ein relativ reichlicher, rötlichbrauner Nd. Liegt ein geringerer Mg-Gehalt vor, so versetzt man 10 ccm der Mg-Lsg. mit 1 ccm einer mit Jod gesättigten, 1%ig. KJ-Lsg., darauf unter Schütteln mit 15 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge; bei einem Gehalt von 0,01% Mg scheiden sich rasch rotbraune Flocken ab, während sich bei einem Gehalt von 0,005% Mg die Fl. nur rötlich-braungelb färbt. Letztere Färbung ist jedoch, wenn man sie mit derjenigen eines blinden Vers. vergleicht, noch deutlich wahrnehmbar. Ammoniumsalze, SS. und Alkalien verhindern die Rk. völlig, Kalk in großem Überschufs verringert ihre Empfindlichkeit etwas. — Eine quantitative Best. des Mg läßt sich mit Hilfe dieser

Rk. nicht ausführen, auch erwies sich die Zus. des Nd. in Übereinstimmung mit den Angaben von GRIMBERT als nicht konstant. — Der Nd. läßt sich in großer Menge erhalten, wenn man fein pulverisiertes Jod in der Kälte 24—48 Stunden auf MgO in Ggw. von etwas W. einwirken läßt. — Es fragt sich, ob es sich bei dieser Rk. nicht einfach um durch Jod gefärbte Magnesia handelt. — Behandelt man MgO in Ggw. von W. in der Siedehitze mit einem Überschufs von Jod, so erhält man eine dunkelgelbe Fl., die wahrscheinlich Magnesiumjodid, Magnesiumjodat u. überschüssiges Jod enthält. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 378—81. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Ernst Murmann, *Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid*. Der Vf. wollte den Fehler, der bei der Cyanidmethode gemacht wird, unter verschiedenen Umständen ziffernmäßig festlegen, sowie die Titration direkt gestalten, die Tüfelprobe unnötig machen. Dahingehende Verss. zeigten, daß größere Mengen von Salzen, unter anderem NH_4Cl , den Verbrauch an $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nur langsam steigern, daß HCl in steigender Menge ebenfalls langsam den Verbrauch vermehrt, aber nicht in Mengen von mehr als 20 ccm (D. 1,075) auf 100—150 ccm Fl. vorhanden sein darf; 5 ccm reichen vollkommen aus. Da freie HNO_3 nicht vorhanden sein darf, empfiehlt sich für die heisse Methode Uranylchlorid statt Uranylнитrat. Ein Zusatz von wenig FeCl_3 -Lsg. erwies sich nicht als zweckmäßig, Uranylchlorid ist als Indikator vor Mo- u. W-Salzen vorzuziehen. (Z. f. anal. Ch. 45. 174—81. 17/3. Pilsen.)

BLOCH.

H. W. Armit und A. Harden, *Quantitative Bestimmung von geringen Quantitäten von Nickel in organischen Substanzen*. Die zu untersuchende Substanz wird in einem Porzellan-(nicht Platin)tiegel zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, über Bunsenflamme zum Schlufs im Gebläse vollständig verascht, dann wird 10 ccm reine HCl zugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, u. dieser Prozeß wiederholt. Der Rückstand wird mit verd. HCl extrahiert und der Auszug filtriert. Enthält die zu untersuchende Substanz (z. B. Blut) viel Eisen, so wird sie mit einem Überschufs von NH_3 behandelt und filtriert. Sind Phosphate im Überschufs anwesend, so wird die k. Lsg. mit NH_3 gegen Lakmus neutral oder schwach sauer gemacht, ein Überschufs von Ammoniumacetat hinzugefügt (gewöhnlich 8—10 ccm einer 10%ig. Lsg.) und eine genügende Menge von Eisenchlorid, um die Fl. gelbrot zu färben. Das Gemisch wird gekocht. — Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne verdampft, in W. gel. und verd. HCl hinzugefügt (ca. 6 ccm 4-n. Säure). H_2S wird dann wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde durch die h. Lsg. geleitet, nach einigem Stehen filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, in wenig W. gel. u. successive eine reine NaOH-Lsg. zu der h. Fl. zugesetzt, bis alles NH_3 entweicht. Das gefällte Nickelhydrat wird durch Zusatz von 1—2 ccm Br zu der k. Lsg. in das Nickeloxyd verwandelt, dies wird filtriert, in HCl gel., zur Trockne verdampft und in schwach angesäuertem W. gel. Zur quantitativen Best. werden abgemessenen Mengen der zu prüfenden Fl. 0,5 ccm 10%ig. NH_3 -Lsg. und dieselbe Menge einer alkoh. α -Dimethylglyoximlsg., $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, hinzugefügt und auf 30 ccm aufgefüllt. Alle Lsgg. müssen k. sein. Die entstehende rosarote Färbung wird mit der Farbe einer Standardlsg. verglichen. Die geringste Menge in einer reinen Nickelsulfatlsg., welche die Rk. gibt, ist $\frac{1}{1000}$ mg. Arbeitet man mit 0,07 mg, so sind Unterschiede von $\frac{1}{1000}$ mg gut erkennbar, einer Fehlergrenze von $\pm 0,7\%$ entsprechend. Bei Anwendung von ca. 1 mg Nickel in Serum oder Blut war der Fehler in der Best. ca. 2%. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 420—23. 519. 12/4. [1/2.*] Chemical Department of the LISTER Institute of Preventive Medicine.)

