Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 25. 20. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die Beziehungen der Hydrate zu den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens von wässerigen Lösungen. XVI.* (Vgl. S. 4.) Im allgemeinen sind Elektrolyte bei höheren Temperaturen ein wenig schwächer dissociiert als bei tieferen, was mit der Theorie von DUTOIT und ASTON (Zusammenhang zwischen Association des Lösungsmittels und Dissociation des Gel.) zusammenstimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen wächst nicht nur, weil die Viskosität des Lösungsmittels abnimmt, sondern auch, weil die Masse des Ions kleiner wird, durch Abspaltung von Wassermolekeln. Danach müssen die am stärksten hydratisierten Ionen den gröfsten Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens haben; das folgt aus nachstehender Tabelle:

Salz	Temperaturkoeffizient 25—35° $v = 2$	$v = 1024$	Salz	Temperaturkoeffizient 25—30° $v = 2$	$v = 1024$
NH_4Cl . . .	2,07	2,94	$Ca(NO_3)_2$ . .	2,38	4,88
NH_4Br . . .	2,16	2,86	$CoCl_2$ . . .	2,54	4,95
KCl	2,13	2,84	$MgCl_2$ . . .	2,55	4,59
KJ	2,09	2,91	$SrBr_2$ . . .	2,93	5,27
KNO_3 . . .	1,86	2,71	$CuCl_2$ . . .	2,15	5,04
$CaCl_2$ . . .	3,11	5,61			

Man kann in erster Annäherung den Gehalt an Kristallen der Hydratisierungskraft proportional setzen. Salze mit gleicher Hydratisierungskraft haben etwa die gleichen Temperaturkoeffizienten. Eine scheinbare Ausnahme ist $CuCl_2$, das aber trotz des niedrigen Gehaltes an Kristallen (2 aq.) eine sehr hohe Hydratationskraft besitzt. Da die Komplexität der Hydrate mit der Verdünnung steigt, wachsen auch die Temperaturkoeffizienten. (Amer. Chem. J. **35**. 445—50. Mai. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Bragg, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch die α-Teilchen des Radiums.* Die Abhandlung bildet die Fortsetzung u. Bestätigung früherer Unterss. (S. 1523 und Philos. Mag. [6] **10**. 318; C. **1905**. II. 1013). Der Wirkungsbereich der α-Partikeln ist eine bequem und exakt zu messende Gröfse, die proportional der Wurzel aus dem At.-Gew. des Gases ist, in welchem die Absorption erfolgt. Der Gesamtbetrag der Ionisation ist dagegen nicht so einfach zu messen u. hängt auch von dem Molekularzustande des Gases ab. Beide Gröfsen wurden in einer Mischung von *Pentan* u. Luft u. in *Acetylen* bestimmt. Es ergab sich:

$$\frac{\text{Ionisation in Pentan}}{\text{Ionisation in Luft}} = 1{,}41; \quad \frac{\text{Ionisation in } C_2H_2}{\text{Ionisation in Luft}} = 1{,}29.$$

Die Wirkungssphäre der α-Teilchen ist in Pentan 2,95 cm (bei 41,15 cm Druck), in C_2H_2 = 4,57 cm (bei 76,3 cm Druck), während sie in Luft bei 76 cm

Druck 4,83 cm beträgt. Das Absorptionsvermögen des Pentans ist 3,14-mal, das des Acetylens 1,11-mal so grofs wie das der Luft.

Das α-Partikel verliert seine Energie durch Kollision mit den Atomen u. durch das Austreiben von Elektronen aus diesen. Eine derartige Ionisation findet auch in festen Stoffen statt, also auch in radioaktiven Stoffen selbst. Dieser Vorgang ist wahrscheinlich die Ursache der langsam wandernden Elektronen, die neuerdings von mehreren Forschern beobachtet worden sind.

Schliefslich wendet sich Vf. gegen eine von BECQUEREL früher gegebene Deutung der magnetischen Ablenkung der α-Strahlen (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 485; C. **1905**. II. 1157). (Philos. Mag. [6] **11**. 617—32. Mai.) SACKUR.

W. R. Bousfield, *Ionengröfse in Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen.* Die Leitfähigkeit, bez. die Ionengeschwindigkeit einer Lsg. ist abhängig von der Form und Gröfse der Ionen und der Viskosität des Mediums. Es ist zwar schwierig, aber wichtig, diese einzelnen Einflüsse zu trennen. Der Vf. hat früher eine Formel entwickelt, welche gestattet, den Radius der — wahrscheinlich hydratisierten — Ionen zu berechnen (Z. f. physik. Ch. **53**. 257; C. **1905**. II. 1404). In der vorliegenden Abhandlung werden notwendige Bestst. ausgeführt, um den Radius für Lsgg. von NaCl u. KCl aus den Leitfähigkeiten zu berechnen; er nimmt entsprechend der Hydratation mit wachsender Verdünnung zu. Ferner wird abgeleitet, dafs die HITTORFschen Überführungszahlen und die Viskositäten der Lsgg. lineare Funktionen des Ionendurchmessers sein müssen, während die DD. der Lsgg. und die Gefrierpunktserniedrigungen durch das Volumen der Ionen, d. h. die Menge des verbundenen W., bestimmt werden. Diese beiden neuen Gesetze wurden mit grofser Annäherung an der Erfahrung bestätigt und beweisen die Bedeutung des als „Ionenradius" eingeführten Begriffes. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 377—84. 30/4. [8/2.*].) SACKUR.

P. Ehrenfest, *Zur Stabilitätsfrage bei den Bucherer-Langevin-Elektronen.* Nach den Messungen von W. KAUFMANN (S. 209 und 1977) ist die LORENTZsche Hypothese vom deformierbaren Elektron unhaltbar; ob das Elektron absol. starr (ABRAHAM) oder zwar von konstantem Volumen, aber deformierbar ist (BUCHERER-LANGEVIN), läfst sich nicht entscheiden. Vf. glaubt, dafs ein Elektron, wie BUCHERER und LANGEVIN es sich vorstellen, instabil ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 302—3. 1/5. [20/3.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Victor Fischer, *Das leichteste Gas.* A. SCHMIDT hat S. 730 für das Mol.-Gew. des leichtesten Gases eine Formel abgeleitet, in der der Faktor $67{,}4 \times 10^{-9}$ eine Rolle spielt. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die Gravitationskonstante fast denselben Wert hat, $67{,}0 \times 10^{-9}$, u. hält die Übereinstimmung nicht für zufällig. Elektrische Ladung und M. sind identische Rechnungsgröfsen; der Nachweis eines Weltraumgases als wesentlicher Träger der elektrischen Erscheinung ist eine weitere Bestätigung dafür. (Physikalische Ztschr. **7**. 367—68. 15/5. [22/3.] Darmstadt.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Becquerel, *Einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums und der durch Radiumemanation aktiv gemachten Körper.* (Philos. Mag. [6] **11**. 722—28. — C. **1906**. I. 989. 1394.) SACKUR.

Bertram Hopkinson, *Explosionen von Leuchtgas und Luft.* Es wurde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Flamme in Leuchtgas-Luftgemischen untersucht; das Gas befand sich in einem geschlossenen Kessel u. wurde an einer Stelle durch einen Funken entzündet. Gleichzeitig wurden auf einer rotierenden Trommel

der Druck u. die Temperaturen verschiedener Stellen des Gasgemisches registriert. Letzteres erfolgte durch mehrere Widerstandsthermometer aus Pt. Die Ankunft der Flammen an jedem Drahte ist durch ein plötzliches Steigen seines Widerstandes gekennzeichnet. Der Kessel hatte eine cylindrische Form u. 6,2 Kubikfuſs Inhalt; die Entzündung erfolgte in der Mitte. In einer Mischung von 9 Vol. Luft und 1 Vol. Gas wurde z. B. der Maximalüberdruck von 82 Pfund pro Quadratzoll in einer Viertelsekunde erreicht; die Entflammungsgeschwindigkeit ist nach den verschiedenen Seiten unregelmäſsig; im Durchschnitt beträgt sie 150 cm/Sek. Kurz nach der Entzündung beträgt die Temperatur im Mittelpunkt etwa 1225°, steigt aber infolge der adiabatischen Kompression auf etwa 1900°. Nach Beendigung der Verbrennung gleichen sich die Temperaturdifferenzen innerhalb des Gemisches rasch aus. In verdünnteren Gasgemischen sind die Resultate abweichend, doch können sie ebensowenig wie die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und der notwendigen Korrektionen im Referat wiedergegeben werden. Die spez. Wärmen von W. und CO_2 bei konstantem Vol. müssen die der Luft zwischen 55 und 1230° um etwa das $2^1/_2$-fache übersteigen.

Die Unters. hatte hauptsächlich den Zweck, die sogen. „Unterdrückung von Wärme" bei Explosionen aufzuklären, d. h. die Erscheinung, daſs der erreichte Gasdruck nur etwa $^2/_3$ von demjenigen beträgt, welcher aus den Verbrennungswärmen berechnet werden kann. Die Ursache ist wahrscheinlich in dem starken Ansteigen der spez. Wärme bei hohen Temperaturen zu suchen, doch lassen sich genaue Werte aus Explosionsvorgängen allein nicht berechnen. Für Explosionsmaschinen ergibt sich die Forderung, die Verbrennung so einzurichten, daſs sie in möglichst kurzer Zeit vollständig wird. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 387—413. 30/4. [8/2.*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

B. Kučera und B. Mašek, *Über die Strahlung des Radiotellurs.* I. Die Versuchsanordnung der Vff. unterscheidet sich im Prinzip kaum von der üblichen. Das Radiotellurpräparat befindet sich in einem schmalen Glascylinder u. macht die Luft zwischen einem geerdeten und einem geladenen Drahtnetz leitend. Das geerdete Netz bildet die eine Platte des Kondensators, deren andere direkt auf dem Elektroskop aufsitzt. Die schief emittierten Strahlen werden abgeblendet. Die Ionisation ist für einen gewissen Abstand des Präparates vom Drahtnetz ein Maximum, wie bei den α-Strahlen des Ra. Altern des Präparates verändert den Charakter der Strahlung gar nicht, nur die Intensität. Die Resultate stützen die RUTHERFORDsche Hypothese, daſs das Radiotellur mit dem Ra-F. identisch ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 337—40. 15/5. [Februar.] Prag. K. K. physikalisch. Inst. böhm. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. K. H. Inglis, *Die isotherme Destillation von Stickstoff und Sauerstoff und von Argon und Sauerstoff.* Über die Zus. des Dampfes eines fl. Gemisches bei tiefen Temperaturen ist noch wenig bekannt, Vf. setzt daher die Verss. von BALY (Philos. Mag. [5] **49**. 517; C. **1900**. II. 81) fort. Der benutzte App. war dem von ZAWIDZKI beschriebenen ähnlich (Z. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005); der Dampf zirkuliert wiederholt durch die sd. Fl., bis keine Änderung seiner Zus. mehr eintrat. Zur Konstanthaltung der Temperatur dient ein Vakuumgefäſs mit 600 ccm fl. Luft, deren Siedetemperatur durch Veränderung des Druckes konstant gehalten wurde.

Die Veränderung des Druckes während eines Vers. betrug nicht mehr als ±0,5 mm, was einer Temperaturschwankung von im Mittel 0,02° entspricht. Zur

Analyse des Dampfgemisches dienten ca. 12—13 ccm; der Sauerstoff wurde durch weifsen P absorbiert u. das zurückbleibende Vol. gemessen. Verss. mit Gemischen von O_2 u. N_2 bei den absoluten Temperaturen von 74,7 u. 79,07°, entsprechend dem Partialdrucke von reinem O_2 von 100 u. 200 mm, führten zu dem bemerkenswerten Resultat, dafs das Verhältnis $N_2 : O_2$ im Dampf eine lineare Funktion desselben Verhältnisses in der Fl. ist. Ist dieses Verhältnis $= C$, und m der Molekulargehalt von N in der Fl., so ist bei 74,7° $C = 6{,}60 - 0{,}028\,m$ und bei 79,07° $C = 5{,}48 - 0{,}0207\,m$. Um die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes zu prüfen, mufs man die Zus. des Dampfes mit der wahren Konzentration der Fl. u. nicht mit dem %-Gehalt vergleichen. Zur Kenntnis der ersteren ist die der D. der Fl. notwendig, und diese kann man näherungsweise nach der Mischungsregel aus den Volumengewichten der reinen Komponenten berechnen. Dann ergibt sich, dafs das HENRYsche Gesetz für N bis zu Konzentrationen von 70% herauf gilt, für O jedoch nicht. O scheint daher in fl. Zustande associiert zu sein. Eine Neuberechnung einiger Versuchsreihen von ZAWIDZKI mit organischen Flüssigkeitspaaren zeigt, dafs associierte Fll. ein ähnliches Verhalten zeigen wie fl. O.

Gemische von *Argon* und O wurden bei 82,09° absol. destilliert; bei dieser Temperatur ist Argon ein fester Stoff. Die gesättigte Lsg. enthält 92,7 Molekularprozente Argon. Die vollständige Durchrechnung der Verss. ist nicht möglich, weil die D.D. der beiden Komponenten nicht bekannt sind. Auffällig ist, dafs der Partialdruck des O über der gesättigten Lsg. viel geringer ist, als in einer gleichzusammengesetzten N-O-Mischung. Die Trennung eines Lösungsmittels von der Lsg. eines festen Stoffes ist daher ziemlich verwickelt, aufser wenn die Temperatur so niedrig ist, dafs der Dampfdruck des gelösten Stoffes vernachlässigt werden kann. (Philos. Mag. [6] **11**. 640—58. Mai. [26/1.*] Univ. College. London.)

SACKUR.

Kurt Arndt, *Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen.* Die Bestst. der Leitfähigkeiten von geschmolzenem NaCl, KCl und $CaCl_2$ durch POINCARÉ (Ann. Chim. Phys. [6] **21**. 289; C. **91**. I. 2) müssen falsch sein, weil der F. dieser Salze höher ist als die von POINCARÉ angegebenen Temperaturen. Der Fehler kann sowohl auf der Temperaturmessung wie auf der Benutzung verunreinigter Salze beruhen. Deshalb hat Vf. Neubestst. vorgenommen, und zwar mit der KOHLRAUSCHschen Methode und Telephon. Zur Vergröfserung des Widerstandes hatte das Leitfähigkeitsgefäfs aus Porzellan die Form eines U-Rohres; die Erhitzung erfolgte im elektrischen Ofen, die Temperatur wurde mit dem Pyrometer abgelesen. Es wurden die Leitfähigkeiten von geschmolzenem KCl, NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und K_2CO_3 gemessen, und zwar bei Temperaturen zwischen 800 u. 1150°. Der Temperaturkoeffizient ist klein und nimmt bei der Mehrzahl der Salze mit steigender Temperatur ab, etwa nach der Formel:

$$K = a[1 + b(t - 900^0) - c(t - 900)^2].$$

Für 1° ändert sich die Leitfähigkeit um etwa 0,1—0,2%. Ähnliche Werte hat auch KOHLRAUSCH für die geschmolzenen Halogensilbersalze gefunden. Ferner ergibt sich, dafs die Leitfähigkeiten der 3 Salze $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ an ihren Schmelzpunkten annähernd gleich werden. Auffallend ist, dafs die Leitfähigkeit von NaCl und KCl angenähert der absoluten Temperatur proportional ist. Die Leitfähigkeit der Salze mit mehrwertigen Ionen steigt durchweg stärker mit der Temperatur an. Na-Salze leiten besser als K-Salze, während in wss. Lsgg. das Umgekehrte zutrifft. Schliefslich wurden die FF. der untersuchten Salze genau bestimmt; die Resultate sind folgende:

Salz	Schmelzpunkt	Salz	Schmelzpunkt
KCl	775° (790)	$BaCl_2$	950° (960)
NaCl	805° (820)	Na_2SO_4	883° (883,2)
$CaCl_2$	774° (780)	K_2CO_3	900°
$SrCl_2$	873°	Na_2CO_3	852° (852)

Die eingeklammerten Werte bedeuten die neuesten in der Literatur angegebenen Bestst. (Z. f. Elektroch. **12.** 337—42. 4/5. [27/3.] Charlottenburg. Elektrochem Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. W. Foote u. G. A. Menge, *Die relative Löslichkeit einiger schwerlöslicher Calcium- und Bariumsalze.* Diz Vff. untersuchen die Löslichkeit der Carbonate, Oxalate und Fluoride von Ca und Ba. Die swl. Ca-Salze werden mit einer $BaCl_2$-, die Ba-Salze mit einer äquivalent konz. $CaCl_2$-Lsg. geschüttelt, bis Gleichgewicht eintritt. Sieht man von Hydrolyse ab, so ist die relative Löslichkeit von Ba- und Ca-Carbonat (bezw. Oxalat) in reinem W. gleich dem Verhältnis der Quadratwurzeln aus ihren Löslichkeitsprodd. Bei vollständiger Hydrolyse treten die Kubikwurzeln an Stelle der Quadratwurzeln. Bei den von den Vff. studierten Umsetzungen und Gleichgewichten ist das Verhältnis gleich der Quadrat- oder der Kubikwurzel aus dem Verhältnis von $CaCl_2 : BaCl_2$, je nachdem, ob gar keine oder vollständige Hydrolyse eintritt. Die Hydrolyse dürfte sehr weitgehend, fast vollständig sein. Das Gleichgewicht in der Rk.: $BaCl_2 + CaCO_3 \rightleftharpoons CaCl_2 + BaCO_3$ wird durch Schütteln bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam erreicht. Es werden Lsgg. benutzt, die schon fast die Gleichgewichtskonzentration besitzen. Nach wochenlangem Schütteln bei Zimmertemperatur (15—21°) ergibt sich für die Carbonate: $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}} = 1{,}31$, $\sqrt[3]{\frac{Ca}{Ba}} = 1{,}20$. Die Vff. acceptieren den zweiten Wert. In einer besonderen Versuchsreihe wird gezeigt, daß das $CaCO_3$ kein $BaCO_3$, wohl aber das $BaCO_3$ eine merkliche Menge $CaCO_3$ aufgenommen hat; denn beim Schütteln mit fast reinem $CaCO_3$ bleibt das Verhältnis 1,21, beim Schütteln mit fast reinem $BaCO_3$ sinkt es auf 1,08. Das Mittel 1,15 halten die Vff. für den wahrscheinlichsten Wert. — Bei Oxalaten spielt Hydrolyse keine Rolle. Es scheinen sich Mischkristalle zu bilden, doch übersteigt der Einfluß der Komplikation nicht die Versuchsfehler. $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}}$ wird gleich 0,22 gefunden. — Die Rk.: $BaF_2 + CaCl_2 = CaF_2 + BaCl_2$ verläuft fast vollständig, so daß eine quantitative Unters. schwierig ist. — Aus den Angaben von KOHLRAUSCH und ROSE, die die Hydrolyse der Carbonate nicht in Betracht gezogen haben, folgt in guter Übereinstimmung mit den vorstehenden Zahlen: $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}}$ für das Oxalat zu 0,11, für das Carbonat zu 1,08. (Amer. Chem. J. **35.** 432—45. Mai. [Februar.] New-Haven Conn. SHEFFIELD Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

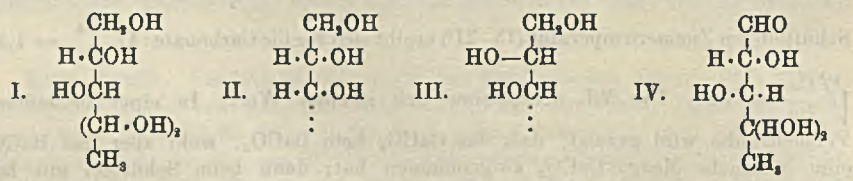
Richard Lucas, *Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente.* Das Vorhandensein schwerer Atome ist ein für den Zerfall günstiges, aber nicht entscheidendes Moment. Die Elektronentheorie legt es nahe, primär aktive Elemente als stark elektropositiv aufzufassen und zu folgern, daß allmählich immer chemisch edlere Typen gebildet werden. Das Ra ist noch unedler als das Ba, läßt sich also schwerer abscheiden, ausgenommen, man arbeitet mit einer Quecksilberkathode. Da das Ra auch aus einer ganz schwachen Lsg. bei Ggw. von viel

Ba leichter Amalgam bildet als Ba (COEHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 811; C. **1904**. I. 992), ist der Unterschied zwischen den Entladungspotentialen beider Elemente erheblich. Es ist unwahrscheinlich, dafs das U die Muttersubstanz des Ra ist. La ist erheblich elektropositiver als Th, Aktinium *B* elektropositiver als Aktinium *A*, Th *X* unedler als Th *A*, Th *A* unedler als Th *B*, in Übereinstimmung mit der entwickelten Theorie. Beim Ra steht die Reihenfolge des Zerfalls ebenfalls in Übereinstimmung mit dem elektrischen Charakter. Ra *D* ist unedler als Ra *F*. Das elektrochemische Verhalten von Ra *A* ist noch unbekannt, so dafs die Beziehung nicht durch die vollständige Reihe hindurch geprüft werden kann; ebenso weifs man nicht, ob sich Ra *C* elektrochemisch zwischen Ra *B* und Ra *D* einschiebt. (Physikalische Ztschr. **7**. 340—42. 15/5. [März.] Leipzig.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

E. Votoček u. J. Bulíř, *Über Rhodeït.* (Beitrag zur Kenntnis der Konfiguration der Rhodeose.) In Ergänzung der Aufklärungsarbeiten über die Konfiguration der *Rhodeose* (vgl. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 248; **25**. 297; **27**. 15; **30**. 20; C. **1900**. I. 803; **1901**. I. 1042; **1902**. II. 1361; **1905**. II. 1527) haben die Vff. nunmehr die aus dem Glucoside Konvolvulin isolierte *Rhodeose* durch Reduktion mit Na-Amalgam in den zugehörigen alkoh. Zucker, *Rhodeït* (I.) übergeführt u. den gewonnenen Zucker mit Vorteil zur partiellen Best. der Konfiguration des Ausgangsmaterials bestimmt. Zu diesem Zwecke setzten sie ihn der Wirkung des *Sorbosebakteriums* aus, das nur Zucker von der Konfiguration II. oder III. (vgl.



BERTRAND, Ann. Chim. Phys. [8] **3**. 181; C. **1904**. II. 1291) zu den entsprechenden Ketosen oxydiert. Da auf diese Weise aus dem Rhodeït keine Spur eines reduzierenden Zuckers erhalten werden konnte, so müssen Rhodeït sowohl wie Rhodeose die für die Einw. des Bakteriums ungünstige Konfiguration I., bezw. IV. oder event. des Spiegelbildes dieser Formeln besitzen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten noch zu entscheiden, haben die Vff. bereits begonnen, die Einw. von HCN auf Rhodeose zu studieren.

Als weiteren Beweis für den Antipodencharakter der Rhodeose und *Fukose* (vgl. C. **1905**. II. 1527) führen Vff. an, dafs sie durch Reduktion eines molekularen Gemisches beider Zuckerarten einen inaktiven, alkoh. Zucker mit wahren Eigenschaften einer racemischen Verb. (*r-Rhodeït* = *r-Fucit*) erhalten haben. Die Oxydation des Rhodeïts mit Br-Wasser und HNO_3 führt in beiden Fällen zur *Rhodeoketose* ohne B. wesentlicher Mengen der Aldose (Rhodeose).

Die Darst. der Rhodeose erfolgte, da die früher benutzte Methode aus Konvolvulin zu geringe Mengen liefert, aus der rohen Droge *Resina jalapae e radice ponderosa* (MERCK), indem die zu Pulver zerriebene Droge im Wasserbade mit Barytlsg. erwärmt und die erhaltene Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 hydrolysiert wurde. — Die Reduktion mit Na-Amalgam zur Gewinnung des *Rhodeïts*, $C_6H_{14}O_5$, geschieht am besten u. raschesten in schwach alkal. Lsg. jedoch so, dafs die Alkalinität der Lsg. nie über ½% NaOH anwächst. Die Reduktionsfl. wird nach dem Abgiefsen

vom Hg neutralisiert und eingedampft; von dem sich gleichfalls ausscheidenden Na_2SO_4 trennt man den Rhodeït durch absol. A.; weifse Täfelchen, F. 153,5°; destilliert unzersetzt; ll. in W., wl. in A., $[\alpha]_D$ in 5,9%ig. Lsg. = —1,45°; $[\alpha]_D^{21}$ in 10% Boraxlsg. = —4,6°; 100 Tle. absol. A. lösen bei 18,5° 0,245 g Rhodeït; 100 Tle. A. (96,2%ig.) lösen 0,391 g.

Der durch Oxydation des Rhodeïts mit Br in alkal. Lsg. oder auch HNO_3 erhaltene Zuckersirup lieferte mit Methylphenylhydrazin erst nach Zusatz von Essigsäure eine Ausscheidung, die von den Vff. als Methylphenylosazon einer Ketose angesprochen wird, das jedoch nicht in festen Zustand übergeführt werden konnte.

Unter dem Einflufs des Ätzalkalis in starker Verdünnung wird Rhodeose nur sehr wenig verändert. Das Drehungsvermögen sinkt nach 9 Tagen auf +53,5°.

Die Reduktion der *r-Rhodeose* wurde in sd. Lsg. mit Na-Amalgam durchgeführt. Der erhaltene kristallinische *r-Rhodeït* (*r-Fucit*), $C_6H_{14}O_5$, bildet weifse Täfelchen vom F. 168°; destilliert unzers.; l. in W., wl. in A.; reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. Der höhere F. gegen Rhodeït weist auf eine wirkliche racemische Verb. hin. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 333—39. April. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) HÖNIGSBERGER.

