

Apparate.

Rud. L. Steinlen, *Automatischer Sicherheitsheber*. Der Apparat, Fig. 57, aus Glas, ist mit einer leicht ausspülbaren Vorrichtung versehen, welche beim Ansaugen automatisch das Fließen des Hebers bewirkt, nur eine Hand in Anspruch nimmt und jede Gefahr, daß die anzusaugende Fl. in den Mund gelangt, ausschließt. Im unteren, kolbenförmig erweiterten Teil des Saugrohres ist ein massives Kugelventil aus Glas eingeschmolzen, das unten auf 3 im Glase eingedrückten Vorsprüngen ruht u. genau in der oberen Rohröffnung der Erweiterung eingeschliffen ist. Der oben erweiterte Teil des Saugrohrs enthält ein Schwimmerventil, das mit Hg beschwert ist und beim Ansaugen nur durch die aufwärts steigende Fl. mitgerissen werden kann. — Wird der gebogene Schenkel in die Fl. getaucht und kräftig angesaugt, so hebt der Luftdruck das Kugelventil gegen die geschliffene obere Rohröffnung, u. das Ausflusrohr wird gesperrt; sofort schließt dann der Schwimmer den Heber gegen den Mund ab. Nun herrscht kein Vakuum mehr, das untere Kugelventil fällt durch sein eigenes Gewicht zurück und gestattet der Fl., unbehindert durchzufließen. — Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 30. 459. 12/5. St. Amand und Amag.)
BLOCH.

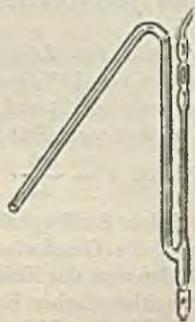


Fig. 57.

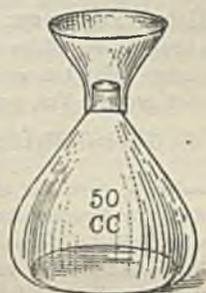


Fig. 58.

F. Schubert, *Melassenpyknometer*. Dem am oberen Rand auf fast ebenen Wassermeniskus geeichten Pyknometer (Fig. 58) ist ein Glasrichter aufgeschliffen, der das Einfüllen der Melasse in h. Zustande ermöglicht. Nach dem Abkühlen auf 17,5° streift man den Trichter über den Flaschenrand ab und gleicht den Meniskus durch leichtes Darüberrollen mit horizontal gehaltenem Glasstab völlig aus. Man wäscht das Gläschen von außen u. entfernt es erst jetzt aus dem Kühlbade. Man braucht nicht sofort zu wägen, da die Melasse sich bei Zimmertemperatur nie so weit erwärmt, daß sie überfließt. (Österr.-ung. Z f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 172. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins. f. Rübenzuck.-Ind.)
MACH.

zu hängen, die den Strom zuführt, wird sie an einem Halter durch Löten oder Nieten befestigt, der mit einem Schlitz in die Klemme eingeschoben wird. Die Klemme ist durch Schrauben mit der Stromzuführung und mit dem Anodenhalter sicher verbunden. — D.R.G.M. — (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 409. 1/5. Berlin.)

BLOCH.

S. F. Acree, *Eine mit Porzellaneinlage versehene Bombe zu allgemeinem Laboratoriumsgebrauch*. Vf. beschreibt eine Bombe aus weichem Stahl, die auf 250 Atmosphären geprüft ist, u. deren Wandstärke etwa $\frac{3}{8}$ Zoll beträgt; sie hat eine $\frac{1}{10}$ Zoll starke, säure- u. alkalifeste Einlage aus weißem Porzellan. Der Verschluss von harter Bronze hat einen quadratischen Kopf und ist in den Hals der Bombe durch ein Schraubengewinde eingepast; ein aufgelegter Ring aus Hartgummi oder Blei sorgt für luftdichten Abschluss. Den eigentlichen Verschluss bildet ein Ventil, das durch ein Drehrad in den Kopf einschraubbar ist, auf einem Hartgummi- oder Bleiring, der die Bombenöffnung abschließt. Mittels eines seitlichen Ansatzes kann man CO₂-Cylinder anschrauben. Die Bombe steht in einem leicht bewegbaren Gestell; sie kann in jeder Größe dargestellt werden, für das Laboratorium eignet sich eine Gesamthöhe von 10 Zoll, äußerer Durchmesser 3 Zoll, Einfußöffnung $1\frac{1}{2}$ Zoll und Inhalt 430 ccm; der Vf. wendet sie an bei Rkk. von trockener, fl. CO₂ mit in Ä. gel. Substanzen und allgemein statt der Bombenröhren. (Amer. Chem. J. 35. 311—13. April. 1/1. JOHNS HOPKINS Univ.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Michel Yégonow, *Die Diffusion von Lösungen und die Molekulargewichte*. Vf. untersucht die Diffusion in Stoffen von 10%iger, völlig durchsichtiger Gelatine. 15 cm lange Röhrchen wurden mit dieser gefüllt und $\frac{1}{2}$ —1 cm tief in die betreffenden Lsgg. von großem Vol. getaucht. Ist h die zur Zeit t erreichte Höhe des gel. Stoffes, so ist die Geschwindigkeit der Diffusion $v = \frac{dh}{dt}$. Nach dem STEFANschen Gesetz

ist $h = a\sqrt{t}$, wenn a eine für jeden Stoff spezifische Konstante ist. Es ergibt sich, daß für äquimolekulare Lsgg. die Geschwindigkeit v proportional dem Diffusionskoeffizienten K ist. Der Zahlenwert der Konstanten ist für alle Stoffe gleich. Die Geschwindigkeit v variiert in arithmetischer Reihe, wenn die Konzentration in geometrischer Reihe sich ändert. Ist der Diffusionskoeffizient K und die Geschwindigkeit v , bezw. die Konstante a bekannt, so kann man das Mol.-Gew. des diffundierenden Stoffes berechnen. Die Verss. wurden mit NaCl, NH₄Cl u. BaCl₂ ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 954—57. [23/4.*])

SACKUR.

J. Livingston R. Morgan u. C. W. Kanolt, *Die Verbindung eines Lösungsmittels mit den Ionen*. Aus der Neigung, Kristalle mit Kristallw. zu bilden, u. aus den Wanderungsgeschwindigkeiten folgt, daß einwertige Ionen eine geringere Neigung zur Hydratation haben als mehrwertige. Die Methoden, mit deren Hilfe man eine Hydratation der gel. Körper hat nachweisen wollen, werden durchgesprochen. Die Vf. arbeiten nach der Methode von LOBRY DE BRUYN und OPPERMANN; sie lösen AgNO₃ in einem Gemisch aus Pyridin u. W., von A. u. W. und AgNO₃ + Ca(NO₃)₂ in A. + W. auf, elektrolysieren und untersuchen, ob das Lösungsmittel die Zus. ändert. AgNO₃ kann mit 2 und 3 Molekeln Pyridin kristallisieren; auch ist nachgewiesen, daß in der Lsg. eine Addition aufrecht erhalten bleibt. Die Gemische werden in einem H-förmigen Gefäß elektrolysiert, das in seinem horizontalen Ast einen weiten Hahn und am unteren Ende jedes vertikalen Gefäßes ein

viermal umgebogenes Glasrohr mit Hahn trägt, um Lsg. herauslassen zu können. Auf jede Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung wird sorgfältig geachtet. Nach der Elektrolyse wird der A. abdestilliert, seine Menge densimetrisch bestimmt. Hinter die Vorlage wird ein Gefäß mit k. W. geschaltet, in dem sich die Spuren von verdampftem A. lösen und als Essigsäure bestimmt werden.