RONA.

Ed. Graefe, Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Asphalt. Bei der Best. des F. von Asphalt bedient man sich am besten als Heizfl. des Paraffins. Dem Übelstand, daß das Paraffin den Asphalt auflöst, bevor er geschmolzen ist, umgeht man wie folgt: In die zur Best. benutzten Schmelzpunktröhrchen wird unten ein kleiner Kork eingesetzt und darauf so viel Asphaltstückchen geschichtet, als der vorgeschriebenen Füllhöhe von etwa 5 mm im geschmolzenen Zustande entspricht. Man schmilzt sie darauf vorsichtig mit der Flamme oder in einem Bade von Paraffinöl zusammen. Nach dem Erstarren nimmt man den Kork heraus u. schichtet 5 g Quecksilber auf den Asphalt. Die Röhre wird nun senkrecht in das aus Paraffinöl bestehende Heizbad gesenkt und der Asphalt so durch die unter der Asphalt-schicht befindliche Luftschicht vor der Berührung mit dem Paraffinöl geschützt. Die so ermittelten FF. stimmten mit den nach KRÄMER und SARNOW erhaltenen Zahlen überein. (Chem.-Ztg. 30. 299. 4/4. Webau.) WOX.

Technische Chemie.

R. Kržizan, Über ein Kesselspeisewasser und dessen Abscheidungsprodukte. Das untersuchte Kesselspeisewasser enthielt neben reichlichen Mengen Alkalinitraten und Chloriden zwar wenig Kieselsäure, aber ganz erheblich viel Calciumsulfat und Magnesiumcarbonat und erwies sich dadurch für Dampfkesselbetrieb als ungeeignet. Der daraus abgeschiedene äußerst harte Kesselstein bestand hauptsächlich aus Calciumsilikat neben Gips, Calciumcarbonat u. Magnesiahydrat, es war also ein Silikatgestein und infolge seiner Aufschliefsbarkeit durch Salzsäure dem Wollastonit ähnlich. Der gleichzeitig abgeschiedene Schlamm enthielt dagegen äußerst wenig Kieselsäure, bestand jedoch zum allergrößten Teile aus Anhydrit, welcher u. Mk. als solcher erkannt wurde, und aus Magnesiahydrat in Form von Brucit, $Mg(OH)_2$. Die zur B. unl. Prodd. geeigneten Bestandteile des W. sind also in ganz verschiedener Verteilung in dem Kesselstein und in dem Schlamme wiederzufinden; besonders auffallend ist es, daß fast die ganze im W. enthaltene Kieselsäure den Hauptbestandteil des Kesselsteins bildet, während der Schlamm fast frei davon ist. (Chem.-Ztg. 30. 354—56. 18/4. K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Deutsche Univ. Prag.) DITTRICH.

Allerton S. Cushman, Die nützlichen Eigenschaften von Tonen. Vf. erörtert die Herkunft der Tone und ihre Verarbeitung in historischer Zeit, bespricht die Einfuhr in die Vereinigten Staaten, die verschiedenen Sorten, die Eigenschaften, wie Plastizität, ihre Bindefähigkeit, ihre Fähigkeit zu zerfallen, ihre Schrumpfung an der Luft, ihre Schrumpfung im Feuer und ihre Schmelzbarkeit. In Betracht kommt noch ihre Absorptionsfähigkeit für Farbstoffe und ähnliches (Walkerde). (Chem. News 93. 160—63. 6/4.) MEUSSER.

Allerton S. Cushman, Die nützlichen Eigenschaften von Tonerden. (Vgl. voransteh. Ref.) Zur Herat. feiner Tonwaren ist es notwendig, die Tonerde durch Mahlen, Schlämmen, Reifenlassen für die Verarbeitung vorzubereiten. Der letztere Effekt kann durch Behandlung des Tons mit verschiedenen Stoffen, wie Gallussäure, verd. NH_3 , Alaunlg., Eisenalaunlg., verd. HCl, verd. KOH-Lauge, hervor gebracht werden, und der Ton erlangt dadurch größere Bindefähigkeit. Wahrscheinlich werden durch diese Stoffe „Zerflockungen“ u. Änderungen oder Bildungen von kolloidalen Teilchen hervorgerufen. Vf. zählt dann die Fabrikationen auf, in denen Tone verarbeitet werden, nämlich Geschirre für Hausgebrauch, Verwertung als Baumaterial, im Gesundheitswesen, für Dekorationen, Laboratorien, als feuerfeste Geräte etc.