F. Strohmer und **O. Fallada**, *Über die Einwirkung von Chlorammonium auf wässerige Saccharoselösung.* Vorläufige Mitteilung. Auf Veranlassung von GRÖGER, der beim Erhitzen von *Rohrzucker*lsgg. mit NH_4Cl eine heftige bis zur B. einer schwarzbraunen, breiigen M. gehende Rk. beobachtete, haben Vff. wss. Lsgg. von Saccharose und NH_4Cl im Verhältnis 3 : 1, bezw. 1 : 1 in verschiedener Weise erhitzt und gefunden, dafs eine mehr oder weniger starke Verminderung der Polarisation, Färbung der Fl. und Reaktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lsg. eintrat. Da die Fll. mit Ausnahme der auf 115° erhitzten, schwach sauer reagierenden neutral blieben, und ferner bei Umrechnung der invertierten Lsg. mittels der CLERGETschen Formel sich fast die gesamte ursprüngliche Saccharose ergab, ist anzunehmen, dafs die Saccharose in Invertzucker umgewandelt wird. Wahrscheinlich ist die Wrkg. durch den Zerfall des NH_4Cl auch in wss. Lsg. in NH_3 und HCl zu erklären. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 168—71. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

G. Blanc, *Synthese der β,β-Dimethyl- und β,β,ε-Trimethylpimelinsäure.* Behandelt man das durch Reduktion von β,β-Dimethylglutarsäureanhydrid mittels Na und A. entstehende *3,3-Dimethylvalerolakton* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 898; C. **1905**. II. 755) mit PBr_5 u. das entstehende Bromid der δ-Bromsäure mit absol. A., so erhält man den *δ-Brom-β,β-dimethylvaleriansäureäthylester*, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{10}. 119°. *δ-Brom-β,β-dimethylvaleriansäure*, Prismen aus PAe., F. 58°. Durch Kondensation des erwähnten Bromesters mit Natriummalonester im Rohr bei 100° entsteht der *Tricarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_7. 180°, welcher bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge ein fl. Di- u. Tricarbonsäuregemisch liefert, beim Erhitzen mit HCl aber unter CO_2-Verlust glatt in die *β,β-Dimethylpimelinsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Nadeln, F. 104°, übergeht. — Wird die erwähnte Kondensation mit Natriummethylmalonester ausgeführt, so entsteht der *Tricarbonsäureester* $(COOC_2H_5)_2(CH_3)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_7. 180—182°, der bei der Verseifung die korrespondierende *Säure* $(COOH)_2(CH_3)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 163°, wl. in W., liefert, die ihrerseits beim Erhitzen auf 180° unter CO_2-Verlust in die *β,β,ε-Trimethylpimelinsäure*, $CH_3 \cdot CH(COOH) CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 55—56°, swl. in W., leichter in verd. Ameisensäure, übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 996—99. [30/4.*].) DÜSTERB.

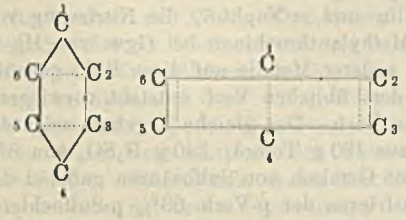
J. J. R. Macleod und **H. D. Haskins**, *Beitrag zu unserer Kenntnis über den Chemismus der Carbamate.* Lsgg. von Ammoniumcarbamat in W. werden rasch zers., bis ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Carbamat-CO_2 und Gesamt-CO_2 einerseits und zwischen Carbamat-NH_3 u. Gesamt-NH_3 andererseits hergestellt ist. Lsgg. von Ammoniumcarbonat [Sesquicarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + 2NH_4HCO_3$] enthalten entsprechend weniger Carbamat als die obigen infolge des Gehaltes derselben an NH_4HCO_3. Beim Stehen für einige Zeit in gut verschlossenen Flaschen nimmt der Gehalt der Lsgg. an Carbamat nicht ab. Zusatz von NH_3 zu Ammoniumcarbamat- oder -carbonatlsgg. steigert den Gehalt an Carbamat. Zusatz von geringen Mengen von Natriumcarbonat zu Lsgg. von saurem Carbonat steigert ihren Carbamatgehalt. Zusatz von einem Überschufs von Carbonat erniedrigt hingegen das Verhältnis von Carbamat-CO_2 zur Gesamt-CO_2. Zusatz von Natriumcarbonat zu Fll., die wie Urin Ammoniumsalze enthalten, veranlafst die B. von Carbamat in verhältnismäfsig grofsen Mengen. Daher enthalten abgestandener, ammoniakal. Harn wie Harn nach Einnahme von Citraten Carbamate. Eine Lösung von Ammoniumcarbamat in eiskaltem W. erniedrigt den Gefrierpunkt des W. in geringerem Grade als dieselbe Lsg., nachdem sie einige Minuten bei Zimmer- oder Körpertemperatur gestanden hat. Dies kann auf den Übergang von Carbamat (zwei Ionen) in Ammoniumcarbonat (drei Ionen) zurückgeführt werden. (Journ. of Biol. Chem. **1.** 319—34. März. 1906. 20/12. 1905. Cleveland, Ohio. Physiolog. Lab. Western. Reserve-Univ.) RONA.

E. Billows, *Kristallographische Untersuchung der Verbindungen Bromdinitromesitylen, 2(β)-Nitro-, 2(β)-Chlor- und 2(β)-Bromnaphtalin. Bromdinitromesitylen,* $C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. Aus Bzl., Ä. u. A. + Ä. Monokline Tafeln, 1,2054 : 1 : 1,2161, $\beta = 61^0\ 12'\ 34''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Optisch negativ. — *2(β)-Nitronaphtalin.* Aus A. und Ä. vielleicht rhombische Nadeln bis Tafeln, 0,891 : 1 : ?. Genau übereinstimmende optische Eigenschaften (vergl. das Original) zeigten das Chlor- und das Bromnaphtalin. (Rivista di miner. e cristall. ital. **30.** 56—68. Padua; Z. f. Kristall. **42.** 77—78. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Edward Charles Cyril Baly und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. II. Teil. Die α-Diketone und Chinone.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1232.) Es werden die Absorptionsspektren folgender Körper untersucht: *Diacetyl, Diacetyldioxim, Acenaphtenchinon, Phenanthrachinon, Benzil, Chinon, Toluchinon, p-Xylochinon, Thymochinon, α-Naphtochinon* und *Anthrachinon.* Die Vff. sprechen schliefslich noch die Ansicht aus, dafs Verschiedenheiten in der Farbe nicht als Beweis für eine fundamentale Verschiedenheit der Konstitution angesehen werden können. Bemerkenswert ist, dafs die Wellenlänge des durch die „*Isorropesis*" absorbierten Lichts ungefähr die gleiche ist, wie sie von einfacheren fluoreszierenden Substanzen ausgesandt wird, so dafs vielleicht zwischen Fluoreszenz und Isorropesis ein Zusammenhang besteht. (J. Chem. Soc. London **89.** 502—14. März. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly, Walter Henry Edwards und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. III. Teil. Ditroaniline und Nitrophenole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1232.) Es werden die Absorptionsspektren folgender Körper untersucht: *m-* und *p-Nitroanilin, o-* und *p-Nitroanisol, o-, m-* und *p-Nitrophenol, p-Nitrosophenol* u. *Nitrosobenzol.* Um die bei m-Nitroanilin u. m-Nitrophenol beobachteten Phänomene zu erklären, mufs man die vorübergehende Existenz einer metachinoiden Bindung annehmen. Zum Schlufs entwickeln die Vff. eine Theorie zur Er-

klärung der physikalischen Eigenschaften des *Benzols*. Sie nehmen an, dafs der Ring elastisch ist u. zwischen den beiden nebenstehend gezeichneten Lagen Vibrationen erleidet. Bei einer Phase dieser Veränderung ist die metachinoide Bindung möglich. Auch manche Rkk. des Bzl. glauben die Vff. durch diese Theorie besser erklären zu können, so die B. des p-Nitrosophenols aus Phenol u. salpetriger S. und die B. von p-Dichlorbenzol bei der Chlorierung des Bzl. (J. Chem. Soc. London **89**. 514—30. März. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) POSNER.



F. M. Jaeger, *Über einige Derivate der Phenylcarbaminsäure.* Die Verbb. wurden zum gröfsten Teil von VAN ROMBURGH (Utrecht) dargestellt. *Phenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O(CH_3)$, F. 47°. Aus A. langgestreckte, rechteckige Blättchen mit der Basis. Rhombisch (bipyramidal), a : b = 1,5952 : 1. Basale und makropinakoidale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,251. — *Methylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot O(CH_3)$. F. 44°. Rhombisch aus A., 0,8406 : 1 : 0,3320. Brachypinakoidale Spaltbarkeit. D^{18}. 1,296. — *1,4-Nitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_4 \cdot (NO_2)^4 \cdot N^1 \cdot (C_6H_3) \cdot CO \cdot (CH_3)$. F. 108°. Aus A. oder Bzl. Nadeln oder dicke Platten, monoklin (prismatisch), a : b = 0,664 : 1, β = 70° 58′. Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit. D^{14}. 1,522. — *1,2,4-Dinitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_3 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3) \cdot CO \cdot O(CH_3)$. F. 98°. Aus Xylol kleine, dicke Blättchen oder Täfelchen, monoklin (prismatisch), 0,7597 : 1 : 1,0875, β = 88° 43′ 20″. Spaltbar nach ($\bar{1}11$). D^{14}. 1,506. — *1,2,4,6-Trinitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)CO \cdot O \cdot (CH_3)$. F. 118°. Dimorph. α-Modifikation, gewöhnlich aus den meisten Lösungsmitteln entstehend. Monoklin (prismatisch), 0,5758 : 1 : 0,8382, β = 75° 41′. D^{19}. 1,612. — β-Modifikation bisweilen aus A. in Gestalt langer Nadeln, rhombisch (bipyramidal), a : b = 0,6596 : 1. Vollkommene basale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,601. — *1,2,4-Dinitromethylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_3 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot O(C_2H_5)$. F. 112°. Aus Bzl. + Lg. monoklin (prismatisch), 0,6525 : 1 : 0,7035, β = 69° 59′. Sehr vollkommene, basale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,461. — *1,2,4,6-Trinitromethylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3) \cdot CO \cdot O(C_2H_5)$. F. 65°. Aus Bzl. + Lg. Platten, monoklin-prismatisch, 0,9759 : 1 : 0,3929, β = 67° 7′. D^{14}. 1,471. — *1,2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)(NO_2)$. F. 127°. Aus Bzl. + Aceton Nadeln, monoklin (prismatisch) 2,7823 : 1 : 3,5242, β = 75° 31′ 30″. D^{19}. 1,57. (Z. f. Kristall. **42**. 25—33. 24/4. ZAANDAM.) ETZOLD.

K. Holdermann, *Über den Einflufs von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Substitution aromatischer Kerne.* In neuerer Zeit ist mehrfach beobachtet worden, dafs scheinbar indifferente Zusätze den Verlauf organischer Rkk. erheblich beeinflussen können; hierher gehören die Wrkg. der Borsäure bei der Darst. von Polyoxyanthrachinonen (vergl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch II. 2. 569), die des Hg bei der Oxydation des Naphtalins zur Phtalsäure (DRP. 91202). Bei der *Sulfierung des Anthrachinons* u. seiner Derivate in Ggw. von Hg u. Hg-Salzen entstehen vorzugsweise α-Sulfosäuren (ILJINSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4194; C. **1904**. I. 290; R. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 66; C. **1904**. I. 665; DRP. 149801. 157123; C. **1904**. I. 1043; **1905**. I. 57). Ein ähnlicher Einflufs auf die Stellung der Sulfogruppen übt die Borsäure bei der Sulfierung der 1,4-Aminoxyanthrachinone (DRP. 161035; C. **1905**. II. 283) aus. Um festzustellen, ob die Wirkung des Hg

auf die Sulfierung der Anthrachinonderivate beschränkt ist oder auch auf andere Ringsysteme und andere Substitutionen übertragen werden kann, hat der Vf. die Sulfierung von Toluol, Benzoesäure, Anilin und α-Naphtol, die Nitrierung von Toluol, Nitrobenzol, Anthrachinon und β-Methylanthrachinon bei Ggw. von Hg u. Hg-Salzen untersucht, sowie den Einflufs anderer Metalle auf diese Rkk. geprüft.

Bei der *Sulfierung des Toluols* nach dem üblichen Verf. entsteht vorwiegend die p-Verb. neben geringeren Mengen der o-Verb. Das gleiche Ergebnis zeigt die Sulfierung in Ggw. von $Hg_2(SO_4)_2$. Das aus 180 g Toluol, 340 g H_2SO_4 von 8% Anhydridgehalt und 15 g $Hg_2(SO_4)_2$ erhaltene Gemisch von Sulfosäuren gab bei der Chlorierung mit PCl_5 u. nachfolgendem Ausfrieren der p-Verb. 69% p-Sulfochlorid und 31% o-Sulfochlorid. — Bei der *Sulfierung der Benzoesäure* ist gewöhnlich die Menge der p-Verb. gegenüber der m-Verb. sehr gering (vgl. dazu REMSEN, LIEBIGS Ann. **178**. 275); ein Zusatz von Metallsalzen beeinflufst die Rkk. in keiner Weise. Die Sulfosäuren, die aus 150 g Benzoesäure, 250 g H_2SO_4 von 20% Anhydridgehalt u. 15 g $Hg_2(SO_4)_2$ bei 5 Stdn. Erhitzen auf 210° dargestellt wurden, gaben nach dem Verschmelzen ihrer Na-Salze mit NaOH ein Gemisch von Oxybenzoesäuren, dessen Gehalt an p-Säure 12% betrug. Bei Verwendung von $CuSO_4$, $CdSO_4$, Cerisulfat, Ammoniumvanadinat und Molybdänsäure an Stelle des Hg-Salzes wurden 10% der p-Verb. erhalten. — Bei der *Sulfierung des Anilins* begünstigt ein Hg-Zusatz die Oxydationswirkung. Bei der für die Darst. der Sulfanilsäure üblichen Temperatur (180°) tritt in Ggw. von Hg oder $HgSO_4$ eine sehr heftige Zers. ein; eine Beschleunigung der Sulfierung findet nicht statt. In dem Reaktionsgemisch sind nach 2-stdg. Einw. noch reichliche Mengen Anilin enthalten, daneben bildet sich beim Verd. mit W. ein schwarzbrauner, in S. und Alkalien unl. Nd. — Die gleiche Oxydationswrkg. hat ein Hg-Zusatz nach vollzogener Sulfierung. — Beim Erhitzen von 50 g Anilin, 3 g $HgSO_4$ u. 170 g H_2SO_4 auf 125—130° machte sich bereits bei dieser Temperatur die Oxydation bemerkbar; nach $7^1/_2$-stdg. Erhitzen konnten noch 64% Anilin wiedergewonnen u. geringe Mengen Benzidin u. Harze isoliert werden. — Reduziertes Ni und Cu sind ohne Einflufs auf die Sulfanilsäureschmelze. — Einen stellungsverändernden Einflufs übt das Hg auch in der Naphtalinreihe nicht aus. Die *Sulfierung des α-Naphtols* (50 g α-Naphtol, 10 g $Hg_2(SO_4)_2$ u. 50 g H_2SO_4) gaben 56,7 g α-Naphtolsulfosäure, als K-Salz gewonnen; die Rk. verläuft in der gleichen Weise und mit gleichem quantitativen Ergebnis wie die von FRIEDLÄNDER und TAUSSIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1456) ausgeführte Synthese dieser Sulfosäure.

Bei der *Nitrierung des Toluols* entstehen als Hauptprodd. o- und p-Mononitroverb., deren Mengenverhältnis von den Arbeitsbedingungen abhängig aber unter gleichen Bedingungen sehr konstant ist. Beim Eintragen von Toluol in Salpetersäure bei 5—10° enthielt das Nitrotoluol 59—60% o-Verb.; die gleiche Ausbeute wurde bei Zugabe von reduziertem Cu, $Cu(NO_3)_2$, Hg, $HgNO_3$, $HgSO_4$, reduziertem Ni, Kobaltnitrat u. vanadinsaurem NH_3 erhalten. — Auch bei der Nitrierung des Toluols durch Eintropfen in rauch. HNO_3 (D. 1,52) bei 0° konnte kein erheblicher Einflufs der Zusätze ($Hg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, Kobaltnitrat, $NiSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ + $Zn(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $Bi_2(NO_3)_2$, Urannitrat, wolframsaures Na, vanadinsaures NH_3, Cerisulfat, Borsäure) beobachtet werden. — Für die *Nitrierung des Nitrobenzols* ist ein Zusatz von $Hg(NO_3)_2$ ohne Bedeutung. — Schliefslich hat der Vf. den Einflufs des Hg bei der *Nitrierung von Anthrachinonderivaten* untersucht. Durch Kochen von Anthrachinon mit HNO_3 (1,4) nach der Vorschrift von BÖTTGER und PETERSEN (LIEBIGS Ann. **166**. 147. Berlin, Dissert. Berlin 1899; MÖLLER, Z. f. Elektroch. **7**. 797; C. **1901**. II. 640) konnten keine nitrierten Prodd. erhalten werden. Bei der Wiederholung des Vers. in Ggw. von $HgNO_3$ konnte aus dem Reaktionsprod. neben unverändertem Anthrachinon durch sd. Eg. ein undeutlich kristallinischer Körper erhalten werden, der nur Spuren von N enthielt u. nach vorherigem

Sintern bei ca. 285° zur Hälfte schmilzt, sich im übrigen aber bis 320° nicht veränderte. — Eine ähnliche Erscheinung zeigte das *β-Methylanthrachinon*, welches beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,4) nur sehr geringe Mengen unreiner Nitroverbb. lieferte. Bei der Wiederholung des Vers. in Ggw. von $Hg(NO_3)_2$ gab das Reaktionsprod. beim Kristallisieren aus Eg. eine flockige M., aus der durch Umkristallisieren ein N-haltiger, bei 264° schm. Körper von den Rkk. des *1-Nitro-2-methylanthrachinons* (RÖMER, LINK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 696) isoliert wurde. Die Mutterlauge dieser Verb. enthielt noch weitere Prodd., welche unscharf u. sehr tief unter Zers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1250—58. 24/4. [17/3.] Karlsruhe. Inst. f. phys. Chem. der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung des Lichts auf Benzaldehydphenylhydrazon.* (J. Chem. Soc. London **89**. 462—67. März. St. Bartholomews Hospital. Chem. Lab. — C. **1906**. I. 1244.) POSNER.

F. M. Jaeger, *Ein Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung der vier Halogene in Kohlenstoffverbindungen. p-Chlorbenzoesäuremethylester*, Habitus nach Lösungsmittel und Temperatur sehr variabel, monoklin, 1,8626 : 1 : 3,4260, β = 64° 11′, D^{20}. 1,382, F. 44°. — *p-Jodbenzoesäuremethylester*, Habitus weniger veränderlich als beim Chlorderivat, rhombisch (bipyramidal) 1,4144 : 1 : 0,8187, brachypinakoidale Spaltbarkeit, D^{20}. 2,020, F. 114°. — *p-Brombenzoesäuremethylester*, stets nach dem Makropinakoid abgeplattet und nach c gestreckt, rhombisch, 1,3967 : 1 : 0,8402, undeutliche brachypinakoidale Spaltbarkeit, D^{20}. 1,689, F. 79,5°. — Namentlich durch die Prüfung der Mischkristalle wird Vf. zu der Überzeugung geführt, dafs der Cl-Ester noch eine labilere rhombische, der Br- und J-Ester noch eine labilere monokline Form besitzen. Es liegen also 3 Halogenderivate vor, deren FF. ganz regelmäfsig mit steigendem Atomgewichte um 35,5° steigen, deren Kristallformen aber augenscheinlich einer isodimorphen Reihe angehören. — Von den vier halogenierten Benzoesäuren ist die p-Chlorbenzoesäure von FELS gemessen (Z. f. Kristall. **32**. 389; C. **1900**. I. 953). — *p-Fluorbenzoesäure*, F. 182°, ist monoklin (1,192 : 1 : 3,183, β = 78° 16′). Dünne Tafeln. — *Brombenzoesäure*, F. 252°, mangelhafte monokline Kristalle aus Bzl. + Äthylacetat. Die p-Jodbenzoesäure konnte geringer Löslichkeit wegen nicht in geeigneter Form erhalten werden. (Z. f. Kristall. **42**. 16—24. 24/4. ZAANDAM.) ETZOLD.

E. Duse, *Kristallographische Untersuchung der Verbindungen Methyl-p-nitrobenzoat und Methyl-p-brombenzoat. Methyl-p-nitrobenzoat*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOCH_3$, kristallisiert aus Ä. monoklin (prismatisch) in gestreckten, manchmal tafeligen Formen, 0,3975 : 1 : 0,5905, β = 72° 27′ 48″. Deutliche Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {010}, optisch negativ. — *Methyl-p-brombenzoat*, $C_6H_4 \cdot Br \cdot COOCH_3$, kristallisiert aus Ä. monoklin (prismatisch) in Tafeln oder Nadeln, 0,7303 : 1 : 0,8378, β = 73° 45′ 22″. Nach {001} und {010} ziemlich gut spaltbar. Optisch negativ. Farblos, an der Luft weifs werdend [GROTH und JAEGER (s. vorst. Ref.) vermuten, dafs die Verfasserin gar nicht das Benzoat, sondern eine Verb. desselben mit Kristalläther gemessen hat]. (Rivista di miner. e cristall. ital. **30**. 49—55. Padua; Z. f. Kristall. **42**. 76—77. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

P. Franco, *Kristallform des Benzylanthranils.* Die untersuchte Verb. (Formel nebenstehend) wurde von G. KERNOT u. E. PETRONE durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf die Benzylanthranilsäure in Toluollsg. dargestellt. F. 153,5—154°. Monokline, zu Büscheln vereinigte Säulen, 1,2695 : 1 : 1,0337, β = 57° 29′. (Rendic. dell' Accad.

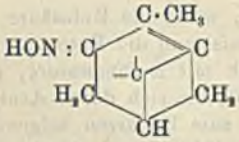
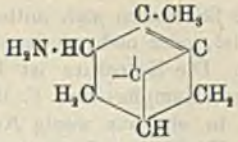
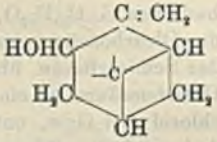
$$C_6H_4 < \begin{matrix} N-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$$

delle Scienze fis. e matem. Napoli [3] **10**. 362—65.; Z. f. Kristall. **42**. 70. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 78. Abhandlung. *Beobachtungen aus der Pinenreihe.* Kocht man Pinennitrosochlorid in Eg.-Lsg. mit Na-Acetat, so bildet sich zum Teil *i-Pinen.* Das durch Umsetzung mit alkoh. Alkali aus dem Nitrosochlorid entstehende *Nitrosopinen,* $C_{10}H_{15}NO$, ist als Oxim zu betrachten, zu dem das entsprechende Keton indessen noch nicht bekannt ist. Die vorliegende Unters. bringt nun zur Beantwortung der beiden Fragen: 1. Welches das dem Nitrosopinen entsprechende Keton ist? und 2. was das *Pinocarvon*, das aus dem Nitrosopinen über das Pinylamin darstellbare Keton $C_{10}H_{14}O$ vorstellt? geeignetes neues Material.

I. Über Pinocarveol und Pinocarvon, mitbearbeitet von **Fr. Jäger.** Zur Darst. von *Pinocarveol* suspendiert man 10 g Pinylamin in etwas W., versetzt mit einer Mischung von 4 ccm Eg. und 50 ccm W. und fügt zur klaren Fl. eine Lsg. von 8 g $NaNO_2$ in 80 ccm W., sowie einige ccm verd. Essigsäure; die schon in der Kälte eintretende Rk. wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet und das Pinocarveol mit Wasserdampf übergetrieben. Zur Zers. mit übergegangenen Salpetrigsäureesters schüttelt man das Destillat mit NaOH und treibt den Ä. aus alkal. Fl. mit Wasserdampf ab; um etwa noch vorhandenes Pinylamin zu entfernen, schüttelt man das Pinocarveol mit Oxalsäurelsg., zieht mit Ä. aus und fraktioniert nach Entfernung des Ä. im Vakuum. Ein so dargestelltes Präparat ist ganz farblos, hat Kp_{12}. 100—102° und zeigt D^{18}. 0,980, n_D^{18} = 1,4988, M = 45,52, während sich für einen A. $C_{10}H_{16}O$ | M zu 45,05 berechnet. Beim Übergange vom Pinylamin zu Pinocarveol findet also keine Ringsprengung statt. Mit Carbanil liefert Pinocarveol als Hauptprod. einen gut krist. Körper, F. 82—84°, in kleiner Menge eine bei 95° schm. Verb. Beim Erhitzen mit Bisulfat auf 200°, sowie beim Kochen mit wss. H_2SO_4 (1 : 2) oder einer Lsg. von etwas konz. H_2SO_4 in Eg. entsteht aus Pinocarveol neben reichlichen Mengen Harz wohl Cymol, aber kein Pinol; bei der Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lsg. bildet sich nur sehr wenig einer glykolartigen Substanz und eine S. $C_9H_{14}O_4$. Die Überführung des A. in das Keton *Pinocarvon* erfolgte unter den früher (LIEBIGs Ann. **277**. 150) angegebenen Bedingungen; die Ausbeute ist jedoch nur mangelhaft. Das rohe Pinocarvon wurde in methylalkoh. Lsg. ins Semicarbazon, F. 204°, umgewandelt und aus diesem mittels H_2SO_4 regeneriert; es hatte dann Kp_{12}. 95° und zeigte D^{20}. 0,984, n_D^{20} = 1,5050, M = 45,21 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{14}O$ | M = 43,72), woraus zu schliefsen ist, dafs das Pinocarvon die Enolform eines Ketons mit einer Äthylenbindung ist. — Das gut krist. *Pinocarvonoxim*, F. 98°, gibt bei der Reduktion mit Na und A. eine vom Pinylamin verschiedene, schwach riechende *Base*, Kp_{12}. 87—88°, deren Harnstoff, feine Nädelchen (aus A. und Lg.), F. 99—100°, nur schwer kristallisiert. Bei der Oxydation des Pinocarvons mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. erhält man neben Oxalsäure dieselbe S. $C_9H_{14}O_4$, F. 96—97°, Kp_{12}. zwischen 170 und 180°, die auch aus Pinocarveol sich bildet; die S. ist zweibasisch und scheint mit Pinsäure identisch zu sein. Unter letzterer Annahme, und wenn man von der WAGNERschen Pinenformel ausgeht, mufs man dem Nitrosopinen und Pinylamin die Formeln I. und II. zuerteilen (die am Brücken-C-Atom haftenden CH_3-Gruppen sind in diesen wie in allen folgenden Formeln durch zwei Striche angedeutet).