Zunächst wird mit AgNO_3 in einem 52,75%ig. A. gearbeitet, dann mit 66,24%ig. Im ersten Fall ändert das Lösungsmittel seine Zus. nicht, im zweiten merklich, und zwar in der Richtung, als wenn das Ag^+ -Ion mit W.-Molekeln verbunden wäre; die Rechnung ergibt 0,67—0,79 Mol. W. auf ein Ag^+ . Löst man $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$ in 66%ig. A., so ist die Änderung des Lösungsmittels sehr klein, so daß keine sicheren Schlüsse gezogen werden können. — In den Verss. mit AgNO_3 , W., Pyridin wird das Pyridin als Chloraurat gewogen. Das Lösungsmittel enthält 3,606% Pyridin, nach der Elektrolyse enthält die Kathodenflüssigkeit erheblich mehr als die Anodenflüssigkeit, das Pyridin wandert also mit dem Ag^+ , und zwar 0,06 bis 0,20 Mol. Pyridin auf ein Ag^+ ; in der ursprünglichen Lsg. kommt auf 1 Ag^+ ca. 0,43 Mol. Pyridin. Aus den Verss. von LOBRY DE BRUYN mit AgNO_3 in wss. Methylalkohol folgt ebenfalls, wenn man gewisse Korrekturen berücksichtigt, daß die Ag^+ -Ionen schwach hydratisiert sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 572 bis 588. Mai. [8/3.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Cohen, *Osmose und osmotischer Druck*. In einer Arbeit über semi-permeable Membranen kommt KAHLENBERG (S. 1391 u. 1772) auf Grund von Verss. mit Lsgg. von Rohrzucker u. LiCl in Pyridin zu dem Schluß: „Die Ergebnisse der Messungen des osmotischen Druckes zeigen, daß die Gasgesetze nicht zutreffen; u. es ist damit auch ausgesprochen, daß sie nicht als Basis einer befriedigenden Theorie der Lsgg. dienen können.“ LiCl gibt nach der Tabelle einen kleineren Druck als der Rohrzucker bei gleicher Temperatur und Konzentration. Abgesehen davon, daß eine Verallgemeinerung von solcher Wichtigkeit auf Grund von so wenig Material immer bedenklich ist, muß auch in Betracht gezogen werden, daß nach Unterss. von E. COHEN u. von KULLGREN der Rohrzucker schwach sauer ist, also mit Pyridin reagiert, und daß auch zwischen LiCl und Pyridin Wechselwrkg. eintreten kann, wie sie zwischen AgNO_3 und Pyridin schon beobachtet worden ist. (Chemisch Weekblad 3. 290—92. 5/5. [April.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

W. Jaeger, *Elektrische Normale*. Für die elektrischen Normale, wie für die Normalien von Länge und Gewicht gilt als wichtigste Forderung die der Konstanz und Reproduzierbarkeit, nicht die, daß sie den theoretischen Werten möglichst nahekommen. Man muß zwei Normale festsetzen, dann folgt das dritte aus dem OHMSchen Gesetz. Empirische, fehlerlos reproduzierbare Festsetzungen haben im Prinzip denselben Wert wie körperliche Prototype, sind ihnen praktisch überlegen. Die Einheit des Widerstandes (Länge, Masse und Temperatur der Hg-Säule) ist leicht reproduzierbar, nur in der Nichtfestsetzung der Berechnung des Ausbreitungswiderstandes (an Stromzuführungen in den Endgefäßen der Normale) liegt eine Unsicherheit, die einige Hunderttausendstel beträgt. Die Festhaltung der einmal gewählten Widerstandseinheit ist nur durch die vorzüglichen Eigenschaften der Manganinwiderstände ermöglicht. Bei den Normalelementen ist die Unsicherheit erheblich größer, sie beträgt einige Zehntausendstel u. scheint hauptsächlich durch das Verhalten des Hg_2SO_4 bedingt. Nur das Cd-Element kommt als Normale in Betracht. Die Unsicherheit des Ag-Voltameters beträgt bei sehr sorgfältiger Arbeit einige Zehntausendstel. Da man bei den absoluten Messungen in Luft elektro-

lysiert hat, ist es unstatthaft, die Messungen im Vakuum auszuführen, auch wenn theoretisch manches dafür spricht. (Physikalische Ztschr. 7. 361—66. 15/5. [4/4.]

W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Ein elementarer Beweis der Beziehung zwischen den Dampfdrücken und der Zusammensetzung eines binären Gemisches.* Sind p und p' die Partialdrücke eines Gemisches, das N Grammoleküle des einen Stoffes, N' des anderen Stoffes enthält, und sind dp und dp' die Änderungen von p und p' , die eine kleine Änderung in der Zus. begleiten, so ist $N \frac{dp}{p} + N' \frac{dp'}{p'} = 0$. Vf. erdenkt einen Kreisprozess mit zwei für den Dampf des einen u. des anderen Stoffes halbdurchlässigen Membranen u. kommt, falls das Gasgesetz für die Dämpfe gültig ist, zu obigem Gesetz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 569—72. Mai. [17/2.] Research Lab. of Phys. Chem. Mass. Inst. of Technology.) W. A. ROTH-Greifswald.

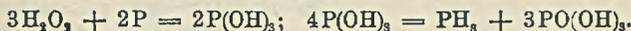
J. Stark, *Zur Kenntnis des Bandenspektrums.* Kanalstrahlen erzeugen in einem elementaren Gase ein Linien- u. ein Bandenspektrum zugleich, von denen nur das Linienspektrum den Dopplereffekt zeigt. Seine Träger sind die positiven Atomionen; die Träger des Bandenspektrums sind weder die negativen Ionen, noch die neutralen Atome, sondern das in der Rückbildung zum neutralen Atom begriffene System positives Restatom — negatives Elektron. Die Bewegung der Träger des grünlichen Bandenspektrums des Hg-Dampfes wird vom elektrischen Feld nicht beeinflusst. Dasselbe gilt für H_2 u. N_2 . Die Träger sind also nicht geladen. Die Bandenlinien werden bei der Verbreiterung diffus, sie können durch Erhöhung des Drucks, bezw. der Temperatur nicht verschoben werden. Die verschiedenen Teile des Bandenspektrums entsprechen den verschiedenen Phasen der Rk. bei der Wiedervereinigung zwischen Restatom u. Elektron. Die Intensitätsverteilung im Bandenspektrum wird variiert, wenn man die Häufigkeit der verschiedenen Phasen der Wiedervereinigung variiert, wie experimentell gezeigt wird, durch Veränderung der Temperatur. Schliesslich werden beide Spektren bezüglich ihrer Absorption verglichen. Auf die Ausführungen kann nicht im einzelnen eingegangen werden. (Physikalische Ztschr. 7. 355—61. 15/5. [April.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Otto Schmidt und Rudolf Böcker, *Über die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffsauerstoffverbindungen.* Die Vf. haben die Oxydation von NH_3 durch Luftsauerstoff mit Hilfe von Kontaktsubstanzen, Pt und Pt-Asbest, einer erneuten Unters. unterzogen und dabei 75 bis über 80% des NH_3 als N-O-Verbb. erhalten. Als erstes Reaktionsprod. wurde NO festgestellt. Das NO wurde jedoch in den meisten Fällen sogleich zu N_2O_5 , in etwa 80—90% der gesamten Oxydationsprodd., oxydiert. Der Rest war Salpetersäure. Deren gewinnbringende Darst. aus NH_3 erscheint zunächst nicht möglich, dagegen die von salpetriger S. Das Temperatur-optimum der Rk. scheint die bei Tageslicht eben sichtbare Rotglut zu sein, bei höherer Temperatur fiel die Ausbeute. Vgl. die Tabellen des Originals. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1366—70. 21/4. [7/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