Vf. bespricht weiter die Unters. von Tonerden und weist auf die möglichen Unterschiede in den Eigenschaften bei gleicher chemischer Zus. hin. Außerdem gibt er an, welche physikalischen Konstanten zur Beurteilung der Tone zu bestimmen sind, nämlich Wasseraufnahme, Zähigkeit, Schwindung an der Luft, im Feuer, Beginn des Schmelzens, der Verglasung, Farbe. (Chem. News 93. 167 bis 169. 12/4.)
MEUSSER.

P. Guigues, *Zinnober und Berlinerblau*. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 15. 18; C. 1902. I. 363.) Vf. berichtet über 2 weitere Betrügereien in Beirut, welche Zinnober und Berlinerblau betreffen. Der fragliche Zinnober erwies sich als ein Gemisch von nahezu reiner Mennige mit 2% Eosin, das Berlinerblau als ein durch Eisblau verstärktes Ultramarin, welches 5,25% Gips enthält. Im Anschluss hieran beklagt sich Vf. darüber, daß die türkischen Zollbehörden an der Elbe fabrizierte, billige Kognaks der besten Marken passieren lassen. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 375—77. 16/4. Beirut.)
DÜSTERBEHN.

J. Kent Smith, *Vanadium als Stahlbildner*. Die Arbeit ist im wesentlichen technischer Natur und behandelt insbesondere die mechanischen Eigenschaften, wie Elastizitätsgrenze, Zugfestigkeit, Torsion, Verlängerung etc., z. T. in Bezug auf die Behandlung durch Glühen und Kühlen. Das wesentlich den Chemiker Angehende sind die Schiffe von verschiedenen behandelten Stählen, die ohne eingehende Erläuterungen in 16 Figuren des Originals wiedergegeben sind. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 291—95. 16/4. [14/3.*] Liverpool.)
MEUSSER.

Georg Buchner, *Verbesserungen und Neuerungen auf dem Gebiete der Galvanoplastik und Galvanostegie*. Enthält: Vorbehandlung nicht metallischer Gegenstände, wie Holz, Terrakotta, Gips, Glas, Wachs etc. zwecks nachheriger Aufbringung von galvanischen Metallüberzügen, ferner Galvanoplastik auf Glas oder Porzellan. (Elektrochem. Ztschr. 13. 1—3. April. München.)
BLOCH.

Erich Müller und Paul Bahntje, *Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation)*. Es ist bekannt, daß gewisse Kolloide, wie z. B. Gelatine, die Ausfällung anderer Kolloide verhindern. Nimmt man nun an, daß die Metalle bei ihrer kathodischen Abscheidung ebenso wie bei ihrer chemischen Reduktion primär als Kolloide entstehen, so muß eine Beeinflussung der kathodischen Metallabscheidung durch solche Schutzkolloide möglich sein. Dementsprechende Erfahrungen sind z. B. beim Cu und Pb mehrfach gemacht worden. Die Vf. untersuchen die Erscheinung für Cu näher, indem sie in 5 hintereinander geschalteten Trögen angesäuerte CuSO_4 -Lsg. in reinem Zustande und bei Ggw. von Gelatine, Eiweiß, Gummilsg. und l. Stärke mit einer Stromdichte von 0,0033 Amp./qcm elektrolysieren. Gelatine und Eiweiß verändern das abgeschiedene Cu sehr stark, indem sie ihm ein prachttvoll glänzendes Aussehen erteilen. Gleichzeitig nimmt das Gewicht der abgeschiedenen Metallmenge zu, weil, wie sich analytisch nachweisen liefs, auch geringe Mengen (etwa 2%) des organischen Kolloids mit ausgeschieden werden. Es wird angenommen, daß sich in der Lsg. durch die Einw. des Schutzkolloids ein komplexes Kolloid bildet, und daß dieses durch den Strom elektroendosmotisch an die Kathode geprefst wird. Daß Eiweiß in saurer Lsg. zur Kathode wandert, ist bekannt; das Gleiche wird für Gelatine nachgewiesen. In stark saurer Lsg. wirken auch Gummi und Stärke in gleicher Weise wie Gelatine und Eiweiß. Ist die Lsg. des organischen Kolloids trübe, so erhält man keinen spiegelnden Überzug. Die Elektrolyse unter Zusatz von Gelatine eröffnet beim Cu die Möglichkeit der direkten Glanzgalvanisation.