Da Pinocarvonoxim bei der Reduktion nicht Pinylamin, sondern eine damit isomere Base liefert, so mufs beim Ersatz der NH_2- durch die OH-Gruppe mittels HNO_2 Bindungsverschiebung eintreten; findet diese nach der Seitenkette hin statt, so gelangt man zu den Formeln III. und IV. für Pinocarveol und Pinocarvon, aus denen zu erkennen ist, dafs diese Verbb. sich leicht werden zu Pinsäure (Formel V.)

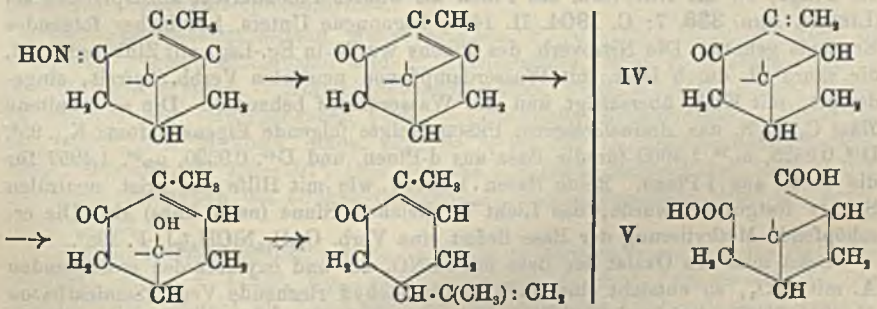
I. 
II. 
III. 

oxydieren lassen. Auch der leichte Übergang von Pinocarveol in Cymol findet bei Annahme dieser Formel seine Erklärung; unerklärt bleibt jedoch, weshalb sich nicht auch im Pinocarvon der Piceanring leicht öffnet unter B. von Carvon.

II. Über das Vorkommen eines Alkohols von den Eigenschaften des Pinocarveols im ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus. Vgl. das Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**; C. **1905**. II. 674.

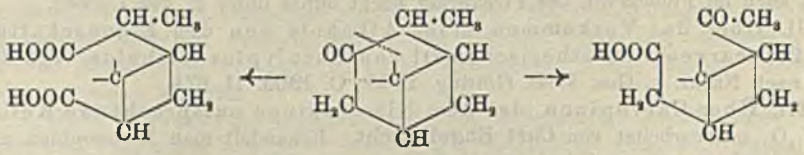
III. Über Carvopinon, das dem Nitrosopinen entsprechende Keton $C_{10}H_{14}O$, mitbearbeitet von **Curt Engelbrecht**. Behandelt man Nitrosopinen anstatt mit Mineralsäure wiederholt mit Oxalsäure, so erhält man, allerdings in nur sehr geringer Ausbeute, das dem Nitrosopinen entsprechende Keton, das *Carvopinon*, als dem Pinokampfon sehr ähnlich, aber ganz anders als Carvon riechende Fl., Kp_{12}. 94—96°. Seine Reindarst. ist sehr schwierig, dagegen läfst sich das charakteristische Semicarbazon, glänzende Prismen (aus sd. Methylalkohol), die oberhalb 300° noch nicht geschmolzen sind und sich erst bei noch höherer Temperatur zers., leicht ganz rein erhalten; aus dem Semicarbazon läfst sich jedoch das Keton nicht unverändert regenerieren. Wird Carvopinon mit Hydroxylaminlsg. erwärmt, so kann man aus dem harzigen Rohprod. durch Dest. mit Wasserdampf Nitrosopinen gewinnen. Wird Carvopinon mit Na und A. reduziert und der entstandene A. mit CrO_3 oxydiert, so resultiert Pinokampfon.

Nitrosopinen läfst sich direkt in Carvon überführen, wenn man es in Eg.-Lsg. mit Oxalsäure (6 g auf 2 g Oxim) 1 Stde. lang in schwachem Sd. erhält, oder wenn man eine Eg.-Lsg. von Nitrosopinen mit nicht mehr als 1 Mol. HCl (auf Nitrosopinen berechnet) versetzt und nicht zu lange Zeit kocht. Die Rk. wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



IV. Über Pinokampfon, mitbearbeitet von **Curt Engelbrecht**. Das als Hydroverb. des dem Nitrosopinen zu Grunde liegenden Ketons angesprochene (Liebigs Ann. **300**. 293; C. **98**. II. 205) *Pinokampfon*, Semicarbazon F. 208°, ist näher daraufhin untersucht worden, ob sein Verhalten mit seiner Konstitutionsformel vereinbar ist. Das Keton wird von Brom leicht angegriffen, wobei ein *Dibrompinokampfon*, $C_{10}H_{14}Br_2O$, Kristalle (aus verd. A.), F. 118—119°, entsteht. Sehr auffallend ist mit Rücksicht auf die angenommene Formel die grofse Beständigkeit des Pinokampfons gegen SS. Die Oxydation des Ketons entweder mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. oder mittels CrO_3 in Eg. (bei Ggw. von etwas verd. H_2SO_4) führt zu denselben Prodd., nämlich zu einer Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ neben einer zwei-

basischen S. $C_{10}H_{16}O_4$; beide SS. lassen sich mittels Bzl., worin die Ketosäure ll., die Dicarbonsäure kaum l. ist, oder dadurch trennen, dafs man die Ketosäure in das Semicarbazon überführt. Die Ketosäure ist identisch mit *α-Pinonsäure*, die Dicarbonsäure ist eine isomere Kampfersäure, F. 186—187°, die sich durch Acetylchlorid bei Ggw. von Chlf. in ein nur wenig Neigung zum Erstarren zeigendes Anhydrid überführen läfst. Die B. der Oxydationsprodd. läfst sich vorläufig einfach interpretieren, wenn man annimmt, dafs die Oxydation zu beiden Seiten der CO-Gruppe im Pinokampfon gleichzeitig einsetzt:

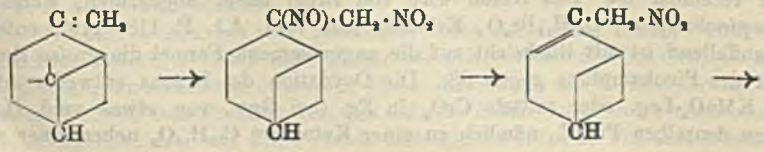


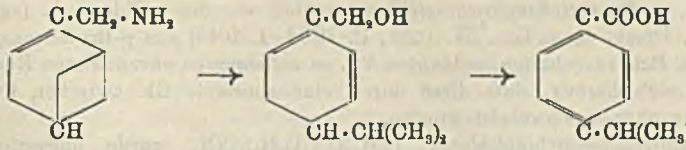
Dicarbonsäure. α-Pinonsäure.

V. Über Pinylamin. Die Darst. dieser Verb. läfst sich dadurch sehr vereinfachen, dafs man die bei der Reduktion des Nitrosopinens mit Zink u. Essigsäure entstehenden Laugen etwas eindampft, mit Kalk übersättigt, mit Wasserdampf abbläst, das Destillat mit Ä. ausschüttelt u. den Rückstand der äth. Lsg. im Vakuum destilliert. Die so gewonnene Base hat Kp_{12}. 90°, D^{15}. 0,9440, D^{20}. 0,9400, n_D^{15}. 1,5062, n_D^{20}. 1,5036; der Mol.-Refraktion nach kommt ihr eine Äthylenbindung zu. Bei der Oxydation mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter Kühlung liefert Pinylamin andere Oxydationsprodd. wie Pinocarveol, ein weiterer Beweis dafür, dafs beim Übergang von Pinylamin in Pinocarveol eine Bindungsverschiebung eintritt. Als Oxydationsprodd. wurden beobachtet *Carvopinon* und eine *einbasische Säure* der wahrscheinlichsten Formel $C_9H_{14}O_3$, Kristalle (aus sehr verd. Methylalkohol), F. 89°, Kp_{12}. zwischen 160 u. 170°, die weder eine Ketosäure ist, noch sich durch CrO_3 leicht weiter oxydieren läfst. Eine Interpretation ihrer Konstitution behält sich Vf. für später vor.

VI. Über Aminoterebenten, mitbearbeitet von **Eduard Isaac**. Die über die Frage, ob die Nitroverb. aus Pinen als wahres Pinenderivat anzusprechen sei (LIEBIGS Ann. **336**. 7; C. **1904**. II. 1466) begonnene Unters. hat bisher folgendes Ergebnis gehabt. Die Nitroverb. des Pinens wurde in Eg.-Lsg. mit Zink reduziert, die saure Fl. durch Dest. mit Wasserdampf von neutralen Verbb. befreit, eingedampft, mit Kalk übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Die so erhaltene *Base* $C_{10}H_{17}N$, das *Aminoterebenten* PESCIS, zeigte folgende Eigenschaften: K_{12}. 95°, D^{19}. 0,9325, n_D^{19}. 1,4960 für die Base aus d-Pinen, und D^{20}. 0,9320, n_D^{20}. 1,4957 für die Verb. aus l-Pinen. Beide Basen lenken, wie mit Hilfe des krist. neutralen Sulfats festgestellt wurde, das Licht in gleichem Sinne (nach links) ab. Die erschöpfende Methylierung der Base liefert eine Verb. $C_{10}H_{16}N(CH_3)_3J$, F. 198°.

Setzt man das Oxalat der Base mit $NaNO_2$ um und oxydiert den entstehenden A. mit CrO_3, so entsteht eine nach Cuminaldehyd riechende Verb. (Semicarbazon F. 201—203°), die durch CrO_3 weiter zu einer mit Wasserdampf flüchtigen Säure vom F. 115°, unzweifelhaft *Cuminsäure*, oxydiert wird. Daraus ist wohl zu schliefsen, besonders mit Hinblick auf die beim β-Phellandren ermittelten Verhältnisse, dafs im Aminoterebenten die Aminogruppe in der Seitenkette steht, und ferner, dafs die Base sich von einem Methenterpen, wahrscheinlich Nopinen, ableitet:





Danach enthielte Aminoterebenten noch den Piceanring, der zum Hydrocumin-, bezw. Cuminring aufgespalten wird. Dieser Übergang wäre dem von v. BAEYER ermittelten Übergange der Nopinsäure in Dihydrocuminsäure und dieser in Cuminsäure an die Seite zu stellen. (LIEBIGS Ann. **346**. 220—47. 2/5. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

A. Haller und E. Bauer, *Über das Diphenyl- oder Alkylphenylkampfomethan und -methylen* $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CHRR'\\ |\\ CO\end{matrix}$ *und* $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CRR'\\ \|\\ CO\end{matrix}$. In der Absicht, Verbb. vom Typus $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_5\\ |\\ C(OH)R\end{matrix}$ darzustellen und diese zu den tertiären Dibenzyl-, Phenylbenzyl- und Alkylbenzylborneolen zu reduzieren, haben Vff. die Organomagnesiumverbb. in Ggw. von Ä. auf Benzylidenkampfer einwirken lassen. An Stelle der erwarteten Verbb. erhielten Vff. jedoch Diphenyl-, bezw. Alkylphenylkampfomethane gemäfs der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix} + RMgBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CH(C_6H_5)R\\ \|\\ CO\cdot MgBr\end{matrix},$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CH(C_6H_5)R\\ \|\\ CO\cdot MgBr\end{matrix} + H_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH(C_6H_5)R\\ |\\ CO\end{matrix} + BrMgOH.$$

Die Konstitution dieser Verbb. ergab sich aus der Identität des Einwirkungsprod. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenkampfer mit dem Reduktionsprod. des Diphenylkampfomethylens.

Methylphenylkampfomethan, weifse Kristalle, F. 70—71°, l. in A., Ä., Bzl., ist indifferent gegen Semicarbazid und h. Ameisensäure, wird in Acetonlsg. durch $KMnO_4$ nicht oxydiert. — *Äthylphenylkampfomethan*, weifse Kristalle, F. 80°, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. — *Benzylphenylkampfomethan*, dickes Öl, Kp_{10}. 230°, $[\alpha]_D$ in absol. alkoh. Lsg. = +90° 49′. — *Diphenylkampfomethan*, weifse Kristalle, F. 106—107°, $[\alpha]_D$ der aus C_6H_5MgBr dargestellten Verb. +62°, der durch Reduktion des Diphenylkampfomethylens gewonnenen +80° 10′, bezw. +40° 29′ (in A.).

Diphenylkampfomethylen, aus Benzophenon u. Natriumkampfer, gelbe Oktaeder aus PAe. + Ä., F. 113,5°, Kp_{15}. gegen 250°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +287°. Die gleiche Verb. entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Diphenylkampfocarbinols aus Benzophenon und der Mg-Verb. des Monobromkampfers nach MALMGREN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2632; C. **1903**. II. 623), ebenso beim Erhitzen des Diphenylkampfocarbinols mit wasserfreier Ameisen- oder Brenztraubensäure auf 100°. Das Hauptprod. der letzteren Rk. ist ein mit dem Diphenylkampfocarbinol isomerer *Körper* $C_{23}H_{26}O_2$ vom F. 200°, l. in sd. alkoh. Kalilauge, bildet ein in Alkalilaugen unl., in reinem W. l. K-Salz, dessen Lsg. auf Zusatz einer S. den Körper vom F. 200°, in dem anscheinend ein Lakton vorliegt, regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 971—76. [30/4.*].) DÜSTERBEHN.

L. H. Cone u. C. P. Long, *Monohalogenderivate des Triphenylcarbinolchlorids.*

Bei Verss., *p-Bromtriphenylcarbinolchlorid* analog wie die p-Chlorverb. (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1633; C. **1904**. I. 1649) aus p-Brombenzophenondichlorid u. Bzl. zu erhalten, gelangten Vff. zu vollkommen unerwarteten Resultaten. Es stellte sich heraus, dafs diese durch eine anormale Rk. zwischen PCl_5 und p-Brombenzophenon veranlafst wurden.

p-Bromtriphenylcarbinolchlorid, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CCl$, wurde dargestellt aus p-Brombenzol und Benzophenondichlorid nach der FRIEDEL-CRAFTschen Rk., sowie nach der GRIGNARDschen Rk. aus p-Brombenzoesäuremethylester und der Mg-Verb. des Brombenzols, sowie aus p-Brombenzophenon u. der Mg-Verb. des Brombenzols. Die Verb. bildet prismatische Kristalle, die bei den verschiedenen Darstst. F. 111°, 113,5° u. 114° zeigten. Dafs die verschiedenen Prodd. identisch sind, wurde durch Darst. einer Reihe von Derivaten nachgewiesen. — *p-Bromtriphenylcarbinol*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2COH$, entsteht, wenn das Chlorid unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch aus Eg. und H_2SO_4 (3 : 1) gel. wird. Öl, das erst nach langem Stehen kristallisiert. F. 74°. — *p-Bromtriphenylmethylperoxyd*, $[(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CO]_2$, wird erhalten, wenn eine Lsg. des Chlorids in Bzl. mit einer Na_2O_2-Lsg. geschüttelt wird. F. 171,5—173,5°, wl. in Ä. u. PAe. — *p-Bromtriphenylmethylamin*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CNH_2$, entsteht, wenn trocknes NH_3 in eine Bzl.-Lsg. des Chlorids eingeleitet wird. F. 108,5—109° (aus PAe.). Analog wird *p-Bromtriphenylmethylanilin*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CNHC_6H_5$, erhalten. F. 148° (aus PAe.).

p-Brombenzophenon, kann leichter und billiger als aus p-Brombenzoylchlorid u. Bzl. mittels der FRIEDEL-CRAFTschen Rk. (SCHAFFER, LIEBIGs Ann. **264**. 152) aus Brombenzol und Benzoylchlorid erhalten werden. F. 81,5—82°, zl. in Bzl. und Ä., wl. in PAe. und A. Wirkt PCl_5 auf p-Brombenzophenon ein, so wird nicht, wie zu erwarten wäre, glatt p-Brombenzophenondichlorid gebildet, sondern aufser dem O-Atom wird auch das Bromatom teilweise durch Chlor ersetzt, und zwar in einem Umfange, der von der Dauer des Erhitzens und der Gröfse des PCl_5-Überschusses abhängig ist. Zu einem vollständigen Ersatze des Br-Atoms würde sehr langes Erhitzen und ein sehr grofser Überschufs an PCl_5 erforderlich sein. Der Ersatz von Br im Benzolring durch Einw. von PCl_5 ist eine sehr aufsergewöhnliche Erscheinung. Einige ähnliche Beobachtungen sind zwar schon in der Literatur beschrieben worden, keine derselben ist aber dem vorliegenden Falle vollkommen analog.

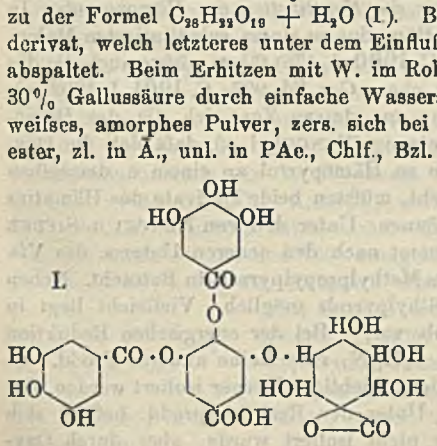
m-Bromtriphenylcarbinolchlorid wurde aus m-Brombenzoesäureäthylester mittels der GRIGNARDschen Rk. erhalten. F. 67°. *m-Brombenzoesäureäthylester* wurde aus m-Aminobenzoesäure dargestellt, die durch die SANDMEYERsche Rk. in die m-Bromsäure übergeführt und dann in absol. alkoh. Lsg. mittels HCl verestert wurde. Kp. 261,2°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 518—24. April.) ALEXANDER.

Robert Howson Pickard und **William Oswald Littlebury**, *Studien über optisch-aktive Carbimide. III. Die Spaltung des α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthans mit Hilfe von l-Menthylcarbimid.* Mit Hilfe von l-Menthylcarbimid kann man racemische Hydroxylverbb. in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. Man kann die Hydroxylverbb. entweder durch direkte Vereinigung mit l-Menthylcarbimid oder durch Überführung in einen Ester der Chlorkohlensäure (mit Phosgen) und nachträgliche Umsetzung dieses Esters mit l-Menthylamin in *l-Menthylcarbamate* umwandeln, diese durch fraktionierte Kristallisation spalten und dann mit alkoh. Natronlauge wieder verseifen. — *d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan-l-menthylcarbamat*, $C_{10}H_{19}NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Das α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan wurde aus Styrol und Phenol erhalten u. durch Dest. im Vakuum gereinigt. Kp_{20}. 200°. F. 58°. 7 g dieser racemischen Verb. wurden mit 6,4 g l-Menthylcarbimid 24 Stdn. auf 100° u. 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Farblose Kristalle aus PAe.

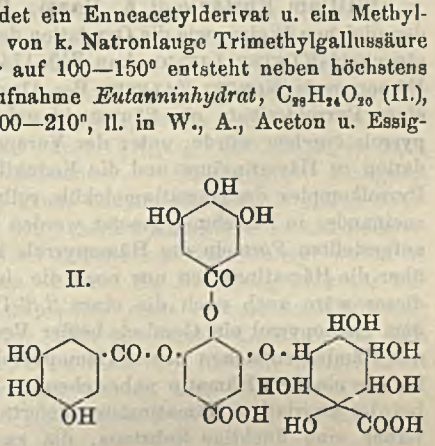
F. 109°. Nach zweimaligem Umkristallisieren prismatische Nadeln. F. 117°, $[\alpha]_D = -41{,}8°$ (1,0060 g in 20 ccm Chlf.); sll. in Ä., Bzl. und Chlf. Liefert beim Kochen mit alkoh. NaOH *d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan.* Fedrige Kristalle oder prismatische Nadeln aus PAe. F. 64°. $[\alpha]_D = +7{,}78°$ (0,9897 g in 20 ccm Bzl.) oder +6,54 (1,1162 g in 20 ccm Chlf.). — *Benzoylverb.* Farblose Nadeln aus PAe. F. 80°. $[\alpha]_D = +3{,}47°$ (0,5763 g in 20 ccm Chlf.). Aus den Mutterlaugen konnte das *l-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan* nicht ganz rein erhalten werden. Kristalle aus PAe. F. 58°. $[\alpha]_D = -2{,}24°$ (1,1130 g in 20 ccm Chlf.). (Proceedings Chem. Soc. **22**. 71—72. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 467—70. März. Blackburn. Municipal Technical School.) POSNER.

H. Thoms, *Zur Gerbstoffforschung.* II. Mitteilung. *Über das Eutannin.* (Vgl. S. 291.) Vf. hat das von VOGTENBERGER u. FOEHR in Feuerbach in den Handel gebrachte milchzuckerfreie Eutannin untersucht und festgestellt, dafs dasselbe mit der *Chebulinsäure* identisch ist. Kleine, farblose Nadeln aus W., zers. sich bei 234°, ohne zu schm., ll. in h. W., A., Aceton, Essigester, Amylalkohol, swl. in Chlf., PAe., k. W., Ä., $[\alpha]_D^{15} = +61{,}7°$, steigend innerhalb 5 Tagen bis zum konstant bleibenden Wert +66,9° (in absol. A., p = 1,5151), reagiert sauer gegen Lakmus, enthält 1 Mol. Kristallwasser, wird bei 110° wasserfrei. Da beim Erhitzen mit W. eine teilweise Wasseraufnahme stattfindet, so ist es zweckmäfsig, zum Zwecke des Umkristallisierens das Eutannin nur mit etwas W. anzureiben u. zur Anreibung sd. W. hinzuzusetzen. Elementaranalyse und Beststt. des Mol.-Gew. führten für das Eutannin zu der Formel $C_{28}H_{22}O_{19} + H_2O$ (I). Bildet ein Enneacetylderivat u. ein Methylderivat, welch letzteres unter dem Einflufs von k. Natronlauge Trimethylgallussäure abspaltet. Beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 100—150° entsteht neben höchstens 30% Gallussäure durch einfache Wasseraufnahme *Eutanninhydrat*, $C_{28}H_{24}O_{20}$ (II.), weifses, amorphes Pulver, zers. sich bei 200—210°, ll. in W., A., Aceton u. Essigester, zl. in Ä., unl. in PAe., Chlf., Bzl.

I.

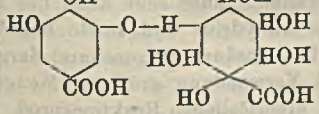


II.

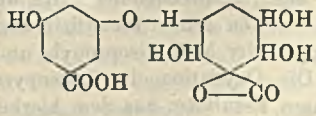


Bringt man Eutannin mit k. wss. verd. Natronlauge unter Luftabschlufs zusammen, so l. es sich auf, u. die Lsg. scheidet nach 1-stünd. Stehen beim Ansäuern mit Essigsäure u. Versetzen mit 10%ig. Bleiacetatlsg. einen Nd. ab, der nach der Zers. mit H_2S ein Gemisch von Gallussäure (50%) u. einem *Spaltgerbstoff*, $C_{14}H_{16}O_{12}$, bezw. $C_{14}H_{14}O_{11}$ (III.), hellgelbes, amorphes Pulver (Ausbeute 35%), ll. in W., A.,

III.



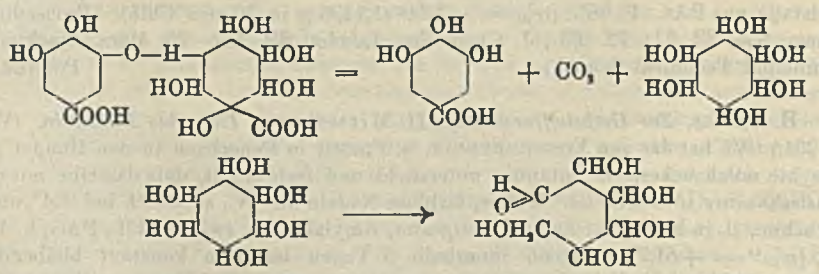
bezw.



Aceton, Essigester, zl. in Ä., unl. in Bzl., PAe., Chlf., liefert. Der Gerbstoff verliert bei 100° W. unter Aufschäumen, schm. unscharf und zers. sich gegen 260°,

$[\alpha]_D^{15} = +26^0$ (in W., p = 1,4117), färbt sich mit $FeCl_3$ blau, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Siedehitze schwach, reagiert gegen Lakmus sauer, fällt Chininsalze weifs. Das Filtrat dieses Bleind. scheidet auf Zusatz von NH_3 einen weiteren Nd. ab, der nach der Zers. durch H_2S Glucose in einer Ausbeute von 5 % lieferte.

Unter dem Einflufs von konz. wss. oder verd. alkoh. Natronlauge spaltet sich Spaltgerbstoff III. in Gallussäure u. einen FEHLINGsche Lsg. reduzierenden Körper, möglicherweise in folgender Weise:



Die aufgestellten Formeln bedürfen noch weiterer experimenteller Beweise. (Apoth.-Ztg. **21.** 354—56. 5/5. Vortrag auf d. 6. internat. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) DÜSTERBEHN.

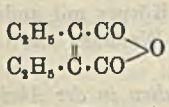
William Küster (mit **K. Haas**), *Über die Konstitution des Hämopyrrols.* In der gleichen Weise, wie die Oxydation des Hämatins zu einem substitutierten Malonsäureimid (KÜSTER, LIEBIGs Ann. **315.** 174; C. **1900.** I. 475) führt, müfste auch die des Hämopyrrols (NENCKI, ZALESKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 997; C. **1901.** I. 1202) als eines Pyrrolderivats ein Säureamid geben, aus dessen Zus. sich die des Hämopyrrols ergeben würde; unter der Voraussetzung (NENCKI, l. c.), dafs sich die Oxydation zu Hämatinsäure und die Reduktion zu Hämopyrrol an einem u. demselben Pyrrolkomplex des Hämatinmoleküls vollzieht, müfsten beide Derivate des Hämatins zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Unter den von NENCKI u. SIEBER aufgestellten Formeln des Hämopyrrols kommt nach den neueren Unterss. des Vfs. über die Hämatinsäuren nur noch die eines Methylpropylpyrrols in Betracht. Neben dieser wäre auch noch die eines β,β'-Diäthylpyrrols möglich. Vielleicht liegt in dem Hämopyrrol ein Gemisch beider Verbb. vor. — Bei der energischen Reduktion des Hämins entstehen neben Hämopyrrol, $C_8H_{10}N$, eine Reihe anderer Prodd. So konnte ein dem Hämatin nahestehender, nicht flüchtiger Körper isoliert werden, der bei der Oxydation Hämatinsäure lieferte. Unter den Reaktionsprodd. befand sich ferner eine flüchtige Substanz, die zwar nicht isoliert wurde, aber durch Oxydation der nach beendigter Reduktion mittels Wasserdampfes erhaltenen Dest. die Hämatinsäure, $C_8H_8O_5$, gab. Diese konnte natürlich auch aus Hämopyrrol entstanden sein.