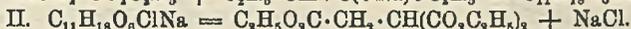
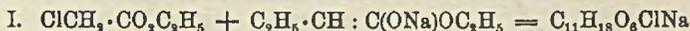
Th. Weyl, *Über Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phosphor.* Gelber P entwickelt bereits beim Erwärmen mit W. Phosphorwasserstoff. H_2O_2 von 6% wirkt bei ca. 60° auf gelben P ein, H_2O_2 von 30% bei der gleichen Temperatur. Es entsteht dabei neben nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff H_3PO_3 und H_3PO_4 . Viel energischer ist die Wrkg. des H_2O_2 auf amorphem und auf SCHENCK-

schen P. Anwendung von 8%ig. H_2O_2 ist gefahrlos, bei höher prozentigem H_2O_2 ist die Rk. stürmisch. Ca 0,2 g dieser P-Formen lösen sich in ca. 100 cem 6%ig. H_2O_2 beim Erwärmen auf 60° zu einer klaren, farblosen Fl. Durch kochendes W. entsteht zum Teil selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Die Entw. von Phosphorwasserstoff aus diesen Präparaten durch kochendes W. oder NaOH-Lauge ist nicht durch Ggw. von gelbem P bedingt. Die B. des P-Wasserstoffs geschieht wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. Hier sei nur die anscheinend noch nicht beschriebene Methode, den amorphen P vom gelben P durch Kochen des zerriebenen Prod. mit 10%ig. Sodalsg. während zweier Stunden (im Ölbad) zu befreien, mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1307—14. 21/4. [2/4.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

C. Paal, *Über kolloidales Natriumchlorid*. Die stabilen *Additionsprodd.*, welche sich nach A. MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3217; C. 1905. II. 1665) bei Einw. von *Chloressigester auf die mittels Na in Benzol dargestellten Natriummalon- und Natriumacetessigester und auf die Na-Verbb. ihrer monoalkylierten Derivate (I)* bilden, sind nach dem Vf. Gemische aus den einfachen Reaktionsprodd. mit in Bzl. als Organosol gel. kolloidalen NaCl, bei Na-Malonester und Chloressigester also Gemische von Äthenyltricarbonsäureester und kolloidalem NaCl (II).



Die Möglichkeit des Auftretens eines *Benzolsols von NaCl* ist gegeben, da NaCl in Bzl. so gut wie unl. ist. Durch den indifferenten, leichtflüchtigen PAe. wird das kolloidal gel. Organosol abgeschieden; der Nd. enthält 65—70% NaCl statt der für das Additionsprod. $C_{11}H_{18}O_6ClNa$ berechneten 18,03%; bringt man ihn wieder mit Bzl. zusammen, so löst er sich trotz des Gehalts von 65—70% NaCl mit den ursprünglichen Eigenschaften auf; versetzt man die so erhaltene Lsg. abermals mit PAe., so entsteht von neuem Fällung, die sich abermals unverändert in Bzl. löst. Die gefällte Substanz ist nicht das reine NaCl-Organosol, sondern eine Adsorptionsverb. desselben mit einem organischen Komplex.

Bei der Dialyse des Gemisches gegen Bzl. findet die Diffusion des *Äthenyltricarbonsäureesters* nur sehr langsam statt, und das Sol geht nach einigen Tagen teilweise in das Gel über, das sich auf der Dialysatormembran als Gallerte absetzt, während schliesslich in der Lsg. durch PAe. nur mehr eine geringe Trübung hervorgerufen wird. Im Gel ist bis zu 80% NaCl enthalten. Das Gel kann auch durch längeres Erhitzen der Mischung von Chloressigester und Natriummalonester in Bzl. erhalten werden. — Die adsorbierte organische Komponente besteht aus Äthenyltricarbonsäureester u. dem Na-Salz eines höhermolekularen, rotbraunen Nebenprod. Die Schutzwrkg. der organ. Komponente auf das NaCl-Sol ist bei Anwendung von Natriumäthylmalonester grösser als bei Na-Malonester. — Die durch PAe. erhaltenen Fällungen sind wenig beständig; sie gehen beim Trocknen fast vollständig in den Gelzustand über. Durch W., Methyl- und Äthylalkohol wird kristallinisches NaCl aus dem fl. Organosol ausgefällt, durch W. am leichtesten, durch A. am langsamsten, entsprechend der Löslichkeit. — Das durch Fällung mit PAe. erhaltene, getrocknete Kolloid ist eine amorphe, gelbe M., die wss., orangefarbige Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral. Das Gel ist amorph, leicht zerbrechlich, dunkelorange gefärbt, löst sich ohne Rückstand mit Orangefarbe in W., die Lsg. reagiert neutral u. trübt

sich beim Ansäuern milchig unter Entfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1436 bis 1441. 21/4. [4/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

F. O. Doeltz, *Versuche über das Verhalten von Zinkoxyd bei höheren Temperaturen*. Mit **C. A. Graumann**. Die Vf. benutzten für Temperaturen bis zu 1400° einschliesslich Röhrenöfen von HERAEUS, für Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Pt den nachstehend beschriebenen Mikroöfen von DOELTZ, für Temperaturen

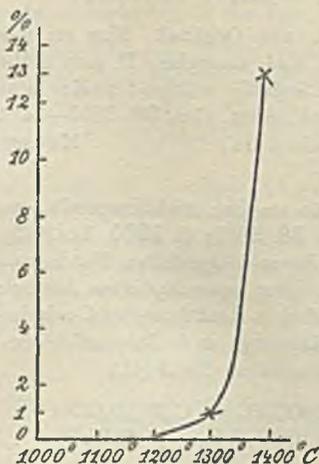


Fig. 59.

bis zu 1200° auch selbstgebaute Röhrenöfen, bei denen die Platinwicklung unmittelbar in reinem, ausgeglühtem Kieselgur liegt; die Temperaturen wurden mit dem LE CHATELIERSchen Pyrometer gemessen. — Der im Original abgebildete Mikroöfen besteht aus einem Platindraht und einem Mikroskop; der Platindraht, etwa 0,15 mm stark, wird zwischen beiden Klemmen des Ofens eingespannt, das Mikroskop wird horizontal vor den Draht gelegt; ein Strom von 5 Ampère u. 1—2 Volt genügt, um den Draht weisglühend zu machen. Streut man auf den glühenden Draht ZnO, so bleibt es haften; heizt man den Draht bis fast zum Schmelzen (1710°), so erfolgt rapide Verdampfung des ZnO unter B. von nadelförmigen Kristallen. — Nebenstehendes Diagramm, Fig. 59, gibt die gefundene Verflüchtigung innerhalb zweier Stunden an. Beim Rösten von Zinkblende ist eine Verdampfung von ZnO

nicht zu befürchten. Mittelbar kann durch Reduktion Verflüchtigung eintreten. — Käufliches Zinkoxyd gibt beim ersten Glühen CO₂ ab. (Metallurgie 3. Heft 7 u. 8. 10 SS. 8/4. u. 22/4. Sep. v. Vf. Clausthal.) BLOCH.

R. J. Strutt, *Über die Verteilung von Radium in der Erdkruste und über die innere Wärme der Erde*. RUTHERFORD hat die Vermutung ausgesprochen, dass der Radiumgehalt der Erde genügt, um das Temperaturgefälle in der Nähe der Oberfläche zu erklären. Seine Schlüsse basieren auf den Messungen von ELSTER und GEITEL über den Gehalt an Ra-Emanation im Boden. Um weiteres Material zur Prüfung dieser Frage herbeizuschaffen, untersucht Vf. den Ra-Gehalt verschiedener felsiger Bestandteile der Erdkruste durch ihre Fähigkeit, Ra-Emanation zu entwickeln, deren Betrag quantitativ durch den Vergleich mit einem Uranmineral von bekanntem Ra-Gehalt ermittelt wurde. Die Resultate der sehr eingehenden Unters. werden folgendermaßen zusammengefasst: In allen Gesteinen kann Ra leicht entdeckt werden; Granite enthalten im allgemeinen am meisten Ra, basische Felsen am wenigsten. Die Verteilung des Ra ist gleichförmig genug, einen ungefähren Überschlag über den in jeder Tiefe vorhandenen Gesamtgehalt zu gestatten. Die Erdkruste kann nicht tiefer sein als 45 (engl.) Meilen, denn anderenfalls müsste die Wärmeausstrahlung größer sein, als sie tatsächlich beobachtet wird. Das Erdinnere muss aus vollständig anderem Stoffe bestehen als die Kruste. Der Mond besteht wahrscheinlich größtenteils aus Felsen, und dann muss die Temperatur in seinem Innern viel höher sein als die der Erde. Dies erklärt auch die stark vulkanische Struktur des Mondes. Eisenmeteoriten enthalten sehr wenig oder gar kein Ra,

steinige dagegen etwa so viel wie die entsprechenden terrestrischen Gesteine. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 472—85. 14/5. [5/4.*]) SACKUR.