(Z. f. Elektroch. 12. 317—21. 20/4. [20/3.] Braunschweig. Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

O. Mohr, *Chemie der Gärungsgewerbe*. Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 566—69. 30/3. 619—25. 6/4. [21/2.]) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 169538 vom 13/12. 1903. [5/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155563 vom 2/12. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. 156450;

C. 1904. II. 1628.)

Guillaume Daniel Delprat, Broken Hill, Neu-Süd-Wales, *Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart*. Die durch das Verf. des Hauptpat. erzielten Vorteile — gute Scheidung und geringer Säurebedarf — werden in noch höherem Malse als mit den im Hauptpatent u. ersten Zusatzpatent 156 450 genannten Substanzen mit einer Kochsalzlg. (gesättigt oder ungesättigt) erreicht, die S., vornehmlich Schwefelsäure (etwa 2% stark), enthält. Die Fl. kann durch einen Einlaß am Boden des Gefäßes oder etwas über jenem eingeführt werden, während gepulvertes Erz oben oder nahezu oben mit jedem geeigneten Mittel eingebracht wird. Ein die Sulfide einschließender Schaum steigt an die Oberfläche, von wo er abgezogen, abgeblasen oder sonstwie zum Abfließen gebracht wird. Die Rückstände werden am Boden abgezogen.

Kl. 10c. Nr. 169117 vom 31/12. 1902. [2/4. 1906].

Martin Ekenberg, Stockholm, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung, nassen Torf in ununterbrochenem Betrieb in erhitzten, mit Vorschubvorrichtungen versehenen Rohren unter Druck so stark zu erhitzen, daß er leicht entwässert werden kann*. Um das Entwässern des Torfes zu erleichtern, wird er bisher in geschlossenen Behältern unter Druck so hoch erhitzt, daß die schleimigen, das W. zurückhaltenden Bestandteile des Torfes zerstört werden. Dies ist nicht wirtschaftlich, u. derselbe Zweck wird nun dadurch erreicht, daß man den Torf in ununterbrochenem Betrieb durch auf beiden Seiten offene, mit Vorschubvorrichtungen versehene, erhitzte Rohre unter Druck hindurchtreibt, was dadurch erzielt wird, daß der Torf auf seinem Wege durch jedes Rohr in letzteres überall schließenden, abdichtenden Schichten gehalten wird, wobei durch Anwendung langer und enger Rohre ein genügender Widerstand gegen Herausschleudern der Torfmasse durch den im Rohrrinnen herrschenden Druck erzielt wird. Hierbei erfolgt die äußere Beheizung der Rohre vorteilhaft nur in einem Teil, z. B. der Mitte derselben, u. die Vorwärtsbewegung des Rohtorfs in benachbarten oder ineinander gelegten Rohren oder Trommeln in entgegengesetzten Richtungen, um auf diese Weise den bestmöglichen Wärmeaustausch zwischen der h. Torfmasse und dem eintretenden k. Rohtorf zu erzielen. Die Enden der Rohre oder Trommeln werden dicht aneinander oder ineinander gelegt, u. der Raum zwischen ihnen wird mit einem Wärme leitenden Mittel, z. B. W., ausgefüllt; auch erstrecken sich vorteilhaft die Rohre außerhalb der Erhitzungsstelle so weit, daß ein genügender Wärmeaustausch zwischen den eintretenden und den austretenden MM. stattfindet; auch können die Erhitzungsstellen der Rohre erweitert sein, damit der Torf hier langsamer vorwärts bewegt und infolgedessen stärker erhitzt wird.

Kl. 12e. Nr. 169514 vom 26/4. 1905. [0/4. 1906].

(Der diesem Patent zu Grunde liegenden Anm. ist die Priorität der engl. Anm. vom 16/6. 1904 zuerkannt.)

Sir James Dewar, Cambridge, Engl., *Verfahren zum Absorbieren von Gasen und Dämpfen mittels Holzkohle*. Die bekannte Absorptionskraft der Holzkohle wird durch das neue Verf. dadurch wesentlich gesteigert, daß die in Berührung mit dem zu absorbierenden Gase zu bringende Holzkohle ungefähr auf den Kp. der zu absorbierenden Gase abgekühlt wird; so absorbiert z. B. eine aus Kokosnußschalen hergestellte Kohle bei 0° und 760 mm Druck 4 ccm Wasserstoff oder 18 ccm Sauerstoff, während sie auf -180° abgekühlt 135 ccm Wasserstoff oder 230 ccm Sauerstoff verschluckt. Auf diese Weise kann man in einfacher Weise hohe Vakua erzeugen, indem die mit dem ausgepumpten Gefäß in Berührung gebrachte Holzkohle noch die restierenden Gasmengen absorbiert. Dies kann z. B. bei der Evakuierung von elektrischen Glühlampen, des Innenraumes von DEWARschen Gefäßen zur Aufbewahrung fl. Luft geschehen. Dabei besitzt die Holzkohle auswählende Kraft, welche zur Trennung von Gasgemischen benutzt werden kann. So entsteht beispielsweise, wenn von trockener Luft ein Überschuss über die Menge vorhanden ist, die zur Absättigung der Holzkohle genügt, u. wenn diese Luft über die Holzkohle bei -180° geleitet wird, eine mittlere Zus. der absorbierten Gase von 56% Sauerstoff u. 44% Stickstoff; eine weitere Fraktionierung des so absorbierten Gases kann dadurch erhalten werden, daß die Temperatur der Holzkohle langsam gesteigert wird, wobei die von der Holzkohle absorbierte Luft langsam ausgetrieben und in getrennten Fraktionen aufgefangen wird, deren jede reicher an Sauerstoff als die vorhergehende ist. Auf diese Weise können Sauerstoff oder Stickstoff erhalten werden. Auch kann z. B. Kohlendioxid auf diese Weise entmischt werden, indem man dasselbe in abgekühltem Zustande über auf -80° abgekühlte Holzkohle leitet, welche dann nur die KW-stoffe absorbiert, während sie Wasserstoff und Kohlenoxyd entweichen läßt. Auch kann eine Trennung von Gasen, die in ihrem Kp. sehr verschieden sind, auf diese Weise bewirkt werden.