Nach der Oxydation von 0,7 g Hämopyrrol, welche aus 8 g Hämin erhalten wurden und in dem Gesamtdestillat gel. waren, wurde aus alkal. Lsg. durch Ä. ein Körper isoliert, der den Geruch von bisubstituierten Malonsäureimiden besafs und ein dem entsprechenden Salze der Methyläthylmaleïnsäure sehr ähnliches Ba-Salz gab. — Zu seiner Identifizierung wurden die Anhydride und Imide der Methylpropyl-, der Methylisopropyl- und der Diäthylmaleïnsäure (Hexonsäure) dargestellt. — Die Oxydation des Hämopyrrols gab bei Verwendung gröfserer Mengen unsichere Resultate; aus dem hierbei erhaltenen, ätherlöslichen Reaktionsprod. konnte nur in geringer Menge ein Imid vom F. 63° isoliert werden, in welchem vielleicht das Methylpropylmaleïnsäureimid (F. 56—57°) oder das allerdings bisher nicht

kristallinisch gewonnene Xeronsäureimid vorlag. — Die in den späteren Verss. angewandte Verseifung des aus dem durch Oxydation des Hämopyrrols erhaltenen Rohimids lieferte gleichfalls keine leichter charakterisierbaren Verbb.; das hierbei gewonnene Öl, vielleicht ein Säureanhydrid, zeigte den Geruch der bisubstituierten Maleïnsäure, konnte aber nicht weiter gereinigt werden. Wenn auch die bei der Oxydation des Hämopyrrols entstehenden Imide noch nicht mit Sicherheit identifiziert sind, so lassen die Verss. doch den Schlufs zu, dafs das Hämopyrrol in Beziehung zu den bisubstituierten Maleïnsäuren steht (vergl. dazu MARCHLEWSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 411; **45**. 176; C. **1905**. I. 536; II. 488).

Zu einer Lsg. von 19,1 g Propylacetessigester in 50 g Ä. wurden 18,5 g KCN und 22 ccm 40%ig. HCl hinzugegeben, der Rückstand der äth. Lsg. mit 120 ccm konz. HCl 17—18 Stdn. erhitzt, nach dem Eindampfen der Lsg. die Methylpropyläpfelsäure mit 60 ccm Essigester aufgenommen u. nach dem Verdampfen des Essigesters auf 240° erhitzt. Es destillierte zwischen 210 und 240° das *Methylpropylmaleïnsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, über; lichtbrechendes Öl, Kp_{760}. 241—242° (korr.); D^{15}. 1,098; elektrische Leitfähigkeit *K*. 0,0073. — *Salze* der nicht existenzfähigen *Säure* $C_8H_{12}O_4$. $Ba \cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — Ca-Salz. Wie Ba-Salz. — Sr-Salz. Wie Ba-Salz. — $Cu \cdot C_8H_{10}O_4$. Hellblauer, voluminöser Nd. — $Ag \cdot C_8H_{10}O_4$. Weifs, amorph, wenig lichtempfindlich. — Der aus dem Ag-Salz und C_2H_5J dargestellte *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, war ein gelbes, in W. wl. Öl, das sich bei ca. 190° zers. und schwachen Anisgeruch besafs. — Beim Sättigen der äth. Lsg. des Anhydrids mit trocknem NH_3 entstand das *NH_4-Salz des Methylpropylmaleïnsäureamids*, $C_8H_{16}O_3N_2$; weifse, undeutlich kristallinische, in W. ll. M.

Das *Methylisopropylmaleïnsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, welches aus Isopropylacetessigester, analog der n-Propylverb., gewonnen wurde, war ein hellgelbes, lichtbrechendes Öl von stechendem, an Juchtenleder erinnerndem Geruch; Kp. 240 bis 242°; ll. in Ä., A., Aceton, Chlf.; fast unl. in k. W., etwas reichlicher beim Erwärmen. — *Salze* der nicht existenzfähigen *Säure* $C_8H_{12}O_4$. $Ba \cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende, in k. W. kaum l. Blättchen. — $Cu \cdot C_8H_{10}O_4$. Blaugrün, amorph. — $Ag \cdot C_8H_{10}O_4$. Amorph, weifs, kaum lichtempfindlich. — Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 50 g Citrakonsäure auf 200°, rasches Abdestillieren und Behandlung der zwischen 230 und 250° übergehenden Anteile mit Wasserdampf wurde im Destillat eine in W. unl. Rohsäure erhalten, die bei der Reinigung über das Ca- oder Ba-Salz die *Xeronsäure* (siehe nebenstehende Formel; PREHN, LIEBIGS Ann. **188**. 46; FITTIG, LIEBIGS Ann. **188**. 64; OTTO, LIEBIGS Ann. **239**. 276) lieferte; hellgelbes Öl von juchtenlederartigem Geruch; Kp. 239—240° (FITTIG: Kp. 242°), sll. in A., Ä., Chlf., Aceton und Bzl.; etwas l. in h. W.; die wss. Lsg. reagiert sauer.



Durch 3-stdg. Erhitzen von je 1 g Methylpropylmaleïnsäureanhydrid mit 10 ccm alkoh. NH_3 auf 130° im Rohr wurde das *Methylpropylmaleïnsäureimid*, $C_8H_{11}O_2N$, erhalten; seidenglänzende Nadeln aus schwach ammoniakhaltigem W.; F. 56—57°; ll. in A., Ä., Chlf., Essigester, PAc. und Bzl.; wl. in k. W.; leichter in h. u. NH_3-haltigem W.; die wss. Lsg. hat Jodoformgeruch. — Das auf analoge Weise aus dem entsprechenden Anhydrid gewonnene *Methylisopropylmaleïnsäureimid*, $C_8H_{11}O_2N$, stellte eine schwach gelbe, strahlige Kristallmsse vom F. 44—45° vor u. besafs die Eigenschaften des zuvor beschriebenen Imids. — Bei dem Vers., das Xeronsäureimid in entsprechender Weise aus dem Anhydrid zu erhalten, bildet sich ein Sirup, aus dem sich kein kristallinisches Prod. isolieren liefs. — Durch Eintragen von 3,2 g Zinkstaub in die Lsg. von 1 g Methylpropylmaleïnsäureanhydrid in 5 ccm Eg. und 40 ccm W. entstand die *fumaroide Methylpropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$ (TSCHUGAEFF, SCHLÖSINGER, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1258; C. **1905**. I. 535); F.

156—158°; ll. in Ä., A. und w. W.; weniger l. in Chlf.; unl. in Bzl. — Die Säure bildete sich auch bei der Reduktion des Anhydrids mittels Na- oder Al-Amalgam in saurer, nicht aber in alkal. Lsg. — Die fumaroide *Methylisopropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, welche bei der Reduktion des entsprechenden Anhydrids mit Zn + Eg. erhalten wurde, sinterte nach dem Umkristallisieren aus h. W. bei 165° und schm. bei 171°; sie war in h. W. weniger l. als in der n-Propylverb. Der F. änderte sich nicht durch Erhitzen der S. mit HCl auf 200° im Rohr.

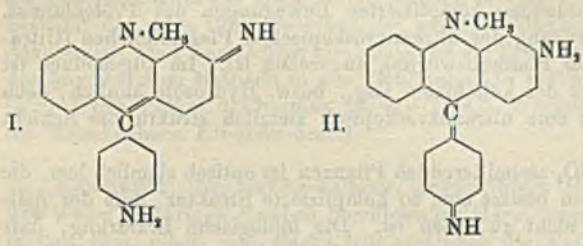
5 g Hämin wurden nach 48-stdg. Stehen mit 100 ccm Eg. und 50 ccm HJ (D. 1,96) durch 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade gel., zu der Lsg. 8 bis 9 g Jodphosphonium hinzugegeben und nach dem Hinzufügen von NaOH (80 g NaOH zu 200 ccm gel.) das *Hämopyrrol* (NENCKI, ZALESKI, l. c.) nebst geringer Menge Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert. In die so erhaltene essigsaure Lsg. des Hämopyrrols wurden, bevor sie sich röten konnte, 1—1,5 g CrO_3 in wss. Lsg. eingetragen und die mit Na_2CO_3 schwach alkal. gemachte Lsg. ausgeäthert. Die nach dem Verjagen des Ä. verbleibenden Rückstände (5 g) wurden vereinigt u. aus ihnen nach einer mühsamen Reinigung mittels Ä. und HCl eine bei 63—64° schm., N-haltige Verb. kristallinisch erhalten; sie war ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Essigester und konz. HCl; swl. in k. W., etwas reichlicher beim Erwärmen. — Aus der mit Na_2CO_3 alkal. gemachten u. ausgeätherten Oxydationslsg. wurde nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 durch Ä. neben Essigsäure eine kristallinische, bei 93—96° schm. Verb. erhalten, deren Eigenschaften auf die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ hindeuten. (LIEBIGs Ann. **346**. 1—27. Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärzt. Hochschule.)
SCHMIDT.

E. Raehlmann, *Neue ultramikroskopische Untersuchungen über Eiweifs, organische Farbstoffe, über deren Verbindung und über die Färbung organischer Gewebe.* Die wss. Lsgg. des Farbstoffs der meisten untersuchten Farbhölzer (Blauholz, Gelbholz, Rotholz, Pernambuko, Sandelholz etc.) zeigen unter dem Ultramikroskop kleinste materielle Teilchen, die auf Zusatz von Beizen ihre Gröfse und ihre Farbe ändern und mit den optisch sichtbaren Eiweifsteilchen charakteristische, durch besondere Gruppierung der Teilchen auffallende Verbb. eingehen, die wiederum mit Änderung der Farbe der Lsg. verbunden sind. Die Unterss. ergeben (bezüglich der Einzelheiten cf. Original), dafs der Färbungsprozefs als Verb. von Farbstoff- und Eiweifsmolekülen aufzufassen ist, bei welcher sowohl physikalische als chemische Kräfte verbraucht werden, die gemeinsam zusammenwirken, um neue Körper mit anderen Eigenschaften zu liefern. (PFLÜGERs Arch. **112**. 128—71. 24/4. Weimar.) RONA.

Albert Ernest Dunstan u. **John Theodore Hewitt**, *Studien in der Akridinreihe. III. Teil. Die Methylierung des Chrysanilins (2-Amino-5-p-aminophenylakridins).* Die Arbeit bildet die Fortsetzung der früher (J. Chem. Soc. London **87**. 1058; C. **1905**. II. 771) von HEWITT u. FOX mitgeteilten Unterss. Die Vff. haben aus reinem *Chrysanilin* die Diacetyl- und Tetraacetylderivate dargestellt. Die Diacetylverb. lieferte mit CH_3J und Methylalkohol ein *Akridiniumjodmethylat*, das bei der Hydrolyse eine Anhydrobase gab. Dieselbe Verb. entstand auch mit Methylsulfat und folgender Hydrolyse.

Das Chrysanilin wurde aus dem käuflichem „*Phosphin*" durch Fällen der wss. Lsg. mit NaOH, Umkristallisieren aus Bzl., Lösen in sd. verd. H_2SO_4 u. wiederum durch Fällen mit NaOH gereinigt. F. 265°. Die Base liefert ein wl. Chromat, $C_{19}H_{15}N_3, H_2CrO_4$. Kocht man die Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4 Stdn., so entsteht beim Eingiefsen in A. eine Fällung der *Tetraacetylverb.*, $C_{27}H_{23}O_4N_3$. Braune Nadeln aus Essigsäureanhydrid. Aus dem Filtrat fällt verd. NH_3 die *Diacetylverb.* Gelbe Kristalle aus A. + W. F. 200°. Verhält sich wie eine einsäurige Base. — Chromat, $2C_{23}H_{21}O_2N_3, H_2CrO_4$. Erhitzt man die Diacetyl-

verb. mit 1 Mol. CH_3J und überschüssigem Methylalkohol unter Druck auf 120°; so scheidet sich beim Abkühlen das *Jodmethylat* in dunklen Nadeln ab, die ll. in A. sind u. Baumwolle tiefbraun färben. Die alkoh. Lsg. gibt mit NH_3 einen roten Nd., der in sd. HCl gelöst wird. Beim Abkühlen kristallisiert das Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_3HCl$, in dunklen Nadeln. Mit Ammoniak fällt aus der Lsg. die *Anhydrobase* $C_{20}H_{17}N_3$. Kristalle aus A. Die Anhydrobase kann die Formel I. oder II. haben. Die Vff. halten I. für die richtige Formel. Die Methylierung des Diacetylchrysanilins mit Methylsulfat liefert die gleichen Resultate. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$. Brauner, amorpher Nd. Zum Schlufs besprechen die Vff. die Farbe u. Fluoreszenz von Akridinderivaten und deren Erklärung durch die Theorien von R. MEYER, HEWITT u. H. KAUFFMANN. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 73. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 482—88. März. East London College. East Ham Technical College.) POSNER.



William F. Boos, *Über Darstellung und Zusammensetzung der Mykonukleïnsäure aus Hefe.* Zwei nach der Vorschrift von HERLANT dargestellte Präparate von Nukleïnsäure aus Hefe (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 148; C. **1900**. I. 870) zeigten ähnliche Schwankungen im O-Gehalt wie beim genannten Autor. Zus. (auf Cu-freie Substanz berechnet): $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 8O$ u. $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 3O$; zwei weitere Präparate hatten die Zus.: $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 2H_2O$. Die Präparate waren chlorfrei, enthielten anorganische Bestandteile aufser Cu nur in Spuren. Da die Unterschiede in der Zus. auf eine ungleiche Einw. des Kaliums zurückgeführt werden könnten, suchte Vf. bei weiterer Darst. die Anwendung des Kaliums völlig zu vermeiden. Reine Sprithefe wird mit Kupferchlorid in Substanz zusammengerührt, 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, nach Zusatz von viel h. W. das Gemisch h. filtriert, mit h., kupferchloridhaltigem W. ausgewaschen, der Filterrückstand mit Kaliumacetatlsg. behandelt, in welcher sich die Nukleïnsäure löst. Die Kaliumacetatlsg. wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Kupferchloridlsg. bis zur bleibenden Trübung versetzt und filtriert, das klare Filtrat mit wenig Kupferchloridlsg. vollständig gefällt, der Nd. mit W. gewaschen. Die Cu-Verb. wird im Vakuum bei 50° getrocknet. Die Präparate waren chlorfrei, bis auf wenige Zehntel Milligramme frei von Asche, aufser Cu. Zus. (auf Cu-freie Substanz berechnet) als Mittel von drei gut untereinander übereinstimmenden Werten: $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5$. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 16—20. 4/5. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) RONA.

L. Morochowetz, *Das Globulin der roten und weifsen Blutkörperchen, der Muskelfasern und des Eidotters der Vögel. Globo-, Cyto-, Myo- und Vitelloglobulin.* Die ausgedehnten Unterss. über die genannten Globuline können in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Le Physiologiste Russe **4**. 15—59. April. Moskau. Physiolog. Inst. der Kaiserl. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Weitere Untersuchungen mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf.* Vorläufige Mitteilung. (s. S. 1554.) Vf. schildert die unter dem Ultramikroskop sichtbar werdenden komplizierten Bewegungen des *Protoplasmas.* Es ist möglich, dafs die Bewegung der ultramikroskopischen Plasmateilchen (Ultramikronen) als die Ursache der Plasmabewegung anzuzehen ist. Im allgemeinen ist die Struktur des Plasmas der der kolloidalen Lsg., bezw. Hydrosole ähnlich, doch ist die kolloidale Lsg. durch eine ultramikroskopisch ziemlich strukturlose Schicht (Hyaloplasma) geschützt.

Nur die *Zellwand* der CO_2-assimilierenden Pflanzen ist optisch ziemlich leer, die der Bakterien und Pilzhyphen besitzt eine so komplizierte Struktur, dafs der Zellinhalt durch die Wandung nicht zu sehen ist. Die biologische Erklärung, dafs bei optisch komplizierter Struktur der Zellwand das Licht nicht zu den Assimilationsorganen gelangen könnte, wurde dadurch bestätigt, dafs sich auch die Zellwand der CO_2-assimilierenden Purpurbakterien als optisch leer erwies. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 155—57. 25/4. [24/3.].) MACH.

G. Köck, *Ergebnisse mit der Iszleibschen Nährsalzimprägnation.* Wie KAMBERSKÝ (S. 570) gelangt Vf. zu dem Resultat, dafs die Nährsalzimprägnierung der *Samen* in Rücksicht auf die starke Schädigung der Keimfähigkeit nicht empfohlen werden kann. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 151—58. Wien. Landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstat.) MACH.

Julius Stoklasa, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.).* Zu der Arbeit von STROHMER und FALLADA (S. 1440) bemerkt Vf., dafs er 1896 (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 583) ebenfalls Unterss. über die Zus. des Rübensamens angestellt hat, deren Ergebnisse Vf. kurz rekapituliert. Die beiderseitigen Befunde stimmen im wesentlichen überein, nur wurde damals in den von der äufseren Testa befreiten Samen 37,91% (gegen 19,58%) Stärke gefunden. Vf. wünscht Aufklärung über die nicht näher bestimmten, N-freien Extraktstoffe, deren Menge STROHMER und FALLADA zu 24,7% berechnen. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 159—63. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) MACH.

F. Strohmer u. O. Fallada, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.).* Vff. halten gegenüber STOKLASA (s. vorst. Ref.) die Ergebnisse ihrer Stärkebest. vollkommen aufrecht und betonen, dafs aufser den von ihnen und von STOKLASA nachgewiesenen N-freien Verbb. noch eine grofse Menge anderer Stoffe vorhanden sein mufs, über deren Art nur tatsächliche Unterss., die Vff. in Aussicht stellen, Aufklärung verschaffen können. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 164.) MACH.

R. Burton-Opitz, *Weitere Studien über die Viskosität des Blutes.* Die Viskosität des Blutes (geprüft an Hunden) nimmt während des Fiebers nicht einen niedrigeren Wert an, sondern nimmt eher zu. Verringerung der Zahl der roten Blutkörperchen (infolge subkutaner Einspritzung von Phenylhydrazin) erniedrigt die Viskosikät nicht. Das spezifische Gewicht des Blutes kann nicht als ein Mafsstab der Viskosität betrachtet werden. (PFLÜGERs Arch. **112**. 189—93. 24/4. New-York. Physiolog. Inst. der Columbia-Univ. College of Physicians and Surgeons.) RONA.

Casimir von Rzentkowski, *Zur Frage der Blutbasizität beim gesunden und*

kranken Menschen. Als Hauptergebnisse der Unters. seien folgende Punkte hervorgehoben. Das Blut verdankt seine Basizität (das Vermögen, SS. zu neutralisieren) nicht nur seinen mineralischen Alkalien, sondern vielmehr seinen Eiweifskörpern. Der Hauptteil der Basizität des Blutes (Best. der Gesamtbasizität geschah durch direktes Titrieren verd. Blutes mit $^1/_{30}$-n. H_2SO_4; Indikator: Lakmoidpapier) fällt der Eiweifsbasizität der roten Blutkörperchen zu. Im n. Blute überwiegt die Eiweifsbasizität der roten Blutkörperchen die minerale Alkaleszenz derselben; die minerale Alkaleszenz des Plasmas überwiegt dagegen die Eiweifsbasizität desselben. Bezüglich der angewandten Methode u. der Verhältnisse in pathologischen Fällen cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55.** 47—72. 4/5. Warschau. Abt. von Dr. T. v. Dunin am Krankenhaus Kindlein Jesu.) Rona.

Reichardt, *Ein indikanhaltiger, grüngefärbter Harn.* Mitteilung eines Falles von einem 9 jährigen Knaben herrührenden Harn, dessen Farbe der von Ol. Bergamottae dilut. glich. Die Farbe tritt erst nach der Entleerung auf. Rk. des Harns n. sauer, kein Eiweifs, anfangs keine, später geringe reduzierende Eigenschaft. Gallenfarbstoffe, wie Gallensäuren nicht vorhanden. Bei der Rk. auf Indikan nach Jaffé zeigt sich das Chlf. bläulichweifs gefärbt, und es bildete sich an der Berührungsfläche des Chlf. und Harns ein schön blauer Ring. Medikamente wurden vorher nicht eingenommen. (Pharm. Zeitung **51.** 405. 5/5. Rufsdorf.) Rona.

A. Bickel und **L. Pincussohn**, *Über den Einflufs einer Kreosot-Formaldehydverbindung auf den Stoffwechsel.* Vff. untersuchten den Einflufs des *Pneumins*, das durch Einw. von Formaldehyd auf Kreosot erhalten wird u. ein gelbes Pulver vorstellt. Als Versuchstier diente der Hund. Das Präparat steigerte die Menge der Ätherschwefelsäuren nicht, wenn kleine Dosen (1 und 2 g) davon gegeben wurden; bei gröfseren Dosen (3 u. 4 g) hingegen erfolgte ein plötzlicher Abfall auf weniger als die Hälfte. Jedenfalls wirkt das Pneumin als starkes Darmdesinfiziens. Die Sulfatschwefelsäure zeigte im allgemeinen geringe Schwankungen; nach einer gröfseren Dosis ging sie etwas stärker zurück. Während der Versuchsdauer nahm das Tier etwas an Gewicht zu, und die N-Ausscheidung durch den Harn sank. (Berl. klin. Wchschr. **43.** 507—8. 23/4. Berlin. Exper. biolog. Abt. d. kgl. pathol. Inst.) Proskauer.

Rud. Ehrmann, *Zur Physiologie und experimentellen Pathologie der Adrenalinsekretion.* Die Ergebnisse der Unterss. sind die folgenden. Die Adrenalinsekretion geht konstant, nicht intermittierend, vor sich. Pilocarpin u. Atropin führen keine ausgesprochene Vermehrung oder Verminderung der Sekretion herbei. Bei der intensiven durch Diphtherietoxin hervorgerufenen anatomischen Veränderung der Nebennieren ist die Adrenalinsekretion nicht vermindert, sondern meist sogar etwas verstärkt. Starke Erhöhung oder Herabsetzung des Blutdruckes übt keine Rückwirkung auf die Gröfse der Sekretion aus. Die Sekretion ist bei verschiedenen Tierarten verschieden stark. Das Kaninchen führt in seinem Nebennierenvenenblut Adrenalin in einer Konzentration die zwischen 1 : 1 Mill. und 1 : 10 Mill. liegt. Bei den zur Unters. verwandten Tierarten (Kaninchen, Katze) besteht ein Parallelismus zwischen der Gröfse der Adrenalinsekretion und der Empfindlichkeit gegenüber den Wirkungen der Substanz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55.** 39—46. 4/5. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) Rona.

Hermann Fühner, *Über das Verhalten des Chinolins im Tierkörper.* 1. Mitteilung. Die vom Vf. beschriebene Farbenrk. des *Chinolinharns* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 2713; C. **1905.** II. 1135) bekommt man besonders schön, wenn man

das sie bedingende Chinolinprod. erst in reinerer Form darstellt. 200 ccm Harn (von Kaninchen, Hund oder Menschen) werden mit 50 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade auf ca. die Hälfte eingedampft; man fügt bis zu schwach saurer oder neutraler Rk. NaOH hinzu, filtriert und schüttelt die k. Fl. mit Ä. aus. Den Ä. wäscht man mit wenig W. und schüttelt ihn mit stark verd. HCl, letztere wird intensiv gelb, der Ä. hingegen karminrot. Verdünnt man einige Tropfen der HCl mit W. und versetzt mit NH_3, so tritt Grünfärbung auf, die unter Einw. des Luft-O rasch in reines Blau übergeht. Die nach längerem Stehen sich absetzenden dunkelblauen amorphen Flocken sind in A. mit blauer, in Mineralsäuren mit braun- oder karminroter Farbe l. — Das die Grünfärbung bedingende Prod. geht aus neutraler, nicht aus saurer Lsg. in Ä. über; es ist basischer Natur, zers. sich in Berührung schon mit schwachen Alkalien. Nur mit Natriumacetat kann die Base unzersetzt als braune Flocken, die später kristallinisch werden, ausgefällt werden, wobei alkal. Rk. zu vermeiden ist.

Weitere Unterss. zeigen die völlige Übereinstimmung des Harnprod. mit dem *5,6-Chinolinchinon* (MATHEUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1887); das freie, bisher unbekannte Chinon erhält man durch Fällung der wss. Lsg. des Chlorhydrats mittels Natriumacetat, in Form von braunen Flocken, bei längerem Stehen kristallinisch, und zwar schon bei saurer Rk. der Lsg. Kristallisiert in zu Gruppen vereinigten glänzenden Prismen, die gröfseren dunkelbraun, die mikr. kleinen nahezu farblos. Swl. in W. und in organischen Lösungsmitteln. Verd. Lsgg. sind farblos, färben sich bei längerem Stehen rosa bis violett. Leichter l. in Eg. u. Mineralsäuren mit typischer Chinonfarbe. Ist geruchlos, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt auf dem Platinblech, im Kapillarrohr bis 350° kein F.; bei trockenem Erhitzen B. eines grünen Sublimats. — Die Lsgg. seiner Salze werden durch W. nicht dissociiert, die Base läfst sich nur in neutraler oder kaum saurer Lsg. mit Äther ausschütteln. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibender mikro-kristallinischer Rückstand besteht aus einer Mischung von gelben und fast farblosen Kristallen (letztere stellen die freie Base dar). Absolute alkoh. Lsg. von Base oder Salz mit einer Spur Ätzkali versetzt, gibt sehr rasch vorübergehende Grün-, dann Violettfärbung die bald durch Rot in Gelb übergeht.