A. Lottermoser, *Über kolloidale Salze. II. Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen.* Nach den früheren Untersuchungen des Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 39; C. 1905. II. 450) war anzunehmen, daß die Fällung des AgJ-Hydrosols durch AgNO₃ wie die von As₂S₃ durch BaCl₂ vor sich gehe, d. h. daß von dem negativ geladenen AgJ-Hydrosol AgOH absorbiert, und in der Lsg. H⁺ nachzuweisen wäre. Es hat sich aber gezeigt, daß die Ionenrk. A (vgl. die angezogene Stelle) so verläuft, daß zunächst AgJ-Hydrosol entsteht, daß dieses gegen Ende der Rk. ins Gel übergeht, wobei die Fällung vollständig wird, und daß schließlich das Gel bei überschüssig zugesetztem AgNO₃ 0,1% seines Gewichts davon aufnimmt. Dialysiertes AgJ-Hydrosol nach Rk. A bewirkt mit überschüssiger AgNO₃-Lsg. nur minimale Gelbildung, weil Umladung des Hydrosols in das positiv geladene eintritt. Eine ausgiebige Fällung tritt aber durch vorsichtigen Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lsg. ein. Das Gewicht eines so gefällten Gels ist stets größer als das eines solchen, das durch Fällung des Hydrosols mit verd. HNO₃ entstanden ist. Es ist also die Gelbildung im ersteren Falle auf eine Ionenrk. zurückzuführen, weil das AgNO₃ mit dem überschüssigen J⁻ reagiert.

Vf. erkennt im folgenden das Verdienst JORDIS' an, erkannt zu haben, daß die scheinbaren Verunreinigungen der Hydrosole für deren Existenz wichtig sind, aber er wehrt sich dagegen, daß die Anschauung desselben Autors, daß sie chemisch gebunden seien, richtig ist. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 374—82. 14/4.) MEUSSER.

J. de Kowalski und P. B. Huber, *Über die Spektren der Legierungen.* Es ist bekannt, daß aus dem Spektrum eines Funkens einige Linien verschwinden, wenn man in den Stromkreis eine Selbstinduktion einschaltet. Theoretische Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß der Einfluß der Selbstinduktion ein anderer wird, wenn die Elektroden nicht aus reinem Metall, sondern aus einer Legierung bestehen. Diese Vermutung bestätigte sich, und zwar ist die Anzahl der verschwindenden Linien bei Anwendung der Legierungen kleiner. Für Cu-Zn- und Cu-Mg-Legierungen sind diese nicht verschwindenden Linien dieselben; sie gehören dem Spektrum des Cu an. Mit einer einzigen Ausnahme kommen sie auch im Bogenspektrum des Cu nach KAYSER und RUNGE vor. Offenbar ist die Temperatur zwischen den Legierungselektroden höher als beim reinen Cu. Dann muß man annehmen, daß die Verdampfungstemperatur der Legierung höher ist als die des reinen Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 994—96. [30/4.*]) SACKUR.

Organische Chemie.

Maurice Delacre, *Über das Acetylchlorid als Reagens auf Pinakolinalkohole.* HENRY hat (S. 997) die Rk. mit Acetylchlorid benutzt, um den nach der GRIGNARD-schen Methode hergestellten tertiären A. u. den Pinakolinalkohol zu unterscheiden. Vf., der das Pinakolin u. seine Derivate zum Gegenstand seines besonderen Studiums gemacht hat, sucht die Unhaltbarkeit dieser Unterscheidung darzutun u. macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß das Dimethylisopropylcarbinol HENRY's, dessen Kp. von verschiedenen Seiten verschieden, von HENRY bei 116—117°, gefunden wurde, wohl noch nicht rein ist, daß man vielmehr erwarten muß, nach hinreichender Reinigung in ihm einen bei Zimmertemperatur festen Körper zu finden. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 134—39. 3/3.*) LEIMBACH.

B. Menschutkin, Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.

VI. Mitteilung: Über das Monoätherat des Magnesiumbromids und seine Löslichkeit in Äther. (Forts. von Iswiestja d. Petersburg. Polytechn. 4. 101; C. 1906. I. 647; vgl. auch S. 335.) Bei gegenseitiger Einw. von Br u. Mg in Ggw. von Ä. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35. 610; C. 1903. II. 1237) werden als Endprod. zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten erhalten. Aus der unteren kristallisiert beim Erkalten derselben das Diätherat: $MgBr_2 \cdot 2\ddot{A}$. heraus. Die zurückbleibende Mutterlauge scheidet beim Versetzen derselben mit Bzl. oder Lg. das fein kristallinische Monoätherat: $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ ab, das sich im überschüssigen Ä. nur sehr langsam auflöst. Das Diätherat wandelt sich bei Temperaturen über 30° vollständig in das Monoätherat um. Hierauf basiert folgende bequeme Darstellung dieser letzten Verb.: Ein Kolben mit der unteren Ätherschicht des Reaktionsprod. wird durch Korke mit einem $CaCl_2$ -Rohr geschlossen und auf ein Wasserbad von 40 bis 45° zur teilweisen Entfernung des Ä. hingestellt. Nach einigen Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer kristallinen M., welche im Exsikkator auf Tonplatten getrocknet wird. Dieselbe besteht aus dünnen, langen, sehr hygroscopischen Nadeln des reinen Monoätherats.

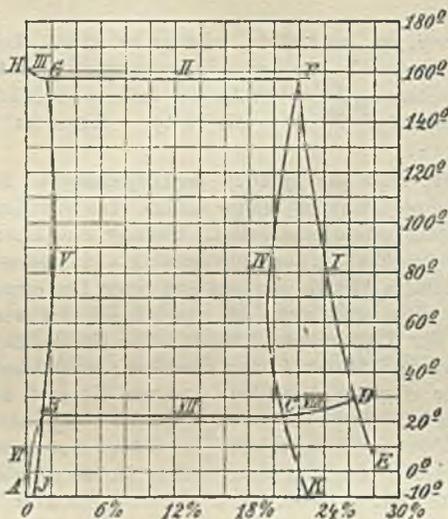


Fig. 60.