Es werden z. B. die höchst flüchtigen Bestandteile der Luft, Wasserstoff, Neon und Helium, sehr unvollkommen von der Holzkohle absorbiert, wenn sie auf -180° abgekühlt wird, so daß diese Gase in dem Teil der Luft, welcher nicht durch die Kohle kondensiert worden ist, stark konzentriert werden. Wenn dieses nicht kondensierte Gas aus dem Gefäß, das die abgekühlte Holzkohle enthält, ausgepumpt wird, kann man dadurch Wasserstoff, Helium und Neon von der Hauptmasse der anderen Bestandteile der Luft trennen. Wenn es beabsichtigt wird, die weniger flüchtigen Gase der Luft, die als Krypton und Xenon bekannt sind, abzuscheiden, so wird die auf die Temperatur von fl. Luft abgekühlte Holzkohle für längere Zeit einem Luftstrom ausgesetzt. Wenn man dann die Temperatur, wie vorher ausinandergesetzt, langsam steigen läßt, gibt die Holzkohle ein Gas ab, das reicher an Sauerstoff als an Stickstoff ist. Das in der Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibende Gas kann durch Erhitzen der Kohle und Auspumpen gewonnen werden, und dieses Gas enthält nach dem Abscheiden von Kohlensäure und flüchtigen organischen Stoffen das Krypton und Xenon zusammen mit Stickstoff und Sauerstoff, aus welcher Mischung die beiden erstgenannten Gase durch Verflüssigung und Fraktionierung in der gewöhnlichen Weise abgeschieden werden können. Anstatt daß den durch die abgekühlte Holzkohle absorbierten Gasen oder Dämpfen gestattet wird, sich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck auszudehnen, kann das Anwärmen der Holzkohle in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden, wobei dann die erhaltenen Gase unter Druck bleiben, die in diesem Zustand zwecks späteren Verbrauches aufbewahrt werden können.

Kl. 12i. Nr. 169564 vom 6/2. 1900. [2/4. 1906].

R. P. Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Trennung der Bestandteile von flüssiger Luft*. Verss. haben gezeigt, daß die fl. Stickstoff und Sauerstoff im gewöhnlichen Verhältnis enthaltende Luft, der reine fl. Stickstoff und der reine fl. Sauerstoff verschiedene Kpp. haben. Die Verflüchtigungspunkte des reinen fl. Stickstoffs und der fl. atmosphärischen Luft liegen sehr nahe beisammen. Der fl. Sauerstoff ad. bei einer Temperatur, die ungefähr 13° höher liegt als die Siedetemperatur der atmosphärischen Luft. Diese Verschiedenheit in den Verflüchtigungseigenschaften der in Frage stehenden Fl. erklären es, daß, wenn man die fl. Luft verdampfen läßt, die sich entwickelnden Gase in Bezug auf ihre Zus. einer fortwährenden Veränderung unterworfen sind. Bei Beginn der Dest. der fl. atmosphärischen Luft entwickeln sich zunächst sehr stickstoffreiche und sauerstoffarme Gase. Wenn die Dest. einige Zeit gedauert hat, und die Fl. etwa zur Hälfte verdampft ist, so sind die entweichenden Gase schon sauerstoffreicher, und die Fl. ad. bei einer um 3—4° höheren Temperatur, als bei Beginn der Dest. Ist endlich die Fl. bis etwa auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens verdampft, so sind die aus der übrigbleibenden Fl. sich entwickelnden Gase sehr sauerstoffreich und stickstoffarm geworden. Die Siedetemperatur ist von Beginn bis zum Ende des Vorganges allmählich um etwa 13° gestiegen.