Grünfärbung der Chinonsalzlsgg. läfst sich nicht nur durch NH_3, sondern auch (rasch vorübergehend) durch verd. NaOH, Na_2CO_3, Barytwasser etc. erhalten. Das durch NH_3 ausfallende amorphe, blaue Prod. löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe; beim Versetzen der sauren Lösung mit einem beliebigen Alkali, erhält man wieder den blauen Farbstoff. — Auch eine alkoholisch-wässerige Lsg. von *β-Napthochinon* gab beim Überschichten mit NH_3 schöne Grünfärbung. Sehr verdünntes Eisenchlorid erzeugt in neutraler wässeriger Lösung des Chinolinchinonchlorhydrats Grünfärbung, die beim Erwärmen und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid verschwindet; bei NH_3-Zusatz tritt die typische Blaufärbung auf. Dies spricht wohl für gleichzeitiges Vorhandensein von etwas Dioxychinolin in der Chinonlsg. — Lsg. des Chinons in Essigsäure kondensiert sich schon in der Kälte mit überschüssigem Anilin zu einem chlorophyllgrünen *Anilid*, in aus einem Haufenwerk feiner Nadeln bestehenden Flocken ausscheidend; die Fl. färbt sich dabei rosarot. Unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, konz. H_2SO_4 löst es mit karminroter, rasch in Violett übergehender Farbe. Beim Verdünnen mit W. Entfärbung. F. wie beim Chinon. Beim Versetzen der rosaroten Fl. mit Alkali und Abtreiben des Anilins hinterbleibt ein brauner, in verd. SS. mit fuchsinroter Farbe l. Rückstand, aus der sauren Lsg. durch Alkalien als braunrote Flocken ausfällbar. Das trockene Prod. ist in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe l., die beim Verdünnen mit W. in Rot übergeht. Es scheint also bei der Anilinkondensation als Nebenprod. ein *Azin* gebildet zu werden. Zu einem *Azin* mit gleichen Eigenschaften gelangt man durch

Kondensation des Chinons in essigsaurer oder alkoh.-äth. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von m-p-Toluylendiamin. Reduktion des Chinons zu dem entsprechenden Hydrochinon gelang nicht. — Im frisch gelassenen Harn ist das Chinolinchinon noch nicht als solches enthalten, sondern wird wohl in reduzierter Form als *5,6-Dioxychinolin* mit H_2SO_4 oder Glucuronsäure durch die Niere ausgeschieden. Es konnte dementsprechend nach Chinolinfütterung im Harn eine Vermehrung der gepaarten H_2SO_4 nachgewiesen werden. Das Chinolin (wie das *Akridin*, vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 391; C. **1904**. II. 720) wird also im Tierkörper oxydiert, und zwar in p-Stellung zum N, diese Oxydation erleichtert dann die weitere in ana-Stellung. p- und γ-Stellung besitzen als Angriffspunkte physiologischer Oxydation ähnliche Dignität (vgl. das Verhalten der *Kynurensäure*, ELLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1801; C. **1904**. I. 1610). — Neben 5,6-Chinolinchinon finden sich im Harn der Versuchstiere noch mindestens drei weitere Prodd. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 27—38. 4/5. Strafsburg. Wiss. Pharmakol. Inst.) RONA.

J. Wohlgemuth, *Zur Kenntnis der Lysolvergiftung.* Bei der Überschwemmung des Organismus mit Kresol, dem Hauptbestandteil des Lysols, findet eine gewaltige Produktion von Glucuronsäuren statt, und kann dabei, entgegen der bisher an Menschen gemachten Erfahrung, der Fall eintreten, dafs alle präformierte H_2SO_4 aus dem Harn verschwindet und als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird. Ob dies bei jeder Lysolvergiftung zutrifft, können erst weitere Erfahrungen dartun. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 508—9. 23/4. Berlin. Chem. Lab. pathol. Inst. d. Charité.) PROSKAUER.

Fr. Berger, *Über die Ausscheidung des Lithiums im Harn und die Spaltung des Lithiumjodids im Organismus.* Zur *Best. des Li im Harn* wurde der in einer Platinschale eingedampfte Harn verkohlt, die Kohle mit schwach salzsaurem h. W. bis zum Verschwinden des Li-Spektrums ausgezogen, das Filtrat bis zur alkal. Rk. mit Kalkmilch versetzt und Barytwasser hinzugefügt; man erhitzt zum Sd., fällt im Filtrat mit NH_3 und gesättigter Ammoniumcarbonatlsg. die alkal. Erden, erhitzt zum Sd., filtriert h. und dampft das mit HCl angesäuerte Filtrat zur Trockne ein und glüht schwach. Die Trennung von LiCl vom KCl u. NaCl geschah nach dem Verf. von GOOCH (TREADWELL, Analyt. Chemie **1902**. II. 42). — Alle Fällungen müssen in der Siedehitze vorgenommen werden. Die zur Verwendung kommenden Chemikalien müssen Fe-frei sein. — Der Verlauf der Li-Ausscheidung ist in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Es wurden nach 54 Stdn. erst $^3/_4$ der eingeführten Menge (stets 1 g LiCl in 50 ccm W. gel.) eliminiert. Nach 3 Tagen waren immer noch 7% im Körper zurückgeblieben; der letzte Rest wird sehr langsam ausgestofsen und ist bis zum 7. Tage im Harn nachweisbar. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Ausscheidung von LiJ, nur scheint die Ausscheidung ein wenig rascher vonstatten zu gehen. Beide verlassen den Körper nahezu quantitativ durch die Nieren. — Ausscheidung von J ist ganz unabhängig von der des Li. Die J-Ausscheidung (Best. nach ANTEN) erreicht in der 2. Stunde ihren höchsten Wert u. fällt in regelmäfsigen Staffeln ab, die Lithiumkurve erreicht erst in der 3. Stunde ihren höchsten Punkt, fällt dann und zeigt in der 7. Stunde einen zweiten, dem ersten gleich hohen Gipfel. Das Jod wird rascher ausgeschieden als das Lithium, von dem aber prozentisch viel mehr zur Ausscheidung gelangt. Für die Ausscheidung des J ist es gleichgültig, ob es als Na- oder als Li-Salz eingenommen worden ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 1—15. 4/5. Bern. Inst. f. med. Chem. u. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Franz Ballner, *Die hygienische Beurteilung des hängenden Gasglühlichtes.* Unters. über die hygienischen Eigenschaften, Lichtstärke, Wärmestrahlung u. Gesamtwärmeproduktion verschiedener gebräuchlicher Lichtquellen. Das hängende Gasglühlicht entspricht den hygienischen, wie den ökonomischen Anforderungen. — Interessenten seien auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. **49.** 277—80. 31/3. 301—8. 7/4. Innsbruck. Hyg. Inst. der Univ. v. Prof. LODE.) BLOCH.

L. Max Wohlgemuth, *Über die Giftgefahren in chemischen Fabriken.* Kurzer Bericht über die Verhandlungen bei der 14. Konferenz der Centralstelle für Arbeiterwohlfart in Hagen. Hervorzuheben ist, dafs ätzende Substanzen (Laugen, Säuren), die in den letzten 10 Jahren 90 % der Unfälle durch „Einw. durch Gifte" hervorgerufen haben (Berichte über gesundheitsgefährliche Industrien, Baseler Kongrefs) vom praktisch-gewerbehygienischen Standpunkte aus nicht als Gifte anzusehen sind. (Z. f. angew. Ch. **19.** 525—28. 23/3. [20/2.] Essen-Ruhr.) BLOCH.

Carlo Formenti, *Über die Gegenwart bemerkenswerter Mengen Arsen in einem Wein.* Vf. fand in einem Wein, bei dessen Genufs Vergiftungserscheinungen auftraten, im Mittel 0,135 g As_2O_3 im l, ohne dafs der Ursprung dieses Arsens sich feststellen liefs. Der Nachweis des Arsens geschah in der Asche des Weins im MARSHschen App., bezw. nach GUTZEIT. Im übrigen zeigte der Wein 7,9 Vol.-% A., 2,31 % Trockenextrakt, 0,217 % Asche und 0,75 % Gesamt-, bezw. 0,135 % flüchtige SS., berechnet als Weinsäure. (Boll. Chim. Farm. **45.** 217—21. März. [Jan.] Mailand. Städt. chem. Lab.) ROTH-Breslau.

P. F. Trowbridge u. **H. S. Grindley**, *Die Chemie des Fleisches. IV. Eine Studie der Proteïde des Rindfleisches.* Die früheren Unterss. der Proteïde tierischer Substanzen sind in der Hauptsache auf die Proteïde des Blutes und des von Blut freien Muskels beschränkt. Fleisch, wie es als Nahrungsmittel verkauft wird, ist ein Gemisch von Muskel und Blut, von denen wiederum jedes aus einer grofsen Anzahl chemischer Verbb. in wechselnden Mengenverhältnissen besteht. Im Anschlufs an frühere Unterss. über die Löslichkeit der N-haltigen Konstituenten des Fleisches in verschiedenen Reagenzien (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **26.** 1086; C. **1904.** II. 1335) hofften Vff., durch Unters. der Extrakte, die durch aufeinanderfolgende Extraktion von Fleisch mit k. W., 10 %ig. Ammoniumsulfatlsg. und $^1/_{30}$-n. KOH in der Kälte gewonnen werden, weitere Informationen über die *Proteïde des Fleisches* zu erhalten. Die Unterss., betreffs deren Einzelheiten auf das Origina verwiesen sei, führten zu den folgenden Resultaten:

Die Gesamtacidität wss. Extrakte des Fleisches schwankt innerhalb verhältnismäfsig weiter Grenzen. Als Milchsäure berechnet und bezogen auf die ursprüngliche Substanz, beträgt der Säuregehalt in minimo 0,66 %, in maximo 1,07 %, im Durchschnitt 0,85 %. Der Rückstand, der nach vollständiger Extraktion des Fleisches mit k. W. verbleibt, reagiert gegen Lakmus und gegen Phenolphtalein deutlich sauer. Andererseits nehmen die unl. Proteïde des Fleisches bei Einw. von $^1/_{10}$-n. HCl in der Kälte HCl auf und verlieren dabei ihre sauren Eigenschaften. — Von dem Gesamtproteïngehalte des mageren Rindfleisches sind 13,56 % in k. W. l. 90,04 % der in k. W. l. Proteïde werden beim Erhitzen der neutralen Lsg. koaguliert, 8,40 % sind in Form von Albumosen und eine scheinbar nur sehr kleine Menge in Form von Peptonen zugegen. Dafs Albumosen und Peptone als solche in rohem Fleisch enthalten sind, ist bisher nicht angenommen worden. Während

der Koagulation eines wss. Extraktes von Fleisch erhöht sich dessen Säuregehalt. Durch Verminderung des Säuregehalts der wss. Extrakte wird die Koagulation der Proteïde erleichtert. Wird $^1/_4$ des Gesamtsäuregehalts neutralisiert, so werden die koagulierbaren Proteïde vollständiger ausgeschieden als bei weitergehender Neutralisation. Bei gewöhnlicher Temperatur veranlafst die partielle Neutralisation solcher Extrakte die Ausscheidung von etwas Proteïnsubstanz. Der Temperaturgrad, bei dem die Ausscheidung der Koagula erfolgt, veranlafst keine Verschiedenheiten in der Zus. derselben. Die vollständige Ausscheidung der koagulierbaren Proteïde erfordert bei jeder bestimmten Temperatur lang andauernde Erwärmung. Je niedriger die Temperatur ist, bei der sich das Koagulum ausscheidet, eine um so längere Erhitzungsdauer ist erforderlich, um eine vollständige Koagulation zu erzielen. Von dem Gesamtproteïn, das durch Neutralisation und Koagulation aus Kaltwasserextrakten von Fleisch ausgefällt werden kann, werden 11,71% bei der Neutralisation ausgeschieden. 36,65% werden durch Koagulation bei einer Temperatur unterhalb 50°, 39,93% zwischen 51 und 75° und 11,71% bei 76—85° gefällt. Die chemische Zus. der verschiedenen Fraktionen der Koagula wss. Extrakte des rohen Fleisches ist auffallend konstant. Auch aus den Hydrolysierungsprodd. ist auf eine weitgehende Ähnlichkeit ihrer chemischen Konstitution zu schlieſsen. Rohes Fleisch, das von den in k. W. l. Proteïden vollständig befreit worden ist, enthält 2 Arten von Proteïnsubstanzen, von denen die eine in 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. l., die andere unl. ist. Von dem Gesamtproteïngehalt des mageren, rohen Fleisches sind ca. 16,00% in k. W. unl., aber in 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. l. Das Ammoniumsulfatextrakt enthält mindesten zwei verschiedene Proteïde oder Gruppen von Proteïden, die in ihren physikalischen Eigenschaften und bis zu gewissem Grade in ihrer chemischen Zus. verschieden sind. Eine derselben könnte mit dem in Ammoniumsulfatlsg. unl. Fleischrückstand identisch sein. Rohes Fleisch, das erschöpfend mit k. W. und 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. extrahiert worden ist, ist fast vollkommen in $^1/_{20}$-n. KOH l. Die aus einer solchen KOH-Lsg. ausgeschiedene Proteïnsubstanz hat immer die gleiche chemische Zus., auch wenn sie durch verschiedene Mittel aus der Lsg. ausgeschieden und auf die verschiedenartigste Weise gereinigt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 469—505. April. [12/2.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

H. S. Grindley u. **A. D. Emmett**, *Untersuchungen über den Einflufs des Zubereitens auf den Nährwert des Fleisches.* Vff. berichten eingehend über Unterss., die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, so genau als möglich die Veränderungen des Nährwertes des Fleisches bei der Zubereitung zu ermitteln. (Vgl. dazu Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1086; **27**. 658; C. **1904**. II. 1335; **1905**. II. 349.) Die hauptsächlichsten Schlufsfolgerungen, die Vff. aus den Resultaten ihrer Unterss. ziehen, sind folgende:

Die verschiedenen Fleischsorten können direkt, d. h. ohne dafs sie vorher lufttrocken gemacht worden sind, genau analysiert werden. Die l. Anteile des Fleisches können durch Extraktion mit k. W. vollkommen entfernt werden, und die Darst. und Analyse solcher Kaltwasserextrakte ist von grofser Wichtigkeit für die Ermittlung des wirklichen Wertes von Fleischsorten. Die Gesamtmenge der in k. W. l. Anteile des rohen Fleisches ist beträchtlich. Im Durchschnitt enthält das Kaltwasserextrakt ca. 2,3% Eiweifs, 1% N-haltiger Extraktivstoffe, 1,6% N-freier Extraktivstoffe, 0,7% N und 0,8% Asche. Von dem vorhandenen Fett ist nichts in k. W. l. Von jedem einzelnen Nährstoff, bezogen auf die im Fleische ursprünglich vorhandene Menge, ist in k. W. durchschnittlich l.: Eiweifs 13%, organische Extraktivstoffe (N-haltige u. N-freie Verbb.) 100%, Asche 81%, Gesamt-N 22%. Von

den in k. W. l. N-Verbb. werden 46% durch Hitze koaguliert. Der vorhandene N entfällt annähernd zu gleichen Teilen auf Eiweifs- und Nichteiweifssubstanzen.

Durch Kochen zubereitetes Fleisch ist in k. W. weniger l., als rohes Fleisch. Das Kaltwasserextrakt des ersteren enthält durchschnittlich, bezogen auf das Gesamtgewicht des angewandten Fleisches, Eiweifs 0,4%, N-haltige Extraktivstoffe 0,6%, N-freie Extraktivstoffe 0,8%, N 0,3%, Asche 0,4%. Das durchschnittliche Verhältnis des Proteïn-N zum Nichtproteïn-N beträgt 1 : 0,31. Bezogen auf die von jedem Nährstoff ursprünglich vorhandene Menge enthält das Kaltwasserextrakt von gekochtem Fleische Eiweifs 1%, N-haltige und N-freie Extraktivstoffe 100%, Asche 67%, N 1%. Wie beim rohen Fleisch wird kein Fett von k. W. gel. Die verschiedenen Methoden, die beim Zubereiten von Fleisch mit h. W. angewendet zu werden pflegen, sind in Bezug auf Zeit u. Kochtemperatur etwas verschieden, das resultierende gekochte Fleisch aber ist bei den verschiedenen Methoden in Bezug auf seine Zus. und die Menge der in k. W. l. Anteile sehr ähnlich.

Durch trockne Hitze (Rösten, Braten) zubereitetes Fleisch ist im Durchschnitt 2,4mal so l. in W., wie gekochtes Fleisch, aber nur etwas mehr, als halb so l., wie rohes Fleisch. Dem durch trockne Hitze zubereiteten Fleische wird durch k. W. durchschnittlich entzogen: Eiweifs 0,7%, N-haltige Extraktivstoffe 1,3%, N-freie Extraktivstoffe 1,6%, N 0,5% und Asche 1%. Auf wasserfreie Substanz bezogen, enthält geröstetes Fleisch ca. 2,3mal soviel l. Eiweifs und N-freie Extraktivstoffe und 2,5mal soviel N-haltige Extraktivstoffe und Asche, wie gekochtes Fleisch.

Der stärkere Geruch des durch trockne Hitze zubereiteten Fleisches im Vergleich mit dem durch Kochen mit W. zubereiteten wird zweifellos durch den gröfseren Gehalt des ersteren an l. Bestandteilen veranlafst. Der Gewichtsverlust, den Fleisch beim Kochen mit W. erleidet, beträgt 10—50% vom Gesamtgewichte, im Durchschnitt ca. 34%. Die Menge W., die durch das Kochen entfernt wird, beträgt 18—69%, im Durchschnitt 45% der ursprünglich vorhandenen Menge. Vom Gesamtproteïngehalt werden durch die Brühe 3—13%, durchschnittlich 7%, entfernt. Von der in dem rohen Fleisch ursprünglich vorhandenen Menge Fett gehen 0,6—37% in die Brühe über, von den Mineralstoffen 20—67%, durchschnittlich gegen 45%. Der Nährstoffgehalt der Brühe, ausgedrückt in Prozenten vom Gesamtgewicht des unzubereiteten Fleisches, beträgt durchschnittlich: Eiweifs 1%, Fett 1%, Asche 0,5% u. W. 31%. Die fetteren Fleischsorten u. Stücke verlieren weniger W., Eiweifs und Mineralsubstanz, als die mageren Sorten. Die Menge der in die Brühe übergegangenen Nährstoffe ist direkt proportional der Dauer und der Temperatur des Kochens. Verschieden grofse Stücke derselben Fleischsorte verhalten sich in Bezug auf Art und Menge des Verlustes, den sie beim Kochen erleiden, verschieden. Durchschnittlich ist der prozentuale Verlust um so gröfser, je kleiner das Stück ist. Wenn Fleisch mit W. von 80—85° behandelt wird, so beeinflufst es die Menge der mit der Brühe entfernten Substanz nur wenig, ob anfangs h. oder k. W. angewendet wird. Rindfleisch, das zur Bereitung von Bouillon benutzt worden ist, hat nur wenig von seinem Gesamtnährstoffgehalt verloren, obgleich die Hauptmenge der geruchgebenden Substanz entfernt worden ist. Von den N-haltigen Extraktivstoffen werden durchschnittlich 72% der im Rindfleisch ursprünglich vorhandenen Menge beim Kochen entfernt und ebensoviel von den N-freien Extraktivstoffen. Wird Fleisch durch trockene Hitze zubereitet, so ist der eintretende Verlust bedeutend geringer, als bei der Zubereitung mit W. Der durchschnittliche Verlust beträgt: W. 35%, N-haltige Extraktivstoffe 9%, N-freie Extraktivstoffe 17%, Fett 7% und Asche 12%.

Die Zus. der vollständigen, d. h. unfiltrierten Brühen wechselt. Sie enthalten 1—10% von der Gesamttrockensubstanz des angewandten Fleisches. Eine grofse

Anzahl untersuchter Brühen enthielt im Durchschnitt: W. 97%, Gesamttrockensubstanz 3%, Eiweifs 0,3%, N-haltige Extraktivstoffe 0,6%, N-freie Extraktivstoffe 0,7%, Fett 1,3% und Asche 0,5%. Durchschnittlich 0,24% vom Gesamt-N sind als Eiweifs u. 0,18% als Nichtproteïnsubstanzen zugegen. Filtrierte Brühen enthalten weniger Eiweifs und Fett und haben deshalb geringeren Nährwert, als unfiltrierte Brühen, sie haben aber denselben Geruch. Fleischfett hat einen mehr oder weniger ausgesprochenen Geruch und beeinflufst, wenn es zugegen ist, den Geruch der Brühe. Filtrierte, wie unfiltrierte Brühe hat einen geringen Nährwert im Vergleich mit dem verwendeten Fleische, sowohl im rohen, wie zubereiteten Zustande. Die geringe Menge Nährstoff, die in der Brühe enthalten ist, besteht hauptsächlich aus organischen Extraktivstoffen. Die Stärke der Brühe steigt in dem Mafse, wie sich die Gröfse der angewendeten Fleischstücke verringert und die Zubereitungsdauer verlängert. Aus Knochen bereitete Brühe ist bedeutend minderwertiger, als aus Fleisch bereitete. Sie enthält in der Hauptsache nur Fett und l. Eiweifs.

Im allgemeinen beeinflussen die verschiedenen Zubereitungsmethoden das Aussehen, die Beschaffenheit, den Geruch des Fleisches und darum dessen Schmackhaftigkeit beträchtlich, sie haben nur einen geringen Einflufs auf den Gesamtnährwert. Mag das Fleisch mit h. W., wie beim Kochen oder Schmoren, oder durch trockne Hitze, wie beim Rösten oder Braten, zubereitet worden sein, es hat stets, nach Art und Menge der vorhandenen Nährstoffe zu urteilen, einen hohen Nährwert. (U. S. Dep. of Agr., Office of Exp. Stations, Bulletin Nr. **162**. 1—230.) ALEXANDER.

A. Andouard, *Das Natriumnitrat in den Fleischkonserven.* Um dem Schweinefleisch seine natürliche rosa Farbe zu erhalten, setzen die Wurstfabrikanten dem Kochsalz eine gewisse Menge Salpeter zu. Eine Reihe schwerer Vergiftungsfälle führte dazu, den verwendeten Salpeter zu untersuchen, wobei sich herausstellte, dafs er in der Hauptsache aus Natriumarseniat bestand. Drei Proben dieses Salpeters zeigten folgende Zus.: 1. $NaNO_3$: 2,20, Arseniat: 96,76, Sulfat etc.: 1,44%; 2. $NaNO_3$: 1,47, Arseniat: 98,03, Sulfat: 0,50%; 3. $NaNO_3$: 13,28, Arseniat: 84,65, Sulfat: 2,07%. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 417—18. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Warenkunde (Pharmakognosie).* Bericht über Neuheiten im Jahre 1905. (Chem-Ztg. **30**. 373—75. 25/4.) BLOCH.

Albert Schütze, *Die quaternären Alkaloidbasen in der Therapie.* Das *Euphorbin* übertrifft die tertiäre Verb., das Apomorphin, in seinem medikamentösen Werte, indem es im geringeren Grade Brechreiz hervorruft u. längere Zeit hindurch ohne irgendwelche Beschwerden von seiten des Herzens genommen werden kann. Auch das *Eumydrin (Atropinum methylobromatum)* soll nach Angaben der Literatur in vieler Beziehung dem Atropin überlegen sein. — Das *Codeïnum methylobromatum* oder *Eucodin* ist ungiftiger als das Codeïn, ohne den wertvollen sedativen Effekt desselben vermissen zu lassen, und wirkt häufig sekretlösend. — Das von PSCHORR aus Apomorphin hergestellte *Euporphin* hat Vf. mit gutem Erfolge bei Typhus, der mit mehr oder minder schwerer Bronchitis, auch krupöser Pneumonie kompliziert war, ebenso bei katarrhalischen Affektionen, wie akuter und chronischer Bronchitis u. Pneumonie angewendet. Der Hauptwert des Euporphins liegt in seiner sekretionsbefördernden Wrkg. und Erleichterung der Expektorationen. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 349—51. 19/3. Berlin. Innere Abt. d. Lazar. d. D. Vereine vom Roten Kreuz in Charbin.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Belloform* wird ein Kondensationsprod. aus hochsd. kresolarmen KW-stoffen und Formaldehyd genannt, welches durch Seife in Lsg. gehalten wird, mit W. und A. mischbar ist und in seiner Wrkg. dem Creolin und Lysoform nicht nachstehen soll. — *Estoral* ist der Borsäurementholester, $B(C_{10}H_{19}O)_3$, weifses, geschmackloses, nur schwach nach Menthol riechendes Kristallpulver, welches sich in Lsg. und in Berührung mit den Schleimhäuten rasch in seine Komponenten spaltet und sich als gutes Schnupfenmittel erwiesen hat. — *Guajacolum cacodylicum* wird durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen Guajakol und Kakodylsäure in Form eines weifsen, hygroskopischen Pulvers erhalten, ll. in A., Glycerin und fetten Ölen, l. in reinem W. zu 5%; scheidet sich beim Abkühlen aus der wss. Lsg. nicht wieder aus, wenn man dieser 1% freies Guajakol zusetzt. — *Herniol* ist eine Spezialität aus dem Kraut von Herniaria glabra u. den Blättern von Arctostaphylos uvae ursi gegen Nieren- und Blasenleiden. — *Isotachiol* ist ein nach ISAJA bereits in einer Verdünnung von 1 : 500000 antiseptisch wirkendes Silbersalz von noch unbekannter Zus. — *Tinktin* enthält die wirksamen Bestandteile der Heidelbeeren neben Methylenblau und soll als Mittel gegen die Katarrhe der oberen Luftwege Anwendung finden. — *Jodoformium liquidum* ist fl., in W. l. Jodoform, welches an ölsaures Alkali gebunden ist. — *Seccacornin* ist ein neuer Name für das Ergotin-KELLER. — *Theobromose* ist eine Bezeichnung für Theobrominlithium. — *Thephorin* ist ein Doppelsalz aus Theobromin und Natriumformiat, weifses, in W. zu 10% l. Pulver, welches 62,5% Theobromin enthält. — *Corosuccin* heifsen Mischungen von Sublimat- und Bernsteinsäurelsgg., die als Wundantiseptika empfohlen werden; so soll eine Lsg. von $HgCl_2$ 1 : 20000, welche 2,5% Bernsteinsäure enthält, ebenso stark antiseptisch wirken wie eine 2%ig. reine $HgCl_2$-Lsg. — *Irisol* ist ein nach PIORKOWSKI in seiner Wrkg. dem Lysol gleichwertiges Desinfektionsmittel. — *Migrophen* ist eine Mischung von 10% Lecithin und 90% Chininsulfat. — *Gaudanin* ist eine keimfreie Lsg. von Paragummi in Bzn. und Ä., mit der das Operationsgebiet überzogen werden soll. — *Önase* ist ein dem Levurin nahestehendes Weinferment, welches der zehnfachen Menge frischer Weinhefe entspricht. — *Phenyform* ist das Kondensationsprod. von Phenol und Formaldehyd des DRP. Nr. 157553 (C. **1905**. I. 414). — *Styptogan* (S. 953) besteht nach J. KOCHS aus rund 30% $KMnO_4$, 60% Vaseline und 10% Kieselgur. (Pharm. Zeitung **51**. 313. 4/4. 336. 11/4. 343. 14/4. 374. 25/4. 405. 5/5.) DÜSTERBEHN.