Äth. Lsg. + festes Diätherat über. Wird der $MgBr_2$ -Gehalt größer als $39,4\%$, so verschwindet die obere, verd., äth. Lsg., u. der F. des Diätherats steigt bis zu 30° , entsprechend einem Gehalt von $47,4\%$ $MgBr_2$, bei welcher Temperatur das Diätherat sich vollständig in das Monoätherat umwandelt. Die Löslichkeit des Monoätherats nimmt mit steigender Temperatur, längs EDF , stetig ab. Bei 158° in F zerfällt die gesättigte konz. Lsg. in festes Monoätherat u. eine obere, verd. Lsg. mit $4,3\%$ $MgBr_2$. Ist dieser Prozess zu Ende, so nimmt die Löslichkeit des Monoätherats mit der Temperatur weiter, längs HG ab. Wird die Temperatur des durch die Punkte BC angegebenen nonvarianten Systems erhöht, so verschwindet das feste Diätherat vollständig, und es bleiben zwei nicht mischbare Ätherlösungen zurück, deren Zus. mit steigender Temperatur sich folgendermaßen ändert: Die Löslichkeit der unteren,

Die sehr komplizierten u. einzig dastehenden Löslichkeitsverhältnisse des Mono- und Diätherats in Ä. lassen sich an der Hand der Fig. 60 übersehen, in welcher als Abszissen Mol.-% des $MgBr_2$ und als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen aufgetragen wurden. Es bedeuten in dieser Fig.: $ABCD$ = die Löslichkeitskurve des Diätherats, $EDFGH$ = Löslichkeitskurve des Monoätherats, IBG = Löslichkeitskurve der unteren, konz. Ätherschicht in der oberen, verd., KCF = Löslichkeitskurve der oberen, verd. Ätherschicht in der unteren, konz. Die Löslichkeit des Diätherats in Ä. steigt zunächst mit der Temperatur (längs AB) bis zu $22,8^\circ$. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diätherat und das monovariante System: verd. äth. Lsg. + festes Diätherat geht in das nonvariante: verd. äth. Lsg. + konz.

konz. Schicht in der oberen, verd. (Kurve *B G*) nimmt bis zu 100° etwas zu, weiter wieder ab. Im Gegensatz hierzu nimmt die Löslichkeit der oberen, verd. Schicht in der unteren, konz. (Kurve *C F*) zunächst bis zu 70° ab, dann aber wieder zu. Die Kurvenzweige *IB*, *KC* u. *ED* entsprechen metastabilen Zuständen, die sich leicht realisieren lassen.

Das geschilderte Zustandsdiagramm wurde auf Grund folgender Zahlendaten konstruiert:

Kurve I: Zus. der gesättigten Lsgg. des $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ in Äther (untere Schicht).
 Temperatur . . . 0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 28,1 27,6 27,1 26,6 26,1 25,6 25,1 24,6 24,2

Temperatur . . . 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 158°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 23,8 23,5 23,2 22,9 22,6 22,3 22,1 21,9.

Kurve III: Zus. der gesättigten Lsgg. des $MgBr_2(C_2H_5)_2O$ in Äther (obere Schicht).
 Temperatur 158° 158° 159° 162° 170°
 Mol.-% $MgBr_2$ 1,72 1,20 0,56 0,11 0,05.

Kurve IV: Zus. der gesättigten Lsgg. des \bar{A} . in den gesättigten Lsgg. des $MgBr_2$.
 Temperatur . . . -10° 0° +10° 20° 30° 40° 50° 60° 70°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 22,5 21,9 21,3 20,8 20,3 19,9 19,6 19,5 19,5
 Temperatur . . . 80° 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 158°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 19,6 19,8 20,1 20,4 20,7 21,0 21,3 21,6 21,9.

Kurve V: Löslichkeit der gesättigten Lsg. des Monoätherats in reinem \bar{A} .
 Temperatur . . . -10° 0° +10° 20° 30° 40° 50° 60° 70°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 0,75 0,95 1,15 1,35 1,55 1,75 1,95 2,12 2,24
 Temperatur . . . 80° 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 158°
 Mol.-% $MgBr_2$. . . 2,33 2,37 2,41 2,37 2,33 2,24 2,12 1,95 1,75.

(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1906 5. 159—89. 4/5. [1/2.] Sep. v. Vf.)
 v. ZAWIDZKI.

B. Menshutkin, Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.
 VII. Mitteilung. Über Verbindungen des Magnesiumbromids u. Magnesiumjodids mit Isopropylalkohol und Trimethylcarbinol (s. vorsteh. Ref.). Die Verb. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ — F. 139°; $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ — F. 80°; $MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CHOH$ — F. 138° u. $MgJ_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ — F. 110° (unter Zers.) wurden durch Einw. der betreffenden Alkohole auf die entsprechenden Diätherate $MgX_2 \cdot 2Ae$ dargestellt. Sie stellen hygroskopische, ausgezeichnet kristallisierende (in kleinen Nadeln) Körper dar, die, im Gegensatz zu analogen Verb. primärer Alkohole, statt 6, meistens nur 4 Alkoholmolekeln pro MgX_2 enthalten. Für die Löslichkeit dieser Verb. in den entsprechenden Alkoholen hatte Vf., nach der ALEXEJEWSCHEN Methode, folgende Zahlen erhalten:

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ in Isopropylalkohol:

Temperatur . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholats	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,7	12,6	13,7	15,1
Temperatur . . .	100°	110°	120°	125°	130°	133°	136°	138°	139°	
Mol.-% Alkoholats	16,8	19,1	22,3	24,9	28,7	34,0	42,0	56,2	100	

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ in Trimethylcarbinol:

Temperatur	24,4°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
Mol.-% Alkoholats	0,005	0,15	0,8	1,6	2,5	3,5	4,9	6,9

Temperatur	60°	65°	70°	75°	77,5	79°	80°
Mol.-% Alkoholats	9,5	13,6	20,4	32,6	46,7	62,3	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CHOH$ in Isopropylalkohol:

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholats	11,2	11,8	12,4	13,0	13,8	14,8	16,0	17,4	19,0
Temperatur	100°	110°	120°	125°	130°	133°	136°	137°	138°
Mol.-% Alkoholats	20,8	23,2	26,5	29,4	34,1	40,5	50,6	59,5	100

Die Löslichkeitskurven der Kristallalkoholate primärer, sekundärer u. tertiärer Alkohole unterscheiden sich voneinander bedeutend. Diejenige der Verb. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ nimmt einigermassen eine Mittelstellung zwischen den Löslichkeitskurven der Alkoholate $MgBr_2 \cdot 6CH_2CH_2OH$ u. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_4COH$ ein. (Isiwietja d. Petersburger polytech. Inst. 1906. 5. 191—205. 4/5. [1/2.] Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

A. E. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren.* Die Rk. zwischen Orthoameisensäureester, Zink und α -Brompropionsäureester verläuft nicht, wie REFORMATSKI u. SSKOLOWSKI (S. 336. 338) angenommen, sondern analog der vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 186; C. 1904. I. 638) entdeckten Rk. zwischen Orthoameisensäureester u. metallorganischen Verb., d. h. es wird nur eine der Äthoxylgruppen des Orthoesters ersetzt, und es entsteht statt des sauren Trimethylisobutanocarbonsäureesters das Acetal des Formylpropionsäureesters, $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, das wie das isomere Acetal des Acetessigesters (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2731) leicht in den Ester von Äthoxymethakrylsäure, $CH(OC_2H_5) : C(CH_3)COOC_2H_5$, übergehen kann. Dieser Ester sowie die ihm entsprechende S. haben REFORMATSKI und SSKOLOWSKI statt der von ihnen gedachten s-Trimethylisobutantricarbonsäuren, bezw. -ester vorgelegen. Mit Bromessigester entsteht analog die β -Äthoxyakrylsäure, $CH(OC_2H_5) : CHCOOH$. — Die Rk. zwischen Zn, Orthoameisen- u. α -Halogensäureester bildet danach eine neue Methode zur Darst. von Acetalen der β -Aldehydsäureester und von äthoxylierten Derivaten der Akrylsäure und ihrer Homologen.