Auf diesen physikalischen Tatsachen beruht das vorliegende Verf. zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft in einem wirtschaftlich rationellen und kontinuierlichen Gange; dasselbe besteht darin, daß man die fl. Luft durch Beheizung mit atmosphärischer Luft, die ihrer Verflüssigung nahe ist, zur fraktionierten Vergasung bringt, indem man einen Strom fl. Luft neben der unter weniger als 20 Atmosphären Druck stehenden, als Heizmittel benutzen, zu verflüssigenden Luft hinfließen läßt. Dabei kann man aus den einzelnen Teilen des App. die dem obigen gemäß verschieden zusammengesetzten Vergasungsprodd. getrennt abziehen. Die als Heizmittel verwendet gewesene, schließlicly verflüssigte Luft wird dann wieder einem Strom ihrer Verflüssigung nahen Luft entgegen geführt, wobei sie selbst wieder fraktioniert vergast unter B. einer neuen Menge fl. Luft etc.

Kl. 17g. Nr. 169359 vom 13/12. 1902. [28/3. 1906].

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Luft*. Das neue *Luftverflüssigungsverfahren* besteht im wesentlichen darin, daß man eine im Kreislauf arbeitende Kompressionskälteanlage mit fl., kohlenstofffreier Luft als Kälteträger arbeiten läßt, wobei eine von dieser fl. Luft ständig umgebene Rohrschlange derart abgekühlt wird, daß andere frische, unter Druck zugeführte Luft in dieser Schlange verflüssigt und als solche aus derselben abgeführt wird. Da hier ein von Kohlensäure freier, fl. Luftstrom ständig kreist, so werden Verstopfungen durch ausgeschiedene feste Kohlensäure in den Maschinen etc. vermieden. Dabei kann bei der Kälteanlage die diabatische Entspannung irgendeines Motors benutzt werden. Die zur Ausführung dieses Verf. benutzte Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein die fl. Luft u. die Rohrschlange enthaltender Behälter zugleich Cylinder und Kolben eines Motors in sich aufnimmt, in welchem die beim Abkühlen der Schlange verdampfte, darauf wieder komprimierte und abgekühlte Luft durch gesteuerte Ventile eingelassen u. einer starken Expansion ausgesetzt wird, infolge deren ein Teil der Luft sich fl. niederschlägt und in den Behälter abfließt, während die nicht niedergeschlagene Luft von neuem den Weg zum Kompressor und Kühler macht.

Kl. 12i. Nr. 169729 vom 7/5. 1902. [11/4. 1906].

M. Neumann, Haren, Belgien, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure*

in mehreren hintereinander geschalteten, nach Art der Glovertürme mit nitroser Schwefelsäure berieselten turmartigen Apparaten. Die Verwendung mehrerer hintereinander geschalteter, nach der Art der Glover mit nitroser Schwefelsäure berieselter Türme zur Erzeugung von Schwefelsäure ist an sich bereits bekannt. Eine solche Apparatur bezweckt jedoch lediglich einen einfachen Ersatz der Bleikammern durch mit Verteilungskörpern teilweise ausgesetzte Türme, wodurch infolge der stärkeren Durchmischung der Gase und erhöhter Reibung der Moleküle gegeneinander eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Gasgemisches statt hat. Im übrigen werden bei Anwendung derartiger Apparaturen nach den für den Kammerprozess geltenden u. durch die Praxis bestätigten Reaktionsgleichungen mittels 1 Mol. N_2O_3 ($= 2NO + O$) auch nur 2 Mol. H_2SO_4 gebildet, wogegen im Gloverprozess durch dieselben beiden Moleküle NO , die hier als solche in Reaktion treten, während sie im Kammerraum als N_2O_3 wirksam sind, 3 Mol. H_2SO_4 gebildet werden. Die gleiche Menge NO hat demnach im Glover in demselben Raume eine um 50% größere Wirksamkeit. Während im Kammerprozess nur für Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme bei inniger Gasmischung Sorge zu tragen ist, muß im Gloverprozess zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure mittels SO_2 u. H_2O (also zur Denitrirung) eine gewisse hohe Temperatur angewendet werden, wie sie ja auch unten im Glover vorhanden ist. Dieser Vorgang schließt wegen der Reduktion des N_2O_3 zu NO eine endothermische Reaktion in sich, verläuft also unter Absorbierung eines Teils der Schwefelsäurebildungswärme, der in dem darauffolgenden Prozess (dem Nitrosylbildungsprozess) neben dessen Reaktionswärme wieder abgegeben wird (weil Oxydation des NO zu N_2O_3 erfolgt), so daß in dieser Phase eine viel energischere Kühlung erforderlich wird als beim Arbeiten mit dem Kammerprozess. Da somit abwechselnd Wärme u. Kälte einwirken müssen, so kann der Prozess nur in scharf begrenzten, aufeinander folgenden Phasen erfolgen, bezw. nur dann, wenn heiße und kalte Zonen abwechseln. Obwohl die gleiche Menge NO nach der Glovergleichung allein schon in demselben Raume eine um 50% größere Wirksamkeit entfaltet als nach der Kammergleichung, so wird diese Wirkung im Glover selber noch ganz bedeutend dadurch gesteigert, daß aus bekannten Gründen der Gloverprozess sehr viel schneller verläuft als der relativ träg arbeitende Kammerprozess. Das neue Verf. verwertet nun diese Tatsachen, um durch Schaffung von aufeinanderfolgenden, räumlich und zeitlich getrennten h. und k. Zonen in mehreren hintereinander geschalteten Glovern den so überaus fruchtbaren Gloverprozess für den weiteren Verlauf der Schwefelsäurefabrikation nutzbar zu machen, u. zwar dadurch, daß im oberen Teil der Glover Kühlzonen und im unteren Teil Heizzonen durch Anbringung entsprechender Kühl-, bezw. Heizvorrichtungen, welche kühlend, bezw. erwärmend auf die Gase, bezw. die nitrose Schwefelsäure einwirken, geschaffen werden, und zwar derart, daß die Temperatur der aufeinanderfolgenden Heizzonen in dem Maße steigt, wie der Gehalt der Gase an schwefeliger S. abnimmt. Technisch vorteilhaft ist der Prozess so lange, als der Überschufs von SO_2 über den Sauerstoff groß ist, so daß die zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure nötigen Temperaturen, die, wie schon gesagt, um so höher sein müssen, je ärmer die Gase an SO_2 werden, mit den im Betriebe zu Gebote stehenden billigen Mitteln erreicht werden können. Die Apparatur kann an sich mannigfaltig sein und u. a. aus zwischen Glover und Bleikammer eingeschalteten oder sich an den Glover allein anschließenden Kanälen, Türmen etc. bestehen, in denen für Schaffung von aufeinanderfolgenden h. und k. Zonen durch Einführung von Wärme u. durch Kühlung Sorge getragen ist.