A. Lilienfeld, *Über das neue Schlafmittel Proponal.* Das Proponal (Dipropylmalonylharnstoff) von E. FISCHER u. v. MERING wurde vom Vf. bisher in ca. 150 Einzeldosen bei einigen 20, an den mannigfachen Formen der Schlaflosigkeit leidenden Patienten angewandt. Die Wrkg. war ungefähr doppelt so stark, wie die des Veronals (Diäthylmalonylharnstoffs). Schädliche Nebenwrkgg. wurden bisher nicht beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 286. 5/3. Gr.-Lichterfelde. Sanat. f. Nervenkranke.) PROSKAUER.

E. M. Houghton, *p-Äthoxyphenylkampforylimid (Kampfenal) als Antipyretikum.* Kampfenal hat keinen Wert als Antipyretikum. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 433—43. 2/4. Detroit. Michigan.) ABDERHALDEN.

Ed. Lücker, *Pulverisiertes Eisen.* Vf. beschreibt die neuerdings industriell erfolgende Pulverisierung von bestem Schmiedeeisen. Die Zerkleinerung der wollpappenartig geformten Platten geschieht zuerst durch Schleifen von je zwei Platten gegeneinander, von denen die obere bewegt wird, dann durch pochwerkähnlich angeordnete Stahlkeulen. Nach der Sichtung hat das fertige Prod. einen Gehalt

von 98,56% Fe und hält sämtliche Proben des Arzneibuches aus; nur verrät das Verhalten gegen Bleiessig die Ggw. von gebundenem S. Es wäre kein Fehler, wenn bei einer Neuauflage des Arzneibuches in der Angabe, das Bleipapier soll nicht sofort gebräunt werden, das „sofort" durch ganz genaue Zeitangabe ersetzt würde. (Apoth.-Ztg. **21**. 271. 4/4. Berga a. Elster.) BLOCH.

A. Astruc und **J. Cambe**, *Der Tolubalsamsirup. Eine neue Vorschrift.* Nach einer kurzen Übersicht über die Veränderungen, welche die Vorschrift zur Herst. des Tolubalsamsirups in den französischen Arzneibüchern seit 1748 erfahren hat, schlagen Vff. vor, den Sirup in der Weise zu bereiten, dafs man den Tolubalsam zuvor fein verteilt und ihn darauf mit h. W. auslaugt. Man löst 50 g Tolubalsam in 100 g 90%ig. A., trägt in die Lsg. 450 g gereinigten Sand ein und rührt das Gemisch an der Luft, bis der A. verdunstet ist. 500 g dieses granulierten Tolubalsams bringt man in eine am unteren Ende durch einen Wattebausch verschlossene gläserne Einsatzröhre, giefst langsam sd. W. auf, bis die Kolatur 1000 ccm beträgt, läfst dieselbe erkalten, filtriert sie u. löst in ihr in gelinder Wärme 1800 g Zucker unter Verschlufs auf. Der nach diesem Verf. dargestellte Sirup übertrifft das nach der Vorschrift des 1884er Arzneibuches bereitete Prod. durch stärkeres Aroma und einen um etwa 0,25% höheren Säuregehalt. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 418—23. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Frehse, *Verfälschte Kolakügelchen.* Angeblich 5% Kolaextrakt enthaltende Kügelchen erwiesen sich bei einem Vergleich mit einem echten, selbst hergestellten Präparat als verfälscht. Ihr Gehalt an Kolaextrakt betrug in Wahrheit nur 0,6 bis 0,7%; ihre Farbe war durch ein Gemisch von Eosin und Orange II aufgebessert worden. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 377—78. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Octave Remeaud, *Über die Zusammensetzung der Tamarindenpasten.* Vf. hat aus indochinesischen Tamarindenfrüchten durch Entfernen der äufseren Schale u. der Nerven (24,35%), des faserigen Endocarps (7,76%) und der Samen (37,07%) echte Tamarindenpaste (29,31%) dargestellt und die Zus. derselben (I.) zusammen mit derjenigen von zwei Handelsprodd.. einer gereinigten (II.) u. einer rohen, von den Samen befreiten Paste (III.) ermittelt. 100 g Paste enthielten:

	I.	II.	III.
Trockenextrakt	62,831	73,04	73,035
Gewichtsverlust bei 100°	37,169	26,96	26,965
Asche	2,816	3,259	3,198
In W. unl. Teil	6,246	7,078	12,348
Gesamtacidität als Weinsäure	11,729	15,340	15,888
Freie Weinsäure	5,711	7,034	7,359
P_2O_5	0,248	0,375	0,275
Kaliumditartrat	6,055	7,34	6,575
Andere Säuren, berechnet als Weinsäure	3,603	5,378	5,906
Invertzucker	42,307	34,284	32
Saccharose	0,669	0,46	—
Pektin	0,352	—	1,379

Die selbst dargestellte Paste unterscheidet sich von den beiden Handelsprodd. durch eine etwas geringere Acidität, einen etwas schwächeren Ditartrat- und einen bedeutend gröfseren Invertzuckergehalt. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 424—30. 1/5. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Waldemar T. Schaller, *Eisenspat und Schwerspat von Maryland.* Der Eisenspat enthielt 62,01 FeO, war also reines Eisencarbonat, lieferte aber $a : c = 1 : 0,8241$, so dafs bei der Gröfse des Unterschieds gegenüber den sonstigen Angaben die kristallographische Unters. absol. reinen Materials für wünschenswert erachtet wird. — Der Schwerspat erschien in der ungewöhnlichen Form nach der Vertikalachse gestreckter Prismen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 364 bis 370. Mai.) ETZOLD.

Fred. Eugene Wright, *Bestimmung der Feldspäte mittels der Brechungsindizes.* Die Methode gründet sich auf die von SCHRÖDER VAN DER KOLK entwickelten Prinzipien. Entsprechend dem Brechungsindex β bei Orthoklas (Or) 1,523, Albit ($Ab_{12}An_1$) 1,536, Oligoklas (Ab_3An_1) 1,545, Andesin (Ab_2An_2) 1,554, Labrador (Ab_2An_3) 1,563, Bytownit (Ab_1An_3) 1,572, Anorthit (Ab_1An_{12}) 1,582 präpariert man sich 7 verschiedene Fll., und zwar für Orthoklas und Albit, indem man Cedernöl ($n_{na} = 1,516$) und Nelkenöl ($n_{na} = 1,532$) mischt, für die anderen Glieder, indem man Nelkenöl mit Zimtöl ($n_{na} = 1,601$) mischt. Bettet man nun einen im Mörser erhaltenen, dünnen Splitter in eine der Fll. und beobachtet bei mäfsiger Vergröfserung und nicht gekreuzten Nicols, indem man das Gesichtsfeld zur Hälfte mit der Hand beschattet, so werden die Brechungsunterschiede zwischen Fl. u. Substanz sofort klar. Besitzt das Mineral stärkere Brechung, so glänzt es an der Schattengrenze stärker als am entgegengesetzten Ende, das Umgekehrte findet statt, wenn die Fl. stärker bricht; ist endlich die Brechung gleich, so erscheint das Mineral glänzend gefärbt, und zwar an der einen Seite rot, an der anderen blau. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 361—63. Mai. Geophys. Lab., CARNEGIE Institute, Washington.) ETZOLD.

Léon W. Collet u. **Gabriel W. Lee**, *Chemische Zusammensetzung des Glaukonits.* Glaukonit ist in sedimentären Schichten enthalten, entsteht aber auch am Grunde des heutigen Meeres. Jenen Sedimentglaukonit haben CALDERON u. CHAVES (An. Soc. espan. de Hist. nat. **23**. t. 3. 1894) analysiert und auch synthetisch dargestellt, danach müfste sich im Glaukonit $FeO : SiO_2$ annähernd wie 2 : 5 verhalten. Die Vff. konnten nun von der CHALLENGER-Expedition gesammeltes, vollkommen frisches u. reines Material analysieren u. fanden 47,46 SiO_2, 30,83 Fe_2O_3, 1,53 Al_2O_3, Spur MnO_2, 3,10 FeO, 2,41 MgO, 7,76 K_2O, 7,00 H_2O = 100,09. Der jetzt sich bildende Glaukonit ist also ein Ferrisilikat u. wird erst durch Reduktionsvorgänge zu dem Mineral älterer Sedimente. Vff. konnten in Kammern von Foraminiferenschalen die Glaukonitbildung chemisch und mikroskopisch schrittweise verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 999—1001. [30/4.*].) HAZARD.

James Furman Kemp, *Das Problem der metallführenden Adern.* Vf. wird durch die Literatur und eigene Beobachtungen zu der Überzeugung gebracht, dafs das juvenile W. sowohl aus der elterlichen M., wie aus überlagernden Gesteinen die Metalle entführt und in verhältnismäfsig kurzer Zeit die Entstehung von Adern bewirkt. Soweit nun letztere in die nicht weit hinabreichende vadose Region sich erstrecken, können sie dem Einflusse der meteorischen Wässer verfallen, welche lösend wirken und lokal sekundäre Anreicherungen verursachen. (Nach Science, N. S. **23**. 14—29; Naturw. Rundsch. **21**. 197—200. 19/4. 209—12. 26/4. 1906. [18/12.* 1905.] New-York. Rede vor der New-York Academy of Science.) ETZOLD.

J. H. Van't Hoff u. J. d'Ans, *Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVII. Polyhalit und Krugit bei 83°.* Zum Abschluſs der Unters. von den natürlichen Ca-Vorkommnissen bleibt noch die Berücksichtigung der Tripelsulfate [Polyhalit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, u. Krugit, $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$] bei 83° zu erledigen (vgl. S. 75 und 1112). Um zu finden, welche die stabile Ca-Form in jedem Punkt im Innern des Feldes ist, werden die oft erwähnten, Ca-freien, konstanten Lsgg. mit Calciumsulfat zusammengebracht und die bei 83° auftretenden Verwandlungen verfolgt. Auffällig ist die gegen 25° groſse Ausdehnung des Tripelsulfatgebietes. Polyhalit und Krugit treten auf das Gebiet der $CaCl_2$-haltigen Lsgg. über. Direkt bestimmt werden 1. der Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit (1000 H_2O, 17,5 Na_2Cl_2, 9 K_2Cl_2, 42,5 $MgCl_2$, 15 $MgSO_4$). — 2. Der zweite Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit, wo der $CaSO_4$-Zusatz kaum eine Veränderung hervorruft (1000 H_2O, 43 Na_2Cl_2, 23,5 K_2Cl_2, 7,5 $MgSO_4$, 5,5 Na_2SO_4, 0,08 $CaSO_4$). — 3. Das Zusammentreffen von Glauberit, Polyhalit u. Syngenit im Glaseritfeld (1000 H_2O, 41,5 Na_2Cl_2, 32 K_2Cl_2, 4 $MgSO_4$, 2,5 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$). — 4. Der Grenzpunkt Syngenit-Polyhalit (1000 H_2O, 40,5 Na_2Cl_2, 37 K_2Cl_2, 3 $MgSO_4$, 2 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$). — 5. Das Zusammentreffen von Syngenit, Polyhalit und Pentasalz im KCl-Felde (1000 H_2O, 40,5 Na_2Cl_2, 38 K_2Cl_2, 2,5 $MgSO_4$, 0,5 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$).

Nach Wilson (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **52**. 954; C. **1900**. I. 368) verdrängt bei 25° jedes eintretende Doppelmolekül KCl stets $^1/_5$ Mol. $MgCl_2$. Bei 83° ist $K_2Cl_2 + \frac{1}{3,4} MgCl_2$ = konstant = 37,3. Das gilt auch für $CaCl_2$-haltige Lsgg., wenn man $CaCl_2$ statt $MgCl_2$ einsetzt. — Das Zusammentreffen von Polyhalit (Krugit), Pentasalz und Anhydrit im KCl-Felde wird tensimetrisch untersucht. Die Tensionsbest. erlaubt zu kontrollieren, ob zwei Lsgg. einander nahe liegen, und ihre ungefähre Zus. durch Interpolation zu verfolgen. Die untere Krugitgrenze verläuft sehr nahe der unteren Grenze des Diagramms. Auch die obere wird tensimetrisch bestimmt; sie fällt bei 83° fast mit der Karnallit-KCl-Grenze zusammen; das Hinübergreifen in das Gebiet der $CaCl_2$-Lsgg. ist gering, deutet aber eine Reihe von Lsgg. an, aus der sich der schwer darstellbare Krugit erhalten läſst. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 412—19. 3/5. [5/4.*].)

W. A. Roth-Greifswald.

W. Tovote, *Das Pechblende-Vorkommen in Gilpin-County, Colorado.* In der Gegend werden als Biotitglimmerschiefer oder Gneiſse zu bezeichnende Gesteine von Graniten, an deren Rande auch Felsite und Pechsteine erscheinen, durchsetzt. Auſserdem bilden dort Hornblendeporphyrite, Andesite, Dazite etc. zahlreiche Gänge u. Decken. Die Erzgänge der Quarzsulfidgruppe, neben denen nur ausnahmsweise fluſsspatzinnerzführende mit reichlichem Mangan- und Fluſsspatgehalt vorkommen, sind an Schleppungs- u. Durchkreuzungsstellen mit Eruptivgesteinsgängen besonders reich. In 3 parallelen, je 1 m mächtigen, von Gneiſs-, Porphyrittrümmern, Quarz, Pyrit, Chalkopyrit, sowie wenig Zinkblende und Enargit erfüllten Gängen ist, und zwar soweit dieselben zwischen 2 gleichfalls parallelen Hornblendeporphyritgängen verlaufen, Pechblende in Knollen von wenigen kg bis zu mehreren t Gewicht gefunden worden. Diese Knollen sind häufig von einem Pyritkupferkiesgemenge umwachsen, welch letzteres einen reichen Gehalt an Au und Ag aufweist, der dem eigentlichen Pechblendepyritgemenge fehlt. Hin u. wieder erscheinen auch Sulfidkörper durch die Pechblende verkittet. Der U_3O_8-Gehalt der letzteren steigt bis 85%, an Menge scheint sie mit der Teufe eher zuzunehmen. Ausgesucht reines Material der Woodgrube gab 25,26 UO_3, 58,51 UO_2, 7,59 Zirkon, 0,22 Cerdioxyd etc. Die Pechblende von Gilpin-Co. führt Ra in unbestimmten Mengen, andere Uranerze von Colorado (Uranotil, Uranocker) haben sich Ra-frei erwiesen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 223—24. 5/5.)

Etzold.

A. F. Stahl, *Einiges über die Lagerungsverhältnisse des Erdöles.* (Vgl. Chem.-Ztg. **29.** 665; C. **1905.** II. 787.) Das Erdöl (*Petroleum*) dürfte in den horizontal gelagerten Schichten ausgebreiteter Becken gebildet worden sein; daher mufste sich das ganze Ölquantum auf einer grofsen Fläche verteilt finden, wodurch lokal weder gröfsere Ansammlungen von Öl, noch eine Spannung der Gase ermöglicht wurde. Für die Ergiebigkeit einer Erdöllagerstätte sehr wesentlich sind die den Gesteinsschichten eingelagerten Schichten plastischer Tone; ohne diesen hermetischen Verschlufs ist auf gutes, nicht oxydiertes Öl u. auf Fontänen überhaupt nicht zu rechnen. Wo Mergel u. Schiefertone überwiegend vorhanden sind, dagegen Konglomerate u. Sandsteine fehlen oder nur schwach vertreten sind, ist oft ein sehr gutes Öl, jedoch nur in beschränkter Menge vorhanden. (Chem.-Ztg. **30.** 346. 14/4. Warschau.) BLOCH.

G. Costanzo und **C. Negro**, *Über die Radioaktivität des Schnees.* Frühere Angaben (ALLAN, KAUFFMANN, RIGHI) werden zusammengetragen. Die Vff. untersuchen in Bologna zwei Monate lang jeden Schnee, frisch, nach einigem Liegen und das Schmelzwasser. Die Phänomene sind sehr verwickelt u. nicht eindeutig. Frisch gefallener, fast augenblicklich gesammelter Schnee ist stark radioaktiv; die Radioaktivität war nach höchstens 2 Stunden fast völlig verschwunden. Auf den Boden gefallener Schnee bewahrt seine Radioaktivität etwas länger als der von den Dächern aufgesammelte. (Physikalische Ztschr. **7.** 350—52. 15/5. [März.] Bologna. St. Ludwigs-Gymn.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. W. Mallet, *Ein Meteorstein von Coon Butte, Arizona.* Der wahrscheinlich Mitte Januar 1904 gefallene Stein wog 2789 g u. hatte D^{15}. 3,471. Mikroskopisch wurde aufser metallischen Teilen Enstatit, Olivin und Maskelynit (?) nachgewiesen. Der Struktur nach gehört der Stein zu den intermediären, breccienartigen Chondriten (Gruppe Cib oder Cgb Brezinas). Nach den Analysen ist auf folgende Zus. zu schliefsen: 44,73 Enstatit, 33,48 Olivin, 6,87 Maskelynit, 8,63 Nickeleisen, 3,03 Eisenrost, 0,76 Schreibersit, 2,14 Pyrrhotit, 0,8 Chromit. Das Nickeleisen besteht aus 88,81 Fe, 10,72 Ni, 0,15 Co, 0,01 Sn und Spuren von Cu, Mn und C. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21.** 347—55. Mai. Univ. of Virginia.) ETZOLD.

George P. Merrill u. **Wirt Tassin**, *Ein neuer Meteorstein von Modoc, Scott County, Kansas.* Der Stein explodierte unter 25 Meilen weit hörbarem Krachen und starker Lichtentwicklung am 2. September 1905, abends 10 Uhr, und fiel in Stücken zur Erde. Gesammelt wurden 15 Fragmente, von denen das gröfste 4,64 kg wiegt, während der ganze Stein mindestens 15 kg gewogen hat. Der Chondrit besteht unter der 1 mm dicken, braunschwarzen Rinde wesentlich aus Olivin und Enstatit, gehört zu BREZINAS Gruppe Cwa u. hat 3,54. Nach der allgemeinen Zus. (TASSIN Analytiker): 6,56 Fe, 0,68 Ni, 0,034 Co, 1,38 S, 0,051 P, 44,13 SiO_2, 15,37 FeO, 0,10 MnO, 1,74 CaO, 26,45 MgO, 2,47 Al_2O_3, Spur K_2O, 0,44 Na_2O ist auf folgende mineralische Zus. zu schliefsen: 4,59 Nickeleisen, 3,79 Troilit, 0,34 Schreibersit, 46,4 Olivin, 29,94 Enstatit, 14,36 andere unl. Silikate. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21.** 356—60. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Alexander Bernstein, *Schmutzprober für die Milch.* Der App. besteht aus einer eisernen, verzinnten, in der Mitte durchbohrten Platte, die auf den Rand der Milchkanne zu liegen kommt. Die Öffnung der Platte wird mit einem Sieb, dieses wieder mit einer doppelten Watteplatte bedeckt. Auf diese Watteplatte kommt

der Einlauftrichter zu stehen. Man schüttelt den Inhalt der Milchkanne gut durch, giefst $^1/_2$ l Milch heraus in ein anderes Gefäfs u. läfst es durch den App. in die Kanne zurückfliefsen. (Chem.-Ztg. **30**. 441; Apoth.-Ztg. **21**. 356—57. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Jacob Petrén, *Schwefelbestimmung im Eisen.* Vf. prüfte die verschiedenen Methoden vergleichend; er teilt sie in 3 Gruppen: 1. solche, bei denen der S direkt zu H_2SO_4 oxydiert wird, ohne ihn erst von Fe zu trennen, mit nachfolgender Wägung als $BaSO_4$; diese Methoden sind genau, aber zeitraubend u. kommen nur für Kontrollbestst. in Betracht. — 2. S wird in H_2S übergeführt, indem man das Eisen in SS. löst und den S nachher bestimmt; das sind die Schnellmethoden, sie sind nicht ganz genau. — 3. S wird nach Lsg. des Fe in Haloiden zu H_2SO_4 oxydiert; diese Methoden sind umständlich und werden praktisch nicht verwendet.

Zu 1. Vf. fand, dafs die Oxydation vollständig ist, wenn man zum Lösen Königswasser oder HCl und $HClO_3$ verwendet und nach TAMM das Fe in einem Röhrchen eingeschlossen, zur kochenden Lsg. setzt. — Man fällt $BaSO_4$ am besten u. eisenfrei in der Kälte mit Anwendung einer bedeutenden Menge HCl (5—10 ccm in 200 ccm), läfst 24—48 Stdn. stehen. Die Fällung in der Wärme ist nur dann vollständig, wenn die Lsg. nur kleine Säuremengen (maximal 5—6 ccm in 200 ccm) enthält, es fallen jedoch mehr oder weniger Eisensalze mit. Es lassen sich so Genauigkeiten von 0,002—0,003 % erreichen.

Zu 2. Alle hierhergehörigen Methoden (gravimetrische Oxydation von H_2S durch Br oder H_2O_2; jodometrische u. kolorimetrische) sind mit der gleichen Fehlerquelle, der unvollständigen Überführung des S in H_2S bei der Auflsg. des Eisens, behaftet. Vf. meint, es bilden sich organische S-Verbb., die im geheizten Rohr nicht zersetzbar sind, deren B. unter besonderen Bedingungen aber vermieden werden kann, oder aber Metallsulfide (bei Ggw. von As, W, Mo), deren S sich nicht als Gas verflüchtigt. — Bei der jodometrischen Methode geben verd. Säuren zu niedrige Resultate, weil sich organische S-Verbb. bilden; Vf. benutzt 3 Absorptionsflaschen zum Auffangen des H_2S, eine ist zu wenig, der häufig hinter dem Rohre gefundene S ist durchgegangener H_2S. Richtige Resultate erhält man, wenn man stark kochend mit verd. HCl oder kalt mit konz. HCl löst; im letzteren Falle bilden sich keine organischen S-Verbb., man braucht also kein Glührohr. Vf. nimmt an, dafs schon im Eisen organische S-Verbb. enthalten sind, die sich beim Kochen mit SS. spalten. Um richtige Resultate zu erhalten, müfste man bei den Methoden von LEDEBUR, CLASSEN u. LUNGE und WIBORGH rund 10 % als Korrektur hinzufügen, — Bei der WIBORGHschen kolorimetrischen Methode kann man die Fehler ausgleichen, wenn man die eben zur Lsg. angegebene Vorschrift befolgt und sich mit einem Normaleisen von der entsprechenden Eisensorte eine Skala macht. Hauptbedingung ist hier feine Verteilung des Eisens, so dafs beim Lösen heftige Rk. erfolgt. Um zu verhindern, dafs beim Kochen Graphitteilchen sich am Läppchen niederschlagen, schiebt man nach dem Vorschlage SILFERLINGs eine Filtrierpapierscheibe dazwischen. Sobald die Probe gelöst ist, unterbricht man das Kochen, damit sich kein W. auf dem Läppchen kondensiert. Je nach dem S-Gehalt der Probe wägt man 0,8 g Eisen für 0,01 %, 0,4 g für 0,01—0,025 %, 0,2 g für 0,025—0,05 % ein; die Behauptung, dafs der S-Gehalt im gepulverten Eisen abnimmt, ist nach Verss. des Vfs. irrig. Seine jodometrische und WIBORGHs Methode stimmen in den Resultaten sehr genau überein. (Stahl u. Eisen **26**. 544—45 nach Jernkontoret Annaler **1905**. 1/5.) BLOCH.

H. Cormimbœuf, *Zur Untersuchung des offizinellen Bromkaliums.* Der hauptsächlichste Nebenbestandteil des Bromkaliums ist KCl. Die Trennung beider Salze ist sehr umständlich, weshalb Vf. ein indirektes Verf. anwendet. Nachdem man

mit den bekannten Rkk. sich von der Abwesenheit von Sulfaten, Carbonaten, Nitraten, Jod, Na u. Ca überzeugt hat, schmilzt man 2,5—3 g der Probe in einem Pt-Tiegel, wägt von der so getrockneten Probe genau 2 g ab, fällt in salpetersaurer Lsg. durch $AgNO_3$, filtriert und wäscht mit salpetersäurehaltigem W. aus, da mit reinem W. AgBr stets trübe läuft. Den Nd. verascht man und glüht ihn bis zum Schmelzen. Da 2 g reines KBr 3,1596 g AgBr, 2 g reines KCl 3,8523 g AgCl liefern, benutzt Vf. die Erhöhung des Ag-Nd. durch 0,1% KCl um je 0,006927 g zur Berechnung des KCl-Gehalts und gibt eine Tabelle, aus der dieser Gehalt abgelesen werden kann. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 131—34. 15/4.) Woy.