Experimenteller Teil. Orthoameisensäureester wurde mit Zinkspänen und etwas überschüssigem α -Bromester bei 60—70° einwirken gelassen. Mit α -Brompropionsäureester erhielt Vf. aus 25 g Orthoester 15—18 g der von REFORMATSKI beschriebenen Fraktion, Kp. 190—225°, aus der durch Verseifen mit KOH die rohe Acetalsäure, $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOH$, als Hauptprod. erhalten wurde. Das durch fraktionierte Fällung des K-Salzes mit $AgNO_3$ gewonnene Ag-Salz, zll. in W., in wss. Lsg. sich zers., entsprach der Zus. $C_6H_{15}O_4Ag$. Bei der Dest. zers. sich die Acetalsäure unter CO_2 -Entw. und Hinterlassung von etwas β -Äthoxymethakrylsäure in das Äthylacetal des Propylaldehyds und anscheinend einen noch unbekanntenen Äthyläther des Propenylalkohols, $CH_2CH : CHOC_2H_5$. Die Salze der Acetalsäure sind ll. und unkristallisierbar; die Salze der Schwermetalle sind in wss. Lsgg. sehr unbeständig. Der aus dem trocknen Ag-Salz durch C_2H_5J in absolut äth. Lsg. gewonnene Äthylester siedet zum größten Teil bei 210—215° unter geringer Zers. — β -Äthoxymethakrylsäure, $C_2H_5OCH : C(CH_3)COOH$ (angeblicher Monoäthylester der symm. Trimethylisobutantricarbonsäure). B. aus dem rohen Acetalester bei 12-stdg. Behandlung mit der 10-fachen Menge 5%ig. HCl unter häufigem Umschütteln in der Kälte und darauf folgende Verseifung des Esters. Aus PAe. ziemlich große Prismen, F. 109°, wl. in k. W. Ihre Konstitution ergibt sich außer durch ihre B. aus dem Acetalester, noch aus ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren, wobei sie in CO_2 , A. u. Propylaldehyd zerfällt. K-Salz, undeutlich kristallinische M., sll. in

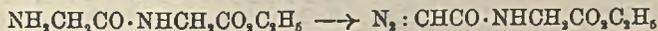
W. — *Äthylester*. B. bei 2-stdg. Kochen vom trocknen Ag-Salz der S. mit der absol. äth. Lsg. von C_2H_5J am Rückfluskkühler. D^{20}_4 0,9753, Kp. 200—201°. DD., nach V. MEYER in Äthylbenzoat 5,71. — Bei Einw. von Bromessigester u. Zn auf Orthoameisensäureester wurde aus der Fraktion, Kp. 190—200°, die β -Äthoxyakrylsäure, $CH(OC_2H_5) : CHCOOH$, abgeschieden. Aus PAe. farblose, aus h. W. nadel-förmige Kristalle, F. 110,5°, in k. W. etwas löslicher als die Äthoxymethakrylsäure, anscheinend identisch mit der von MERZ u. OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1108) beschriebenen S. (vergl. noch CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1020). Zerfällt mit Mineralsäuren in CO_2 , A. u. Acetaldehyd. Ag-Salz, $C_6H_7O_3Ag$, weißes Pulver, swl. in W. Die kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Bzl. ergab für die S. 217 statt 116 (vgl. auch SOKOLOWSKI, l. c.), während der *Äthylester*, $CH(OC_2H_5) : CHCOOC_2H_5$, Fl., D^{20}_4 0,9983, D^{20}_d 1,0174, Kp. 195—196°, in Äthylbenzoat DD. 5,31 und 5,28, ber. 4,99, gab. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 326—36.) ROTH-Breslau.

Ludwig Ramberg, *Über die Antimonverbindung der Thioglykolsäure*. (Vergl. KLASON u. CARLSON, S. 1089). Der Vf. prüfte die Verwendbarkeit der Sb-Verbb. der Thioglykolsäure für die elektrolytische Best. des Antimons. Es gelingt zwar unter gewissen Bedingungen, das Metall aus der Lsg. der unten erwähnten Säure $C_4H_5O_4S_2Sb$ anfangs silberglänzend und festhaftend abzuscheiden, es wird jedoch immer schwarz und schwammig, sobald die größte Menge davon ausgeschieden ist; die Fällung des Sb aus dem Na-Salz mittels H_2S aber ist praktisch eine vollständige.

— Verb. $C_4H_5O_4S_2Sb = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot Sb \begin{matrix} O \cdot CO \\ | \\ S \cdot CH_2 \end{matrix}$; entsteht durch Kochen einer

$\frac{2}{3}$ -n. Lsg. von Thioglykolsäure mit Antimonoxyd; ziemlich starke S.; 1 l W. löst 14,3 g = 0,0475 Mol. bei 25°. Die Löslichkeit steigt schnell mit der Temperatur; wl. in Eg. und Phenol. — K-Salz; Kristalle, sl. in W. — $Na(C_4H_5O_4S_2Sb) + H_2O$; farblose, in W. sl., prismatische Kristalle. — $Ba(C_4H_5O_4S_2Sb)_2 + 2H_2O$; weißfe, glänzende Nadelchen, zll. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1356—58. 21/4. [2/4.] Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester*. I. Ab-handlung. Theodor Curtius u. August Darapsky, *Über Diazoacetylaminoessigsäureäthylester*. Wegen der Wichtigkeit, von welcher Diazoverbb. und aus ihnen darstellbare Körper für den analytischen Nachweis der Länge der Glycylkette in den Polypeptiden sind (CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1295; C. 1904. I. 1333), haben die Vf. HNO_2 auf den für die Diazobildung präformierten (vergl. CURTIUS, MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1264; C. 1904. I. 1333) Glycylglycinester ein-wirken lassen u. dabei Diazoacetylaminoessigsäureäthylester gewonnen, der alle Rkk.



des Diazoessigesters in Bezug auf die Ersatzfähigkeit der Azogruppe N : N aufweist.

Experimenteller Teil. *Diazoacetylaminoessigsäureäthylester* (*Diazoacetyl-glycinäthylester*), $C_8H_{13}O_5N_2$; man löst 9,8 g salzsauren Glycylglycinester in 40 ccm Natriumacetatlg. (2 Mol. im l), fügt zunächst unter guter Eiskühlung eine Lsg. von 5 g $NaNO_2$ in 10 g W., dann 2 ccm Eg. zu und läßt die Mischung ruhig 5 Stdn. in Eiswasser stehen. Glänzende, gelbe Blätter (aus der dreifachen Menge sd. A.), F. 107°, mäfsig l. in k. W., sl. in w. W., zers. sich bei längerem Erhitzen damit unter Gasentw. und Entfärbung; ll. in h. Bzl. und w. A., sl. in k. Chlf., zwl. in A., swl. in Lg. Gibt mit $FeSO_4$ und $NaOH$ Hydrazin. — *Dijodacetylaminoessigsäure*, *Äthylester*, $C_8H_{13}O_5N_2J_2 = J_2CHCO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Aus 1,7 g Diazoacetylglycinester, 100 ccm absol. Ä. und 2,5 g Jod. Farblose Kristalle (aus wenig

w. A.), F. 127—128° zu einer braunroten Fl., wl. in W., Ä. und Lg., ll. in w. A., Bzl. und Chlf. — *Oxyacetylglycin, Äthylester*, $C_8H_{11}O_4N = CH_3(OH)CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. Man erwärmt 1,7 g Diazoacetylglycinester mit 10 ccm W. etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, bis die N-Entw. beendet ist. Farblose Prismen (aus Bzl.), F. 68,5°; sll. in k. W., A. u. Chlf., in w. Bzl., swl. in Ä. und Lg.