Kl. 12r. Nr. 169444 vom 4/6. 1904. [2/4. 1906].

Carl Francke, Bremen, Kolonnendestillationsapparat für Ammoniakwasser. In

den Destillationsapparaten für Ammoniakwasser erfolgt die Einw. von Dampf, bezw. Kalk auf das Gaswasser in einzelnen Kammern einer Kolonne, die derart eingerichtet ist, daß das Gaswasser zwangsläufig um Glocken fließt, die in das W. eintauchen, und unter denen der Dampf hervortritt. Da der zum Austreiben der fixen Ammoniakbestandteile dem Gaswasser zugesetzte Kalk stets im Überschuss eingebracht wird, so setzt sich in den Kammern der Kolonne sehr leicht ein Schlamm ab, der dann zu Verstopfungen Anlaß gibt und ein Reinigen des App. notwendig macht. Dieser Übelstand soll nun dadurch vermieden werden, daß das Eintauchen der Glocken der Kolonne in die Fl. von außen geregelt werden kann, um dadurch einmal die Einw. zwischen Dampf und Wasser durch mehr oder weniger starkes Durchschlagen des Dampfes zu regeln und andererseits ein bequemes Reinigen des App. zu ermöglichen. Um den App. während des Betriebes zu reinigen, werden die Glocken vollständig gesenkt, und der Dampf wird dann stärker durch den App. gelassen, wodurch der abgesetzte Schlamm aufgewühlt u. mit dem W. weggeführt wird. Soll ein Reinigen der Kolonne durch die seitlich an jeder Kammer derselben angebrachten Reinigungsöffnungen erfolgen, so werden die Glocken vollständig gehoben, so daß man bequem unter sie gelangen kann.

Kl. 121. Nr. 169293 vom 10/11. 1903. [2/4. 1906].

Edgar Arthur Ashcroft, Weston (Cheshire, Engl.), *Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzen unter Verwendung einer flüssigen Metallkathode*. Man hat bereits bei elektrolytischen App., bei denen das als Kathode dienende fl. Metall, z. B. geschmolzenes Blei, bei der Darst. von Ätznatron aus geschmolzenem Kochsalz beständig zwischen Bildungs- und Zersetzungszelle des Natriumamalgams in Umlauf gehalten wird, zur Bewegung der fl. Kathode magnetische Kraftlinien benutzt, diese aber nur in unvollkommener Weise ausgenutzt. Dies geschieht nun in hohem Maße, indem man unter der einen zur Abscheidung des Metalls des Elektrolytsalzes dienenden Zelle den einen Magnetpol und unter der anderen Zelle, in welcher das aufgenommene Metall wieder abgegeben wird, den Gegenpol stellt, so daß die Kraftlinien im wesentlichen von einem Elektrodenraum zum anderen durch die Schicht des fl. Elektrodenmetalls verlaufen müssen. Man kann auch nur eine in zwei Abteilungen geteilte Zelle anwenden und dann unter jede Abteilung einen Pol stellen.