C. Chester Ahlum, *Bestimmung der Natriumphosphate.* Dinatriumphosphat u. Trinatriumphosphat sind gegen Methylorange alkal., während Mononatriumphosphat neutral ist. Jedes der beiden ersteren Salze kann deshalb durch Titration mit $^1/_{10}$-n. HCl bestimmt werden. Da die Einw. der S. den Gleichungen:

$$HCl + Na_2HPO_4 = NaH_2PO_4 + NaCl,$$
$$2HCl + Na_3PO_4 = NaH_2PO_4 + 2NaCl$$

entspricht, so ist 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl gleich 0,0082 g Na_3PO_4 und 0,0142 g Na_2HPO_4. Wird in eine Lsg. von Trinatriumphosphat CO_2 eingeleitet, so wird dieses entsprechend der Gleichung:

$$CO_2 + 2Na_3PO_4 + H_2O = 2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$$

in Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat übergeführt. Da die gebildete Menge Natriumcarbonat dem Trinatriumphosphat direkt proportional ist, kann letzteres Salz in Gemischen mit Dinatriumphosphat folgendermafsen bestimmt werden:

2 g des Salzgemisches werden in W. gelöst und CO_2 eingeleitet, bis die Rk. vollendet ist (10—15 Min. lang). Die Lsg. wird dann zur Trockne verdampft und Na_2CO_3 im Schrötterschen App. bestimmt. Die entwickelte Menge CO_2 multipliziert mit 7,4545 gibt die in dem Gemisch vorhandene Menge Trinatriumphosphat. 1 g des Salzgemisches wird in W. gelöst und mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Die Anzahl ccm, die für das Trinatriumphosphat erforderlich ist, wird gefunden durch Division der vorher ermittelten Menge Trinatriumphosphat (in g) mit 0,0164 (2 × 0,0082). Die Differenz zwischen der so berechneten Zahl u. der bei der Titration ermittelten ist die für Dinatriumphosphat erforderliche Menge HCl, die mit 0,0142 multipliziert, den Gehalt des Salzgemenges an Dinatriumphosphat ergibt. Enthält das ursprüngliche Gemisch Na_2CO_3, so mufs dieses vorher bestimmt u. bei den Beststt. berücksichtigt werden.

Wird eine Na_2HPO_4 u. Na_3PO_4 enthaltende Lsg. angesäuert und dann durch Zusatz von überschüssigem Na_2CO_3 neutralisiert, so wird eine Lsg. erhalten, die Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 enthält. Wird das Salzgemisch vor und nach der Behandlung titriert, so ist die von den Phosphaten verbrauchte Menge S. nach der Behandlung geringer als vor derselben. Die Differenz ist der vorhandenen Menge Na_3PO_4 direkt proportional. Die beiden Phosphate können deshalb auch auf folgende Weise bestimmt werden:

0,5 g werden in 50 ccm W. gelöst und mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. 1 g des Gemisches wird in 50 ccm W., das einen Tropfen Methylorange enthält, gelöst, HCl in geringem Überschufs zugesetzt und die Lsg. 10 Minuten lang gekocht. Darauf wird Na_2CO_3 im Überschufs zugefügt und die Lsg. durch Kochen so weit als möglich konz. Sie wird dann in eine Platinschale übertragen, auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft, vollkommen getrocknet und gewogen. Die M. wird dann unter Vermeidung von Verlusten mit einem Porzellanpistill zerrieben und in der Hälfte CO_2 im Schrötterschen App. bestimmt. Die andere Hälfte des festen

Rückstandes wird in 50 ccm W. gelöst u. mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. HCl, die für das Dinatriumphosphat erforderlich sind, wird erhalten, wenn man die für das Trinatriumphosphat erforderliche Menge von der bei der ersten Titration erhaltenem Anzahl ccm abzieht. Die Genauigkeit der Bestst. hängt von der Genauigkeit ab, mit der Na_2CO_3 bestimmt worden ist. Enthält das ursprüngliche Salzgemisch Alkalicarbonate, so müssen diese im SCHRÖTTERschen App. bebestimmt und die Titration entsprechend korrigiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 533—37. April. Philadelphia. Lab. of GEO. W. LORD Company.) ALEXANDER.

C. A. Browne jr., *Die Analyse von Zuckergemischen.* Für die *Trennung von Zuckergemischen* empfiehlt Vf. eine Methode, die auf dem folgenden Prinzip beruht: Die verschiedenen reduzierenden Zuckerarten, die aus FEHLINGscher Lsg. dieselbe Menge Cu reduzieren, stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander. Bestimmt man in einem Gemisch reduzierender Zucker den Gesamtgehalt an reduzierendem Zucker als Dextrose u. die Polarisation (VENTZKE), so kann in einem Gemisch zweier reduzierender Zucker A u. B der Gehalt an jedem einzelnen Zucker mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet werden: Ist x der Prozentgehalt an A, y der Prozentgehalt an B, a das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Zuckers A zu dem der Dextrose, b das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Zuckers B zu dem der Dextrose, R der Gesamtprozentgehalt an reduzierendem Zucker als Dextrose, so ist:

$$\text{I.} \quad ax + by = R.$$

Die Polarimeterzahl eines Zuckergemisches ist gleich der Summe der Polarimeterzahlen jedes einzelnen der vorhandenen Zuckerarten. Die Polarimeterzahl (VENTZKE) irgend eines Zuckers ist gleich dem Prozentgehalt, multipliziert mit einem Polarisationsfaktor, der gefunden wird durch Division des spezifischen Drehungsvermögens mit dem spezifischen Drehungsvermögen des Rohrzuckers (+66,5). Ist α der Polarisationsfaktor des Zuckers A, β der Polarisationsfaktor des Zuckers B, P die Polarimeterzahl (VENTZKE) des Gemisches, so ist:

$$\text{II.} \quad \alpha x + \beta y = P.$$

Aus den Formeln I. und II. ergibt sich:

$$x = \frac{bP - \beta R}{\alpha b - a\beta} \quad \text{und:} \quad y = \frac{R - ax}{b}.$$

Mit Hilfe dieser Formeln hat Vf. in bekannten Gemischen die gewöhnlichen reduzierenden Zucker, Dextrose, Lävulose, Galaktose, Xylose u. Arabinose, bestimmt. Die Reduktionskonstanten der genannten Zucker wurden experimentell wie folgt ermittelt: Lävulose zu Dextrose = 0,915, Galaktose zu Dextrose = 0,898, Xylose zu Dextrose = 0,983 u. Arabinose zu Dextrose = 1,032. Das Reduktionsvermögen wurde nach der ALLIHNschen Methode bestimmt. Die Angabe anderer Autoren, dafs das Reduktionsvermögen eines Zuckers in Gemischen durch die Ggw. eines anderen Zuckers beeinflufst würde, fand Vf. nicht bestätigt. — Im einzelnen wird die Anwendung der angegebenen Methode für die Trennung von Lävulose und Dextrose, Dextrose u. Galaktose, Lävulose u. Galaktose, Lävulose und Arabinose, Xylose und Arabinose und die Best. von Dextrose, Lävulose u. Rohrzucker in Gemischen dieser drei Zucker beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 439—53. April. Lab. of the Louisiana Sugar Exp. Stat.) ALEXANDER.

Rudolf Kunz und Franz Adam, *Über das Vorkommen von Äpfelsäure und Citronensäure in Früchten und Fruchtsäften.* (Vgl. KUNZ, Z. Österr. Apoth.-V. **43**. 749; C. **1905**. II. 791 und KRIŽAN und PLAHL, S. 1290.) Vff. haben die Frucht-

säfte, bezw. -marmeladen von Erdbeeren, Holunderbeeren, Heidelbeeren, Preifselbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen u. Pflaumen auf ihren Gehalt an Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure untersucht und folgendes festgestellt. Weinsäure wurde in den aufgezählten Früchten nicht gefunden. Äpfelsäure fehlt in den Erdbeeren, Holunderbeeren, Preifselbeeren, Johannisbeeren und Pfirsichen, Citronensäure in den Kirschen und Pflaumen. In den Früchten, in denen Äpfelsäure neben Citronensäure vorhanden ist (Heidelbeeren, Stachelbeeren, Aprikosen), überwiegt die Citronensäure. Kirschen und Pflaumen enthalten nur Äpfelsäure. — Es empfiehlt sich, die Gesamtsäure in den äpfelsäurefreien Fruchtsäften und Marmeladen in Zukunft als Citronensäure anzugeben. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 243—44. 5/5. Wien. K. K. allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) DÜSTERBEHN.

R. Hefelmann, P. Mauz u. F. Müller, *Über Himbeerrohsäfte aus dem Jahre 1905.* Die vorläufige Mitteilung (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 261—62; C. **1905**. II. 791), dafs die Unters. von 18 Himbeersäften aus dem Jahre 1905 auffallend niedrige Kennzahlen ergeben hatte, und dafs dadurch die SPAETHschen Grenzzahlen nicht mafsgebend sein könnten, war besonders deshalb erfolgt, um die Chemiker bei Beurteilung von Himbeersäften in gerichtlichen Fällen vor unangenehmen Überraschungen seitens der Verteidigung zu schützen. Aufser den SPAETHschen Zahlen beanstandet Vf. auch das JUCKENACKsche Verf. der Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup. Auch kann die von LUDWIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 212—22; C. **1906**. I. 1291) aufgestellte Vermutung, dafs die Hygroskopizität der Asche Schuld sei an der Unsicherheit der Umrechnung auf % der Asche u. der Beziehung der Alkalität auf die Asche, nicht richtig sein, da sich genaue Wägungen durch geeignete Mafsregeln leicht erreichen lassen. Ferner sei seine Berechnung des zuckerfreien Extrakts aus der ermittelten Aschenalkalität bei den gewöhnlich zur Unters. vorliegenden Sirupen unsicher und aufserdem vollkommen überflüssig, da die Differenzen in den Alkalitäten reiner und verfälschter Sirupe gröfser sind als in den zuckerfreien Extrakten, und die Best. der Aschenalkalität des Sirups zur Beurteilung völlig ausreicht.

Im zweiten Teile der Arbeit weist Vf. auf den Unterschied hin, welchen frische u. bereits angegorene Beeren bei der Pressung erfahren. Während des Transportes der Beeren tritt durch Gärung ein Verlust ein, der zwischen 3—7% schwankt, worauf bisher bei der Beurteilung nicht genügend Rücksicht genommen worden zu sein scheint. Dagegen sind Unterschiede in der Zus. der Säfte aus Vor- u. Nachpresse sehr gering, wie auch bereits BAIER gezeigt hat (S. 504). Die nun folgenden Analysen von 50 Himbeerrohsäften einwandsfreier Herkunft von 1905 zeigen Schwankungen im Extrakt von 2,89—4,94 (Mittel 4,09), in der Asche von 0,312 bis 0,505 (Mittel 0,430), in der Alkalität von 4,50—6,90 (Mittel 5,61) ccm n. S. und in Alkohol von 1,23—4,26% (Mittel 2,94%). Bei Berücksichtigung aller bekannt gewordenen Analysen (152) aus dem Jahre 1905 erhält man folgende Zahlen: Extrakt 2,70—5,25 (Mittel 4,26), Asche 0,312—0,602 (Mittel 0,450), Alkalität 3,92—7,64 (Mittel 5,65), Alkohol 0,96—4,26 Mittel 2,77). Beide Zahlenreihen nähern sich sehr u. es empfiehlt sich daher, für die Fruchtsaftstatistik nur Zahlen von Durchschnittsproben aus grofsen Beerenlieferungen aufzunehmen.

Die nun folgenden Analysen von Sirupen aus 1905er Rohsäften, welche nach den Vorschriften des Arzneibuches fabrikmäfsig hergestellt waren (7 Rohsaft + 13 Zucker) ergaben Asche 0,135—0,208% (Mittel 0,172), Alkalität 1,75—2,80 (Mittel 2,18) ccm, Alkalitätszahl 11,49—13,87 (Mittel 12,72), freie S. 0,415—0,623% (Mittel 0,514), Gärungsalkohol 0,74—1,28% (Mittel 0,92). Vf. möchte keine Grenzzahlen für die Beurteilung von Himbeersirupen aufstellen, hofft aber auf Abhilfe nur von

Vereinbarungen der Industrie auf die verschieden gehandhabte Ergänzung des Verdampfungsrückstandes beim Einkochen. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 141—55. 30/4. [28/4.] Lab. von HEFELMANN. Dresden A.) DITTRICH.

R. Kayser, *Die Säuren des Himbeersaftes.* Infolge der in der Literatur herrschenden Unklarheit, ob Himbeersaft nur Äpfelsäure oder auch Citronensäure enthält, untersuchte Vf. einen durch A. konservierten Himbeersaft aus Waldhimbeeren des Bayrischen Waldes u. erhielt folgende Zahlen für 100 ccm: Weinsteinsäure 0,180 und 0,220 g, Citronensäure 0,655 und 0,756 g, Äpfelsäure (als Differenz) 0,300 und 0,220 g, flüchtige S. (als Essigsäure berechnet) 0,045 und 0,060 g. Ob Citronensäure im Himbeersaft vorherrscht, wie es nach dieser Analyse zu sein scheint, müssen weitere Unterss. ergeben. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 155—58. 30/4. [20/4.] Nürnberg.) DITTRICH.

P. Soltsien, *Margarine mit unverseifbaren Zusätzen.* Zwei Proben Margarine mit den Bezeichnungen a) „*Pflanzenmargarineschmalz*, ausschliefslich hergestellt aus Pflanzenfett, ohne W.“ und b) „*Pflanzenmargarine*, ausschliefslich hergestellt aus Pflanzenfett; wasserhaltig“, zeigten folgende Zus.:

Probe	a.	b.
Farbe	buttergelb	buttergelb
Konsistenz	wie die einer etwas festen Butter	etwas weicher als a.
Geschmack	sehr angenehm	weniger angenehm als a.
Beständigkeit	noch nach 1 Monat nicht ranzig	schneller ranzig als a.
Fett (und Farbstoff)	98,58%	82,59%
Wasser	1,23 „	13,46 „
Kochsalz	0,03 „	1,95 „
Mineralstoffe, Eiweifs und reduzierender Zucker	0,16 „	2,00 „
Verseifungszahl	254,5 „	wie a.
Eiweifs	—	0,87%

Der im Fett vorhandene Farbstoff wurde durch HCl gerötet und durch Zinnchlorür reduziert. Das Fett der beiden Margarineproben zeigte beim langsamen Erkalten nicht die sonst beobachtete charakteristische Struktur, offenbar weil das Fett mit etwa 2% eines unverseifbaren wachsartigen Stoffes versetzt war. Bei der Verseifung des Fettes mit alkoh. KOH nach BÖMER wurden aus der mit W. verd. Seifenlsg. 1,92% einer Substanz, F. 50°, abgeschieden. Die Natur derselben liefs sich nicht feststellen. Vielleicht steht diese Beobachtung eines Wachszusatzes zu Margarine mit den von PELLERIN-Paris angegebenen Verff. in Zusammenhang. Ein Zusatz von unverseifbarem, verdaulichem Japanwachs wäre kaum zu beanstanden, ein solcher von Bienenwachs bis 5% erscheint nach Vf. schon weniger statthaft, u. etwaige Zusätze von Ceresin oder Paraffin wären zweifellos als Verfälschung aufzufassen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 109—10. Mai. Görlitz.) ROTH-Breslau.

Ferdinand Kopecky, *Zur Frage des chromierten Hautpulvers.* Vf. bespricht die verschiedenen empfohlenen Verff. zur *Gerbstoffbest.* mit und ohne Hautpulver und berichtet über eigene Verss. und Unterss. anderer Forscher mit chromiertem Hautpulver (vgl. Vf., Collegium **1904**. 211. 217; C. **1904**. II. 921). Er kommt zu dem Schlusse, an Stelle der gegenwärtigen offiziellen Methode die Chromhautpulvermethode in der von ihm abgeänderten Form zur Annahme den Mitgliedern der

International Association of Leather Trades Chemists zu empfehlen. Bezüglich der Bereitung des Chromhautpulvers und der praktischen Ausführung des Verf. sei auf das Original verwiesen. (Collegium **1906**. 97—100. 24/3. 101—8. 31/3. 110—16. 7/4. 117—24. 14/4. und 125—26. 21/4. [16/3.] Leeds. Leather Ind. Department of the Univ.) ROTH-Breslau.

L. S. Munson, *Die Prüfung von Schreibtinten.* Vf. berichtet über Tinten amerikanischer Fabriken. Einige der untersuchten Tinten erwiesen sich als ungeeignet für die Verwendung zu Dokumenten. Das United States Treasury Dep. verlangt für die Lieferung an Behörden eine Tinte, die im Liter 23,4 g Gerbsäure, 7,7 g Gallussäure, 30 g Ferrosulfat, 10 g Gummi arabicum, 25 ccm verd. HCl und 1 g Carbolsäure enthält. Eine solche Tinte, deren D. ca. 1,0360 beträgt, und die ca. 0,60 % Fe enthält, entspricht allen Erfordernissen einer guten Dokumententinte. Auch einige spezifisch leichtere Tinten erwiesen sich als vollkommen befriedigend für Dokumentierungszwecke, doch hält Vf. eine Herabsetzung der Ansprüche nicht für ratsam. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 512—16. April. Bureau of Chemistry. U. S. Dep. of Agr. Contracts Lab.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

Heinrich Reif, *Probestecher für Saturationsschlamm.* Da die Schlammproben von ein und derselben Presse Polarisationsdifferenzen bis zu 0,6 % aufweisen, ist sorgfältige Probenahme hier unerläfslich. Vf. bedient sich eines aus einem 3 cm weiten, 40 cm langen, am Stechende etwas nach innen umgebogenen Rohr hergestellten Stechers. Die herausgestochenen Proben werden in eine verschliefsbare Sammelbüchse entleert. Man steckt den Stecher, das stumpfe Ende nach unten, in das im Büchsendeckel befindliche, etwas über 3 cm weite Loch u. stöfst die Probe mit einer passenden hölzernen Stange aus. Diese Stange trägt beim Griff eine mit Blech beschlagene, ringförmige Erweiterung, die gleichzeitig als Verschlufs der Deckelöffnung dient. Eine Berührung des Schlammes mit einem durch Zucker verunreinigten Körper wird so vollständig vermieden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 190. Marasesti.) MACH.

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, *Die Reinigung des Wassers für kommunale, häusliche und gewerbliche Zwecke, besonders auch für Brauereien.* Das hierfür konstruierte Filter (DRP. 165414 und Österr. Pat. 21476) besteht aus einem äufseren Cylindermantel, in dem ein zweiter Cylinder angeordnet ist, dessen Wandungen von zahlreichen, mit reinem, feinkörnigem Kies gefüllten Drainröhren wagerecht durchbrochen sind. Diese lassen das W., das in dem zwischen beiden Cylindermänteln enthaltenen Filtermaterial gereinigt wird, in einen unteren Cylinder gelangen, von dessen Boden es nach Bedarf abfliefsen kann. Das Rohwasser gelangt erst in eine Verteilungsrinne, gibt hier suspendierte Teile ab und dringt in vertikal stehende, geschlitzte Rohre ein, aus denen es in das aus Koks- u. Sandschichten bestehende Filtermaterial eindringt; auch in den Drainrohren findet eine mechanische Vorreinigung statt. Der Koks soll NH_3, H_2S, Salze etc. u. die „überaus schädlichen, gel., organischen Stoffe“ absorbieren; dieselben werden im Koks unter Mithilfe aërober Bakterien chemisch-biologisch zers., oxydiert u. mineralisiert, bezw. hygienisch unschädlich gemacht. Die hinter der Koksschicht vorhandene feine Sandschicht bildet ein mechanisches Hindernis gegen allzu rasches Abfliefsen und verursacht das längere Verweilen des W. in der Koksschicht. Eisensalze, die im Grundwasser vorkommen, lassen sich vor der Filtration durch Zusatz von etwas

Kalkwasser beseitigen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 223—26. 5/5. 1906. [Okt. 1905.] Wiesbaden.) PROSKAUER.

F. R. O'Shaughnessy, *Über eine einfache Methode zur Kontrolle der Wirkung von Abwasserreinigungswerken.* Vf. teilt einige Beobachtungen über die Einw. von gereinigtem Abwasser auf einen Flufs mit und kommt zu dem Schlufs, dafs zur Feststellung eines ungünstigen Einflusses von Abwässern auf die Vorflut die chemische Unters. der Abflüsse nach den üblichen Verff. nicht genügt; man mufs vielmehr feststellen, ob der Vorfluter geeignet ist, das aufgenommene Abwasser zu verdauen, u. es sind deshalb in erster Linie genaue Unterss. der Wasserbeschaffenheit des Flusses oberhalb u. unterhalb der Abwasserkläranlagen erforderlich. Vf. zeigt dies an einigen Beispielen. Er bestimmt das Albuminoid-NH_3 und das während 4 Stdn. vom W. aufgenommene O-Quantum (Oxydierbarbeit nach englischem Verf.). — In der dem Vortrage sich anschliefsenden Diskussion wurde hervorgehoben, dafs die Unters. des Vorfluters allein nach dem Vorschlage des Vfs. zu einer Beurteilung nicht immer genügt. Von einigen Rednern wird empfohlen, die Fäulnisfähigkeit des Flufswassers durch direkte Verss. zu prüfen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 348—50. 30/4. [15/3.*] Birmingham.) PROSKAUER.

J. H. Vogel, *Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Abwasser.* Die Zusammenstellung beschäftigt sich mit *Abwasser aus Papierfabriken*, Ablaugen und Abwasser der Sulfitzellstofffabriken, sowie Ablaugen der Natronzellstofffabrikation. Es werden Analysen der Abgänge aus der Lumpenwäscherei und von Ganzstoffholländern, der Abläufe von den Papiermaschinen und aus Sammelbehältern mitgeteilt. Vf. schliefst aus den Zahlen, dafs im Durchschnitt je 1 cbm dieser Abwässer aus der betreffenden Papierfabrik dem Vorfluter etwa die gleiche Menge gel. organ. Stoffe zuführt, wie in 2 cbm städtischer Spüljauche enthalten sind. Erstere unterscheiden sich aber von letzterer durch das Fehlen stinkender Fäulnisprodd. Er bezeichnet sie daher als „harmlos", wobei vorausgesetzt ist, dafs der Chlorkalkgehalt oder die Menge der sonstigen Bleichmittel in dem Abwasser nicht höher ist, als dafs die Verdünnung im Vorfluter auch bei niedriger Wasserführung genügt, um jeden Schaden für Fischzucht oder Pflanzenleben (Stauwiesen) auszuschliefsen. Die Ausschliefsung aller suspendierten Stoffe ist durchaus erforderlich.

Die *Reinigung der Sulfitablaugen* ist bisher noch nicht gelungen. Vf. gibt einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Sulfitablaugenreinigung u. hält als das noch am meisten geeignete Verf. die biologische Reinigung unter Benutzung eines angeblich von ihm empfohlenen Faulraumes.

Während bis jetzt ein einwandfreies Verf. zur rationellen Verwertung der eingedampften Sulfitablaugen noch nicht besteht oder in der Praxis noch nicht hinreichend erprobt wurde, gelingt dies bei den bei der *Natronzellstofffabrikation abfallenden Laugen* zum gröfsten Teil, so dafs die resultierenden Abwässer weit weniger konz. sind und einer rationellen Reinigung weit weniger Schwierigkeiten bereiten, als die Sulfitablaugen. Man dürfte diese unter Umständen auch durch das biologische Verf. unter Verwendung eines Faulraumes, der zugleich als Stofffänger eingerichtet wird, erreichen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 748—53. 27/4. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Krause, *Beiträge zur Chemie der Sulfitzelluloseablauge.* Vf. konnte im allgemeinen bei der Unters. der Aschaffenburger Ablauge die bei derselben Ablauge von LINDSEY u. TOLLENS (LIEBIGS Ann. **243**. 341) erhaltenen Resultate bestätigen. Die Ablauge reduziert FEHLINGsche Lsg., was sowohl durch die Lignin-derivate wie auch die den Kohlehydraten des Holzes entstammenden Zuckerarten

bedingt ist. Man kann aber den Zucker (bis zu 0,5 %) direkt in der Ablauge mit dem allerdings weit weniger empfindlichen NYLANDERschen Reagens nachweisen, da die Ligninderivate der Ablauge darauf nicht einwirken. Zur Best. des Zuckers wurden 50 ccm Ablauge mit etwas überschüssigem, grob gepulvertem $BaCO_3$ auf dem Wasserbade bis zur breiartigen Beschaffenheit eingedampft, mit 60 ccm 90 %ig. A. übergossen, einige Augenblicke gekocht und unter Zusatz von ausgeglühtem Seesand extrahiert. Zum Nachweis von *Furfurol* bringt man einen Tropfen Ablauge auf frisch hergestelltes Anilinacetatpapier. Bei MITSCHERLICH-Ablauge sieht man in der ersten Minute so gut wie gar keine und nach 3—4 Minuten eine nur ganz schwache Rosafärbung (bis 0,01 % Furfurol), bei RITTER-KELLNER-Ablauge dagegen einen deutlich roten, immer intensiver werdenden Fleck (0,04 % Furfurol), so dafs man auf diesem Wege beide Ablaugen unterscheiden kann.

Zur Best. der *Pentosane* wurden 20 ccm Ablauge mit wss. HCl zu 100 ccm 12 %ig. HCl enthaltender Lsg. aufgefüllt und nach dem von PAROW abgeänderten TOLLENSschen Verf. das Furfurol destilliert. Ebenso wurden zur *Pentosenbest.* 50 ccm der pentosanfreien Gesamtzuckerlsg. mit konz. HCl zu 100 ccm 12 %ig. HCl aufgefüllt und das Furfurol destilliert. Die Differenz aus Gesamtzucker und Pentosen wurde als Hexosen berechnet. Die *Ligninsubstanzen* liefern bei der Dest. mit 12 %ig. HCl kein Furfurol. Bei Gärverss. mit Hefe ergaben RITTER-KELLNERsche Ablaugen zwischen 0,5—0,7, MITSCHERLICHsche Laugen nur 0,12 Vol.-% A. Die Menge der *Hexane* wurde durch Ermittlung der Menge der Hexosen, d. h. der Differenz von Gesamtzucker und Pentosen vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Von den Pentosen handelt es sich hauptsächlich um *Xylose*, wie durch die Darst. des Doppelsalzes von $CdBr_2$ u. xylonsaurem Kadmium nach BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 5. 545) nachgewiesen werden konnte. Auf Grund der Best. der einzelnen Zuckerarten als Hydrazone, Osazone etc. ergibt sich die Zus. der Ablaugen folgendermafsen:

	MITSCHERLICH-Ablaugen	RITTER-KELLNER-Ablaugen
Gesamtzucker . . .	1,48 %	1,47 %
Pentosen	0,47 „	0,41 „
Mannose	0,48 „	0,48 „
Galaktose	0,01 „	0,01 „
Dextrose	— „	Spur
Fruktose	0,28 „	0,25 %

Zum Nachweis der Fruktose diente die SELIWANOFFsche Rk. (Wien. Akad. Ber. **97**. II. 534), ferner wurde das für Fruktose charakteristische Osazon mit α-Methylphenylhydrazin nach NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 959; C. **1902**. I. 860) dargestellt.

Während LINDSEY und TOLLENS bei Einw. von Br. auf mit HCl angesäuerte Ablauge eine Verb. $C_{36}H_{38}Br_4SO_{11}$ erhielten, entsteht beim Eintragen von Chlorkalkbrei in mit HCl stark sauer gehaltene Ablauge, Absaugen des Niederschlages, wiederholtes Behandeln mit HCl, Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Äther und Trocknen des erhaltenen Produktes eine *Verbindung* wohl der Formel $C_{36}H_{29}ClSO_{12}$, ein hellrötlichbraunes, geruchloses Pulver, ll. in W., fast unl. in A. und Ä. Ihre Löslichkeit in W. wird, wie anscheinend die aller Ligninderivate, durch HCl vermindert, in A. dagegen erhöht. — Eine entsprechende Jodverb. liefs sich nicht gewinnen. — Durch Kochen mit verd. KOH liefs sich bei der Aschaffenburger RITTER-KELLNERschen Ablauge schon der gröfste Teil der Schwefels abspalten, ohne dafs eine stärkere Zers. eintrat, wie STREEB (Inaug. Diss. Göttingen 1892) es gefunden hatte. Während die *Ligninsulfosäure* der Aschaffenburger Ablauge 5,5—6 %

S enthält, fand Vf. nach dem Kochen mit verd. KOH 1,73% S (unter Berücksichtigung des Aschengehaltes ber.) und 4,7% Asche. Die analysierte Substanz war wahrscheinlich ein Gemenge aus viel Ligninsäure u. wenig Ligninsulfosäure. (Die Chem. Ind. **29**. 217—27. 1/5. Kiel.) ROTH-Breslau.

F. Strohmer u. **R. Salich**, *Über Zuckerzersetzungen im Zuckerrübenbrei. Ein Beitrag zur Frage der unbestimmten Verluste bei der Diffusion.* Unter Verwendung sehr verschiedenartigen Materials wurde zu ermitteln gesucht, ob im Rübenbrei eine Zuckerzers. eintritt, wenn er durch kürzere oder längere Zeit ohne Konservierungsmittel sich selbst überlassen bleibt. Die Unterss. ergaben, dafs nach 4-stdg. Stehen bei einer für Enzym- und Bakterienwrkgg. günstigen Temperatur keine Zerss. festzustellen waren, wohl aber nach 24-stdg. Stehen. Die Resultate können ferner als weitere Stütze dafür dienen, dafs die mit der *Rübe* in die Diffusionsbatterie gelangenden Enzyme und Mikroorganismen bei dem üblichen Diffusionsbetriebe keine *Zuckerverluste* verursachen können. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 165—68. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

K. Schimke, *Fleckenbildung durch Reduktion des Farbstoffs.* In einer Wollwarenfabrik zeigte sich öfter der Übelstand, dafs Tuch, welches mit Schwefelsäure carbonisiert, dann einbadig mit gelben, roten, blauen Säurefarbstoffen unter Zusatz von Schwefelsäure und Glaubersalz silbergrau gefärbt war, nach dem Färben und Trocknen grüne Flecke zeigte. Die Unters. ergab, dafs diese grüne Färbung immer erzeugt wurde, wenn man das gefärbte Tuch mit $SnCl_2 + HCl$ behandelte, offenbar infolge Zerstörung des roten Farbstoffs durch Reduktion. In der Tat liefs sich in den grünfleckigen Stellen Zinn nachweisen. Die fernere Unters. ergab, dafs der Bleimantel der Centrifuge, in welcher die gesäuerte Ware ausgeschleudert worden war, zinnhaltig war. Nach Beschaffung eines Mantels aus reinem Blei für die Centrifuge verschwand der Übelstand der Fleckenbildung. (Färberzeitung **17**. 137 bis 138. 1/5.) PRAGER.

Franz Erban, *Ein roter Farbstoff der Indigogruppe* (*Thioindigorot B von Kalle & Co.*) (Vgl. WIRTHER, S. 1353.) Nach Ansicht des Vfs. ist es unzweckmäfsig, *Thioindigorot* mit Indigo zusammen in einer Küpe zu färben, und zwar wegen des wesentlich verschiedenen Verhaltens dieser beiden Körper. Während Indigoweifs die Faser einfach imprägniert, wird der Leukokörper des Thioindigorot gleichzeitig anfärben und somit die von letzterem fixierte Menge nicht nur von der Konzentration der Küpe, sondern auch von der Dauer der Behandlung abhängig sein. Dies mufs zu Schwankungen in der Zus. des Bades und in der erzielten Nuance führen. Dagegen könnte man Thioindigorot zuerst färben und dann in einer neuen Küpe Indigo auffärben, oder auch den Indigo zuerst färben und dann das Thioindigorot mit Schwefelnatrium auffärben. (Färberzeitung **17**. 138—39. 1/5. Wien.) PRAGER.

H. Mittler u. **R. Lichtenstern**, *Transparente und milchige Paraffine.* Ein durchaus milchiges Paraffin enthielt bei der Best. nach HOLDE nur 94—96% Paraffin; die äth.-alkoh. Lsg. hinterliefs beim Abdestillieren fl. Öl. Andererseits liefsen sich transparente Paraffinsorten verschiedener FF. durch Zusätze von z. B. raffiniertem Petroleum, Kompressoröl, raffiniertem Paraffinöl fleckig, bezw. milchig machen. Bei Zusatz von 0,2—0,3% Öl, speziell Paraffinöl, änderten die Paraffine gar nicht oder nur sehr wenig ihr Aussehen. Die Annahme, dafs die Transparenz von der gröfseren oder geringeren Gleichmäfsigkeit in den FF. der KW-stoffe, die das Handelsparaffin bilden, abhänge, erwies sich als unhaltbar. Sie wird vielmehr

durch den Gehalt an Öl (Paraffinöl) bedingt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 104—5. Mai. Drohobycz [The Anglo Galician Oil Comp.].) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22d. Nr. **170475** vom 7/3. 1905. [1/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.* Es ist bekannt, dafs m-Toluylendiamin beim Schmelzen mit Schwefel und bei darauffolgender Nachbehandlung mit Schwefelnatrium braune bis orangebraune Farbstoffe, dafs dagegen m-Phenylendiamin beim Schmelzen mit Schwefel kein färbendes Schwefelungsprod. liefert. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dafs beim Verschmelzen eines Gemisches von *m-Phenylendiamin* u. *m-Toluylendiamin* mit Schwefel u. Nachbehandlung mit Schwefelnatrium die Ausgangsmaterialien gemeinsam mit Schwefel reagieren, wobei lebhafte, gelbbraune Farbstoffe von vorzüglicher Waschechtheit erhalten werden. Es gelingt nicht, durch nachträgliche Mischung der Einzelschmelzen solche Nuancen zu erzeugen, wie sie mit dem Prod. der Simultanschmelze erhalten werden. Die erwähnten Mischungen ergeben ein leeres Braun, das keine Übersicht besitzt, während das Prod. aus der Schmelze der vorliegenden Erfindung ein volles, klares Gelbbraun mit starker gelber Übersicht liefert.

Kl. 22d. Nr. **170476** vom 15/3. 1905. [1/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe.* Es wurde gefunden, dafs gelbe bis orangefarbene Schwefelfarbstoffe, welche sich durch klare Nuance und gute Waschechtheit auszeichnen, entstehen, wenn ein Gemenge von *Diformylbenzidin* und *m-Toluylendiamin* mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die Nuance der Farbstoffe wird um so mehr orangefarben, je höher die angewendete Temperatur, und je länger die Schmelzdauer ist; auch wird unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen die Nuance der erhaltenen Farbstoffe mehr orangefarben, wenn die beiden Basen in solchen Verhältnissen angewendet werden, dafs die Menge des benutzten Toluylendiamins sich derjenigen von 2 Mol. auf 1 Mol. Diformylbenzidin nähert.

Kl. 22e. Nr. **168948** vom 12/1. 1905. [17/3. 1906].

Emil Besthorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen.* Es wurde gefunden, dafs die von BESTHORN u. IBELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361) aus *Chinolin-α-carbonsäuren* mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen neuen Farbstoffe auch dargestellt werden können durch Einw. von Chloriden der Chinolin-α-carbonsäuren auf Chinolinkörper, in denen die α-Stellung unbesetzt ist. Das neue Verf. gestattet nicht nur durch die Kombination verschiedener α-Carbonsäurechloride mit den zahlreichen Chinolinkörpern die Gewinnung sehr zahlreicher, auch neuer Farbstoffe, sondern es liefert diese auch in weit besserer Ausbeute als das vorerwähnte Verf., nach welchem nur eine beschränkte Zahl von Vertretern der Farbstoffklasse zugänglich ist. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, dafs man sowohl das Säurechlorid, als auch den Chinolinkörper in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel, welches mit dem Säurechlorid für sich nicht reagiert, wie z. B. Benzol, Toluol, Chloroform, löst. Die Farbstoffbildung tritt meistens schon

bei gewöhnlicher Temperatur ein und wird durch Erwärmen in der Regel nach kurzer Zeit zu Ende geführt. Am besten verfährt man so, dafs man auf 1 Molekül Säurechlorid 2 Moleküle des Chinolinkörpers in Rk. bringt. Der Farbstoff bildet sich dabei aus 1 Molekül Säurechlorid und 1 Molekül Chinolinkörper unter Entbindung von 1 Molekül Salzsäure, und letztere wird durch das zweite Molekül des Chinolinkörpers gebunden. Die Farbstoffe sind für solche Lichtstrahlen empfindlich, die nach dem Rot, hauptsächlich im Grün, des Spektrums hin liegen, während die sonst chemisch wirksamen, violetten und ultravioletten Strahlen nicht verändernd auf die Farbstoffe einwirken; dementsprechend werden diese Strahlen auch von den Farbstofflsgg. nicht absorbiert. Für jene Teile des Spektrums liegen also in den neuen Farbstoffen zum ersten Male *Aktinometer* vor. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der Farbstoffe aus *Chinaldinsäurechlorid* einerseits und *Chinolin, Cinchoninsäureäthyläther* und *p-Chlorchinolin* andererseits.

Kl. 22e. Nr. 170048 vom 7/7. 1903. [28/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.* In den Patentschriften 158078 (vgl. C. **1905**. I. 486) u. Zus. 170049 (nachstehend) ist ein Verf. zur Darst. sensibilisierend wirkender Farbstoffe beschrieben, welches darin besteht, dafs man Alkalien oder Erdalkalien auf die Additionsprodd. von Dialkylsulfaten mit Chinaldin oder den Homologen des Chinaldins, oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinoliniumderivaten einwirken läfst. Es wurde nun gefunden, dafs sich in diesen Verf. die aus Dialkylsulfaten erhältlichen Additionsprodd. mit Vorteil durch diejenigen Prodd. ersetzen lassen, die durch Einw. von Sulfosäureestern auf die genannten Chinolinkörper entstehen. Es bilden sich so neue, wertvolle Sensibilisierungsfarbstoffe, die vor den bekannten Farbstoffen dieser Art den Vorteil haben, dafs man zu ihrer Darst. von den billig zu erhaltenden Sulfosäureestern ausgehen kann. Die neuen Farbstoffe verursachen bei ihrer Verwendung keine Schleierbildung und zeigen ein sehr günstiges Absorptionsspektrum. Die erwähnten Additionsprodd. aus *Chinolin* und dessen Derivaten u. aliphatischen oder aromatischen *Sulfosäureestern* sind wasserl. Prodd., die sich zum Teil kristallisiert erhalten lassen; sie sind in W., A. u. Chlf. ll., unl. in Lg., Ä. u. Bzl. Mit verd. SS. bilden sie farblose oder schwach gelb gefärbte Lsgg. Das Additionsprod. aus *Chinaldin* u. *Benzolsulfosäureäthylester* der Formel $C_{10}H_9N<\begin{smallmatrix}C_2H_5\\SO_3\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ vom F. 105° gibt mit A. und Ätzkali den Farbstoff in Form lebhaft goldbronzig schimmernder Blättchen, deren wss. Lsg. rot, deren alkoh. Lsg. im durchfallenden Lichte violett erscheint. Das Prod. aus *Chinaldin* und *Äthylsulfosäureäthylester* ist eine ölige Fl., die sich nicht unzers. destillieren läfst. Das Additionsprod. von *p-Bromtoluolsulfosäureäthylester* an *Chinaldin* schm. bei 142°; dasjenige von *p-Toluolsulfosäureäthylester* an *p-Toluchinaldin* (*2,6-Dimethylchinolin*) schm. nach dem Waschen mit Ä. bei 120°. Das Additionsprod. aus *Chinaldin* und *p-Toluolsulfosäuremethylester* schm. bei 134°, dasjenige aus *p-Bromchinolin* u. *p-Toluolsulfosäureäthylester* ist fl.

Kl. 22e. Nr. 170049 vom 7/7. 1903. [27/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158078 vom 18/2. 1903; vgl. C. **1905**. I. 486.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.* Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, dafs man anstatt auf die aus Dialkylsulfaten und *Chinaldin* erhältlichen Ammoniumverbb. oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden *Chinolinderivaten*, hier auf die aus Dialkylsulfaten u. den Homologen des Chinaldins erhältlichen Ammoniumverbb., oder auf Gemische dieser Körper

untereinander oder mit den entsprechenden Chinolinverbb. kaustische Alkalien, bezw. Erdalkalien einwirken läfst. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *m-Methylchinaldin* (*2,7-Dimethylchinolin*).

Kl. 22g. **Nr. 168353** vom 7/3. 1905. [2/3. 1906].

J. B. Mertz, München, *Verfahren zur Herstellung von Skiwachs.* Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von *Wachs*, *Talg* u. *Terpentin* unter Hinzurühren von *Reis* und Formen der M. hergestellt. Wesentlich ist hierbei der Zusatz von Reis (Stärkemehl), da dieser wie Kleister wirkt und ein gutes Haften am Ski bewirkt, ferner auch gestattet, das vorliegende Präparat auf nasse Skis, und zwar in k. Zustande aufbringen zu können, was bei anderen Präparaten nicht möglich war. Der Talg wird zugesetzt, um die zu grofse Glätte, wie solche bei Verwendung von Wachs allein hervorgerufen wird, zu vermindern.

Kl. 22g. **Nr. 168611** vom 21/1. 1905. [9/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121901 vom 24/5. 1899.)

H. Nördlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Vorbereitung von schweren Teerölen für Imprägnier-, Konservier- und Desinfektionszwecke.* Das Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Patent wird dahin abgeändert, dafs man die schweren Teeröle mit neutralen oder sauren *Metallsalzen* der *Essigsäurereihe* von der *Propionsäure* bis zur *Caprinsäure* aufwärts oder der analogen Glieder der *Akrylsäurereihe* oder mit den Lsgg. dieser Salze mischt. Es sind nämlich die Salze der Essigsäurehomologen in Teerölen leichter und in gröfserer Menge l. als die Acetate; z. B. nimmt auf: *Anthracenöl* 1,15% essigsaures Kupfer entsprechend 0,5% *CuO*, 2,98% *buttersaures Kupfer* entsprechend 1% *CuO*, 5,54% *capronsaures Kupfer* entsprechend 1,5% *CuO*. — *Rohkresol* 90—100%: 2,3% essigsaures Kupfer entsprechend 1% *CuO*, 4,47% buttersaures Kupfer entsprechend 1,5% *CuO*, 29,5% capronsaures Kupfer entsprechend 8% *CuO*, 5,9% *essigsaures Blei* entsprechend 3,8% *Pb*, 18% *buttersaures Blei* entsprechend 10,5% *Pb*. Gegenüber den mit Acetaten behandelten Ölen bewirkt diese gröfsere Löslichkeit der Salze der nächst höheren Essigsäurehomologen eine erhebliche Steigerung der antiseptischen Wirkung damit behandelter Teeröle, die aufserdem nicht unbeträchtlich zeitlich verlängert wird infolge der schwereren Auswaschbarkeit dieser Salze durch W. (Regen, Tau etc.), hervorgerufen durch die geringere Löslichkeit dieser Salze in W.

Kl. 22i. **Nr. 168872** vom 10/7. 1904. [16/3. 1906].

W. Sadikow, St. Petersburg, *Verfahren zur Gewinnung von Leim.* Das Verf. besteht im wesentlichen in der Umwandlung der leimgebenden Substanz in Leim durch Behandlung mit verd. *Monochloressigsäure* oder *Monobromessigsäure*, u. zwar verfährt man dabei in der Weise, dafs die entfetteten, eventuell demineralisierten leimgebenden Stoffe (z. B. Knochen) behufs Entfernung von Beimengungen, besonders Eiweifsstoffen, Mucin u. dgl. vor der Glutinierung mit verd. Ätzalkalilauge behandelt werden, worauf die M. kurze Zeit mit einer verd. wss. Lsg. von Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure gekocht und der Leimstoff aus der sauren Lsg. in bekannter Weise ausgesalzen u. gewaschen wird. Die besondere Wirkung der Monochloressigsäure, welche eine schnelle Verleimung in saurer Lsg. ermöglicht, erklärt sich dadurch, dafs diese S. beim Erwärmen mit W. bekanntlich sich sehr langsam in Salzsäure u. *Oxyessigsäure* (*Glykolsäure*) gemäfs der Gleichung:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + HCl$$

zersetzt. Diese in Spuren sich entwickelnde S. bewirkt in statu nascendi die Verwandlung der leimgebenden Substanzen in Leim, wirkt also wie ein Katalysator.

Ferner verbindet sie sich gleichzeitig sofort mit dem Leimmolekül, welche Verb. in 70% A. l. ist, und aus welcher Lsg. der Leim durch Neutralisation mit Alkali unverändert ausgefällt wird. Diese spurweise Entw. und gegenseitige Bindung der S., welche sozusagen verbraucht ist, gibt die Möglichkeit, jede Zers. des Leimes zu vermeiden. Während freie sd. Mineralsäure auch bei einer Stärke unter 0,05% eine Zers. hervorruft, ist eine 5%ig. Monochloressigsäure selbst in der Wärme gegen den Leimstoff völlig indifferent, vorausgesetzt, dafs nicht zu lange (über eine Stunde) gekocht wird.

Kl. 26c. Nr. 169179 vom 17/1. 1904. [2/4. 1906].

Gustav Sperk, Moskau, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines gleichmäfsig zusammengesetzten Luftgases.* Zur Herst. eines gleichmäfsigen Luftgases durch *Carburieren von Luft* mittels der bekannten Carburiermittel (Bzn. u. dgl.) wird das fl. Carburiermittel in einen luftverdünnten Raum eingebracht und nach seiner völligen Verdampfung mit Luft gemischt. In einfacher Weise geschieht dies mittels eines zur Luftverdünnung und Gaskompression dienenden Cylinders, auf den ein zur Zuführung eines bestimmten Quantums Bzn. dienendes Ventil und in einiger Entfernung von diesem ein Luftventil derartig angebracht ist, dafs beim Verschieben des Kolbens in den dadurch hervorgerufenen luftverdünnten Raum durch das Benzinventil eine abgemessene Menge dieser Carburierfl. eingeführt wird, rasch verdunstet und alsdann beim weiteren Verschieben des Kolbens mit der nunmehr durch das Luftventil einströmenden Luft vermischt wird. Durch Zurückschieben des Kolbens in die Anfangsstellung wird das Benzinluftgemisch durch eine Leitung in den Vorratsbehälter gedrückt.

Kl. 29b. Nr. 169567 vom 17/1. 1905. [7/4. 1906].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen und elastischen Zellulosefäden und Films.* Um bei dem bekannten Kupferoxydammoniakzelluloseverf. zur Herst. von *Kunstseide* (Pat. 98642, 125310, vgl. C. 98. II. 911) feste, elastische und durchsichtige Fäden oder Films zu erzielen, läfst man die Fäden oder Films, welche durch Auspressen von Kupferoxydammoniakzelluloselsg. mittels cylindrischer oder schlitzförmiger Mundstücke in Schwefelsäure erhalten werden, sich auf eine in konzentrierter Natronlauge rotierende Walze aufwickeln, wäscht dann mit W. oder verd. S. und trocknet unter Spannung.

Kl. 30h. Nr. 169446 vom 25/5. 1904. [2/4. 1906].

Walter Straub, Marburg a. L., *Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen der wirksamen Nebennierensubstanz.* Um haltbare Lsgg. der wirksamen *Nebennierensubstanz*, deren Zers. auf einer Oxydationswrkg. beruht, herzustellen, werden diesen Lsgg., mit oder ohne Zusatz von Cocain (Methylbenzoylecgonin) oder dessen Ersatzmitteln, *Aldo-* oder *Ketoalkalidisulfite* zugefügt. Am besten hat sich von diesen das *Acetonnatriumbisulfit* bewährt.

Kl. 30h. Nr. 169492 vom 11/4. 1905. [2/4. 1906].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Eklampsie.* Dieses Heilmittel wird in der Weise hergestellt, dafs man Tiere mit Aufschwemmungen frischer oder getrockneter Placenten eklamptischer Individuen, bezw. mit den aus solchen Placenten gewonnenen Giften systematisch behandelt und aus dem Blut dieser Tiere *Serum* bereitet oder den Tieren *Milch* entnimmt, und die letztere eventuell zu geeigneten Präparaten verarbeitet.

Kl. 30h. Nr. 169864 vom 13/12. 1904. [12/4. 1906].

Chemische Fabrik Helfenberg, Akt.-Ges., vorm. Eugen Dieterich, Helfenberg b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung fast geschmackloser und reizlos wirkender Arzneimittel.* Um geschmack- und reizlose Arzneimittel, besonders *Abführmittel*, wie *Senna*, *Rhabarber*, *Cascara*, *Aloe*, *Frangula* etc., herzustellen, läfst man wss. Extrakte derselben von natürlicher *Agar-Agar* aufsaugen, zerkleinert das Ganze und trocknet.

Kl. 30i. Nr. 169416 vom 26/4. 1904. [10/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 168717 vom 3/3. 1904; vgl. S. 1210.)

Max Bamberger, Friedrich Böck u. Friedrich Wanz, Wien, *Verfahren zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, dafs das Natriumsuperoxyd u. diesem analog zusammengesetzte Alkalisuperoxyde gänzlich oder teilweise durch *Kaliumnatriumsuperoxyd* ($KNaO_3$) oder *Kaliumtetroxyd* (K_2O_4) oder andere höhere Superoxyde ersetzt werden. Hierdurch soll die bei der Regeneration der ausgeatmeten Luft entwickelte Sauerstoffmenge derart erhöht werden, dafs dadurch das Gasgemisch nach erfolgter Regenerierung bereits zur Atmung tauglich ist, so dafs eine Sauerstoffbeimengung nicht erforderlich ist. Die genannten Oxydationsmittel wirken gemäfs folgenden Gleichungen auf die Atmungsprodd. ein:

$$K_2O_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 3O; \quad K_2O_4 + H_2O = 2KOH + 3O;$$
$$NaKO_3 + CO_2 = NaKCO_3 + O_2; \quad NaKO_3 + H_2O = NaOH + KOH + O_2;$$

woraus ersichtlich ist, dafs eine starke Regeneration von Sauerstoff aus den entstandenen Atmungsprodd., Kohlensäure u. Wasserdampf, mittels dieser Oxydationsmittel erfolgt.

Kl. 30i. Nr. 169493 vom 16/11. 1904. [2/4. 1906].

W. Spalteholz, Amsterdam, *Verfahren zur Darstellung wässeriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen.* An Stelle der bisher benutzten Seifenlsgg. sollen nun zur Herst. der genannten Emulsionen *alkalische Kaseïnlösungen*, bezw. *Kaseïnsalzlösungen* benutzt werden; kleine Zusätze von Harz unterstützen die Rk., namentlich bei stärker säurehaltigen Ölen. Die neuen Emulsionen werden auch durch den natürlichen Salzgehalt des W. nicht zers., wodurch sie sich vor Kreolin, Lysol u. dgl. auszeichnen.

Kl. 40a. Nr. 169344 vom 18/2. 1905. [4/4. 1906].
(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der amerikanischen Anmeldung vom 19/3. 1904 anerkannt.)

Ralph Baggaley, Pittsburg (V. St. A.), u. **Charles Maurice Allen**, Lo Lo (V. St. A.), *Verfahren zum Schmelzen von Kupferschwefelerzen unter Zusatz von geschmolzener Kupferbessemerschlacke.* Beim Schmelzen von *kupferhaltigen Pyritin*, Pyrrhotit und anderen Schwefelerzen bilden sich zumeist an den Ofenwandungen kieselhaltige Ansätze aus der Gangart, die das Schmelzen erschweren. Dies soll nun dadurch verhindert werden, dafs man geschmolzene, also basische Konverterschlacke in den oberen Teil des Schmelzofens noch während des Schmelzens des Erzes oder des Steines einführt und sie dabei möglichst an die Wandungen des Ofens giefst. Hierbei führt die Schlacke nicht allein dem Schmelzprozefs Hitze zu, sondern löst auch die festen Ansätze an den Ofenwandungen auf.

Schlufs der Redaktion: den 4. Juni 1906.