Kl. 21r. Nr. 169547 vom 12/10. 1905. [10/4. 1906].

Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg, *Metalladerkohle*. Diese für Bogenlampenbeleuchtung zu verwendende Metalladerkohle ist dadurch gekennzeichnet, daß der Dochtkanal u. der Kanal für die Metallader miteinander in Verb. stehen, so daß Dochtmasse bei ihrem Einpressen vom Dochtkanal aus in den Kanal für die Metallader eintreten kann, infolgedessen die leitende Dochtmasse die Metallader umschließt und nach ihrem Erstarren eine sehr gut leitende Verb. zwischen der Metallader und dem Kohlenmantel herbeiführt.

Bibliographie.

- Abbe, E., *Gesammelte Abhandlungen*. (3—4 Bände.) Band II: *Wissenschaftliche Abhandlungen aus verschiedenen Gebieten; Patentschriften; Gedächtnisreden*. Jena 1906. gr. 8. IV und 346 SS. mit 7 Tafeln u. 16 Figuren. Mark 7,50.
Band I. 1904. 494 SS. mit 1 Bildnis, 2 Tafeln und 29 Fig. Mark 9.

- Aschan, O.**, Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905. gr. 8. XLV und 1163 SS. mit 4 Figuren. Mark 40.
- Cheever, B. W.**, Select Methods in Inorganic Quantitative Analysis. 4. edition, revised and enlarged by F. C. Smith. Ann Arbor, Mich. 1905. 8. cloth, Mark 10.
- Cohn, P.**, Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu St. Louis, 1904 (unter Rücksichtnahme auf das Unterrichtswesen). Bericht erstattet auf Einladung des k. k. Handelsministeriums. Wien 1905. gr. 4. 111 SS. Mark 4,20.
- Edmunds, C. W.**, and **Cushney, A. C.**, Laboratory Manual in Experimental Pharmacology. Ann Arbor, Mich. 1905. 8. 240 pg. cloth. Mark 7,50.
- Gregory, J. C.**, Short Introduction to the Theory of Electrolytic Dissociation. New-York 1905. 8. 76 pg. cloth. Mark 2,50.
- Gutbier, A.**, und **Birkenbach, L.**, Praktische Anleitung zur Mafsanalyse. Erlangen 1905. 8. IV u. 87 SS. mit Schreibpapier durchschossen. Leinenband. Mark 2.
- Henri, V.**, Cours de Chimie physique, avec application à la Chimie et à la Biologie. Fascicule 1. Paris 1905. gr. in-8.
Prix de souscription pour l'ouvrage complet (2 fascic.) Mark 12.
- Hinds, J. I. D.**, Chemistry by Observation, Experiment and Induction. Laboratory manual for Students. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1905. 8. 349 pg. with 57 figures. cloth. Mark 5.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 2. Braunschweig 1904. gr. 8. SS. 241—480. Mark 10.
- Low, A. H.**, Technical Methods of Ore Analysis. New-York 1905. 8. X and 273 pg. with 14 figures. cloth. Mark 15.
- Morgan, J. L. B.**, Elements of Physical Chemistry. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1903. 8. X and 372 pg. with figures. cloth. Mark 8,50.
- Ramsay, W.**, Moderne Chemie. Übersetzt von M. Huth. Teil II: Systematische Chemie. Halle 1906. 8. V und 395 SS. Mark 3.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 156 und 400 SS. mit Fig. Mark 5.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band X. Heft 10: Meyer, J., Die Phasentheorie u. ihre Anwendung. Stuttgart 1905. gr. 8. 50 SS. mit 23 Figuren. Mark 1,20.
- Snyder, H.**, Soils and Fertilizers. New edition, entirely rewritten. Easton, Pa., 1905. 8. cloth. Mark 7,50.
- Städeler-Kolbe**, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. 13., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von H. Abeljanz. Zürich 1905. 8. XIII u. 128 SS. Leinenband. Mark 3.
- Stillman, T. B.**, Engineering Chemistry. New edition, entirely rewritten. Easton, Pa., 1905. 8. with 139 illustrations. cloth. Mark 22,50.
- Theunis, A.**, Chimie analytique. 2 parties. Louvain 1905. 8. VII et 128 pg. av. 6 tableau et 1 planche coloriée. Mark 4.
- Wieler, A.**, Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen. Mit Anhang: OSTER, Exkursion in den Stadtwald von Eschweiler zur Besichtigung der Hüttenrauchbeschädigungen am 5. September 1887. Berlin 1905. gr. 8. VII und 427 SS mit 1 Tafel und 19 Abbildungen. Mark 12.