Acetylglykolsäureglycin, Äthylester, $C_8H_{11}O_4N = CH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. B. Aus 17 g Diazoacetylglycinester und 0,8 g Eg. bei Kühlung mit Eis. Farblose, silberglänzende Blättchen (aus w. Bzl.), F. 88—89°; sll. in W., A. u. Chlf., mäsig l. in Ä. u. k. Bzl., wl. in h. Lg. — *Benzoylglykolsäureglycin, Äthylester*, $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCO_2C_2H_5$. B. Man kocht eine Lsg. von 1,7 g Diazoacetylglycinester in 20 ccm Bzl. mit 1,2 g Benzoesäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentw. Feine, leichte Nadeln (aus der 150-fachen Menge von sd. W.), F. 94,5°, sll. in Chlf., ll. in A., l. in Ä. u. Bzl., wl. in w. W. u. Lg. — *Hippurylglykolsäureglycin, Äthylester*, $C_{18}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Durch Kochen von Diazoacetylglycinester u. Hippursäure in Benzol-lsg. Haarfeine, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 88°, sll. in Chlf., ll. in A. und Bzl., wl. in Lg. und Ä., l. in 10 Tln. sd. W. — *Chloracetylglycin, Äthylester*, $C_6H_{10}O_3NCl = CH_2ClCO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man leitet in eine Suspension von 1,7 g Diazoacetylglycinester in 100 ccm absol. Ä. trockene HCl ein. Leichte, glänzende, farblose Nadeln (aus sd. Lg.), F. 62—63°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1373 bis 1378. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester*. II. Abhandlung. Theodor Curtius und James Thompson, *Über Diazoacetylglycylaminoessigsäureäthylester (Diazoacetylglycylglycinester). Hydrochlorat des Diglycylglycinesters*, $C_8H_{15}O_4N_2 \cdot HCl = HCl, NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5$, dargestellt nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2984; C. 1903. II. 1111); seidenglänzende Nadeln. — *Diazoacetylglycylglycin, Äthylester*, $C_8H_{12}O_4N_2 = N_2 : CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. Darstellung: Man trägt 20 g Diglycylglycinesterchlorhydrat, das durch achttägiges Stehen über KOH von überschüssigem HCl vollständig befreit ist, in 100 ccm einer zweifach n. Natriumacetatlsg. ein u. fügt unter Eiskühlung zuerst eine Lsg. von 8 g $NaNO_2$ in 15 ccm W., dann 5 ccm Eg. zu u. läßt 5 Stdn. in Eiswasser stehen. Gelbe, glänzende, aus Prismen zusammengesetzte Blättchen (aus h. A.), F. 159—160° unter Aufschäumen, zll. in k. W., unl. in Ä.; wird durch verd. Mineralsäuren leicht unter N-Entw. angegriffen. — *Dijodacetyl-glycylglycin, Äthylester*, $C_8H_{12}O_4N_2J_2 = J_2CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man suspendiert fein gepulverten Diazoester in absol. A. und trägt Jöd ein. Gelbliche, seidenglänzende Nadelchen (aus h. A.), F. 169° zu einer braunen Fl.; zwl. in k. A., swl. in Äther. — *Chloracetyl-glycylglycin, Äthylester*, $C_8H_{15}O_4N_2Cl = CH_2ClCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man suspendiert 2 g Diazoester in 50 ccm absol. A. und versetzt mit ca. 6 g alkoh. HCl (enthaltend 1,6 g HCl). Farblose Schuppen (aus h. A.), F. 151°, l. in Aceton u. Chlf., swl. in Ä. — *Oxyacetyl-glycylglycin, Äthylester*, $C_8H_{11}O_4N_2 = CH_3(OH)CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man kocht 2 g Diazoester mit 50 ccm W. 15 Minuten lang und dampft im Vakuum ein. Farblose, mkr. Nadelchen (aus A.), F. 108°, ll. in k. W. u. h. A., unl. in Äther.

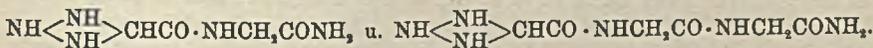
Acetyl-glykolsäureglycylglycin, Äthylester, $C_{10}H_{14}O_6N_2 = CH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man trägt 1,5 g Diazoester in 2 g Eg. allmählich ein. Mkr., gelbliche, federförmige Gebilde (aus A.), F. 124°; l. in W., Chlf., A. u. Aceton, swl. in Lg. u. Ä. — *Benzoylglykolsäureglycylglycin, Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man kocht 1,3 g gepulverten Diazoester mit einer Lsg. von 0,7 g Benzoesäure in 130 ccm Bzl. 15 Min. lang unter Rückfluß. Farblose, leichte, feine Prismen (aus A. oder W.), F. 131°, swl. in Ä. —

Hippurylglykolsäureglycylglycin, Äthylester, $C_{17}H_{21}O_7N_3 = C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man erhitzt 2 g Diazoester, gelöst in 100 ccm ganz absol. A., mit 1,6 g Hippursäure bis zum Aufhören der N-Entw. Farblose Nadelchen (aus h. W.), F. 148—149°, zll. in A., swl. in Ä. und Bzl. — *Hippurylglycylglykolsäureglycylglycin, Äthylester*, $C_{19}H_{23}O_8N_3 = C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Durch Kochen von 1,5 g Diazoester in alkoh. Lsg. mit 1,5 g Hippurylglycin. Weiße, garbenförmig angeordnete Nadelchen (aus h. A.), F. 204—205° unter Braunfärbung; unl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1379—83. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.*

III. Abhandlung. Theodor Curtius und James Thompson, *Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetylglucininester und Diazoacetylglycylglycinester.* Analog dem Diazoacetylbiglycylglycinamid (CURTIUS, GÜMLICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1296; C. 1904. I. 1335) werden auch die Diazoamide des Diglycylglycins u. Glycylglycins erhalten, wenn man die Diazoester (vgl. die voranst. Ref.) in wenig W. suspendiert und unter guter Eiskühlung NH_3 einleitet; der Ester geht zunächst in Lsg., man läßt die sich ausscheidenden Diazoamide noch 1 Stde. in einer Kältemischung stehen, wäscht mit wenig Eiswasser u. trocknet im Exsikkator. — *Diazoacetylglucininamid*, $C_8H_{10}O_4N_4 = N_2 : CHCO \cdot NHCH_2CONH_2$; citronengelbe, glänzende Blättchen (aus h. A.) oder quadratische Pyramiden und Würfel (aus W.), F. gegen 160° unter Braunfärbung, ll. in A., unl. in Ä., sl. in W. — *Diazoacetylglycylglycinamid*, $C_8H_{10}O_4N_6 = N_2 : CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CONH_2$; man reibt den Ester mit der 25-fachen Menge W. an und leitet NH_3 unter Kühlung ein, so daß alles in Lsg. geht; hellgelbe Kristalle (aus A.), F. 175° unter Zers. u. Braunfärbung. Diese Diazo-glycinamide verhalten sich ganz wie Diazoacetamid.

Läßt man jedoch auf die beiden Ester viel wss. NH_3 ohne besondere Kühlung oder besser bei Zimmertemperatur auf die Diazoamide die 10—15-fache Menge von gesättigtem wss. NH_3 bis zur völligen Lsg. einwirken und dunstet die Fl. im Vakuum ein, so erhält man Körper, die das allergrößte Interesse beanspruchen; sie sind fast farblos, glasartig, leicht zerreiblich, sie enthalten 1 Molekül NH_3 mehr als das Diazoamid (Diazoacetylglucininamid + $NH_3 = C_8H_{10}O_4N_5$; Zersetzungspunkt gegen 149° unter Aufschäumen; Diazoacetylglycylglycinamid + $NH_3 = C_8H_{12}O_4N_5$; ZP. 153° unter Aufschäumen); bei ihrer Darst. entweicht kein N aus der Diazoverb., so daß man annehmen muß, daß das NH_3 sich in den Azomethanring eingeschoben hat:



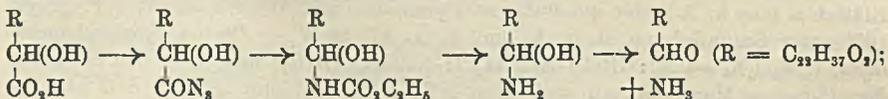
Mit derartigen Triiminoverbb. lassen sich die Eigenschaften dieser Körper sehr gut in Einklang bringen; sie sind in W. und A. außerordentlich, in indifferenten Medien gar nicht l., sie reagieren deutlich sauer, sind Säureamide, geben mit verd. Alkalien schon in der Kälte NH_3 ab, zeigen keinerlei Rk. einer fetten Diazoverb.; sie reduzieren nicht ammoniakal. Ag-Lsg., kondensieren sich nicht, wie Hydrazine, mit Benzaldehyd, liefern beim Kochen mit verd. H_2SO_4 weder Hydrazin-, noch Hydroxylaminsalz, noch entweicht N oder CO_2 . Aus dem Prod. $C_8H_{10}O_4N_5$ und Bromwasser entstehen sofort weiße, seidenglänzende, in k. W. wl. Blättchen, die sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Br zers.; höchst merkwürdig und charakteristisch ist aber die Einw. von $NaNO_2$ und Eg.; mischt man die möglichst konz. Lsgg. des farblosen Diazoamids und des $NaNO_2$ u. setzt unter starker Eiskühlung Eg. zu, so entsteht eine tief violett gefärbte Fl., welche beim Durchschütteln mit Ä. rötlichviolette Kristalle ausfallen läßt; sie zers. sich unter Auf-

schäumen gegen 120°, sind in W. sl. mit permanganatähnlicher Farbe, verpuffen bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech oder beim Betupfen mit konz. H₂SO₄ wie Schießpulver, färben sich, den Dämpfen von rauch. HNO₃ ausgesetzt, tiefrot, zeigen die LIEBERMANNsche Nitrosork., enthalten 40—41% N, so dafs, wenn man annimmt, dafs das NH₂ der Säureamidgruppe durch OH ersetzt worden ist, unter Zugrundelegung der obigen Formel für die farblose Verb. jedes der 3 Imidwasserstoffatome durch eine NO-Gruppe ersetzt worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1383—88. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

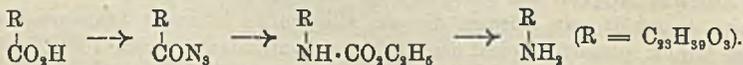
Theodor Curtius, *Umwandlung von Cholalsäure, C₃₃H₅₉O₃·CO₂H, in Cholamin, C₃₃H₅₉O₃·NH₂. Cholalazid, C₃₃H₅₉O₃·CON₃, gibt mit A. Cholalsäureurethan; bei dessen Hydrolyse mußte die CO₂-Gruppe der Cholalsäure durch NH₂ unter B. von Cholamin ersetzt werden:*



es konnte nach CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] 70. 70; C. 1904. II. 1032) auch der Aldehyd einer um 1 C-Atom ärmeren S. wie Cholalsäure entstehen; letzterer Fall mußte eintreten, wenn im Gesamtmolekül der Cholalsäure die CO₂H-Gruppe mit der nachweislich vorhandenen sekundären Carbinolgruppe CH(OH) unmittelbar verbunden ist:



befindet sich die CO₂H-Gruppe der Cholsäure dagegen irgendwie im Hauptkern ohne benachbarte sekundäre Carbinolgruppe, so kann aus derselben bei der Azidrk. nur ein Amin entstehen, welches als Cholsäure aufzufassen ist, in welcher die CO₂H-Gruppe durch NH₂ vertreten ist:



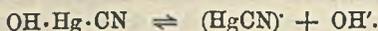
Der Vers. hat gelehrt, dafs kein Aldehyd, sondern nur Cholamin sich bildet. — *Cholalsäureurethan, C₃₆H₄₅O₅N*; aus 33 g trockenem Cholalsäureazid und 400 ccm über Kalk dest. A. beim Erwärmen auf dem Wasserbad bis 1/2 Stunde nach dem Ende der N-Entw. — Schwach doppeltbrechende Prismen (aus Essigester), sintern bei 125°, F. 150° unter Zers.; ll. in k. A., in wss. Essigester; zwl. in Chlf., unl. in Ä., Lg. u. Bzl. — *Cholamin, C₃₃H₄₁O₃N*; man erhitzt 30 g Cholalsäureurethan mit 150 g CaO in 10 Portionen im Vakuum in einer Retorte; hellgelbe, doppeltbrechende Nadeln (aus Essigester), wl. in W. mit alkal. Rk. und bitterem Geschmack; ll. in k. Ä., A., Bzl. und Essigester, unl. in Lg., zwl. in verd. HCl. — C₂₈H₄₁O₃N·HCl; dargestellt in Ä. mit HCl-Gas; schwach gelb, amorph; wird bei 80° braun, F. 120°, zers. sich bei 140° unter Gasentw., ll. in A. oder Essigester, l. in Bzl. u. W., unl. in Ä.; die wss. Lsg. schmeckt sehr bitter. — C₁₆H₃₃O₃N₂·H₂PtCl₆; hellgelber Nd.; wird gegen 180° braun, F. 193° zu einer dunkelbraunen Fl., wl. in A., unl. in Ä., Lg., Bzl. oder W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1389—91. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. Frerichs und O. Rentschler, *Über die Einwirkung von xanthogensauren Salzen auf Derivate der Monochloressigsäure*. Die folgenden Verbb. wurden durch Einw. von methyl-, äthyl-, propyl- und benzylxanthogensaurem K, bezw. Na auf Chloracetylharnstoffe und Chloracetylarylamine erhalten; sie sind gegen konz. SS.

sehr beständig, werden dagegen von Alkalien tiefgehend zers. — *Methylxanthogenacetylharnstoff*, $C_6H_8O_3N_2S_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot S \cdot CS \cdot OCH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 170—171°, l. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacetylharnstoff*, $C_8H_{10}O_3N_2S_2$, Nadeln, F. 177—178°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Propylxanthogenacetylharnstoff*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 168—169°, l. in Eg., swl. in A., fast unl. in W. und Ä. — *Benzylxanthogenacetylharnstoff*, $C_{11}H_{14}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln aus A., F. 165°, swl. in A., fast unl. in Ä., Chlf. und Eg. — *Benzylxanthogensaures Natrium*, $C_8H_7OS_2Na$, durch Anreiben des aus 23 g Na und 106 g Benzylalkohol erhaltenen Natriumbenzylalkoholats mit 200 ccm Ä. und Eintragen von 85 g CS_2 in die gut gekühlte Fl., wenig ausgebildete, gelbe Blättchen, ll. in W. und Eg., schwerer in A., unl. in Ä. und Chlf. — *Methylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_8H_{10}O_3N_2S_2$, farblose Blättchen aus A., F. 176°, swl. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$, glänzende Blättchen, F. 185°, gleich in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Propylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_8H_{14}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 175—176°, swl. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Benzylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_{11}H_{14}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 189—190°, swl. in A., fast unl. in W., Chlf., Ä. und Eg.

Methylxanthogenacetyläthylurethan, $C_7H_{11}O_4NS_2 = C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot S \cdot CS \cdot OCH_3$, glänzende Blättchen aus A., F. 92—93°, l. in Ä., h. A., Eg. und Chlf., nahezu unl. in W. — *Äthylxanthogenacetyläthylurethan*, $C_8H_{13}O_4NS_2$, glänzende Nadeln, F. 103—104°, ll. in Ä., Eg. und Chlf., swl. in A., unl. in W. — *Propylxanthogenacetyläthylurethan*, $C_9H_{15}O_4NS_2$, farblose Nadeln aus A., F. 93—94°, l. in h. A., Ä., Chlf. und Eg., unl. in W. — *Methylxanthogenacetanilid*, $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OCH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 190—191°, l. in Ä. und Chlf., swl. in A. und Eg., unl. in W. — *Äthylxanthogenacetanilid*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$, farblose Nadeln, F. 98—99°, l. in Ä., Essigester u. Eg., schwerer in A., unl. in W. — *Propylxanthogenacetanilid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, farblose, schuppenförmige Blättchen, F. 86—87°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Äthylxanthogenacetmethylanilid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 85—86°, l. in Ä., Chlf., Essigester und Eg., schwerer in A., nahezu unl. in W. — *Äthylxanthogenacetbenzylanilin*, $C_{18}H_{19}O_2NS_2$, derbe Kristalle aus verd. A., F. 65—66°, ll. in Ä., Chlf. und Eg., schwerer in A., unl. in W. — *Methylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 164—165°, l. in Ä., Chlf. und Eg., swl. in A., unl. in W. — *Äthylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln, F. 136°, ll. in Chlf., schwerer in A., nahezu unl. in Ä., Eg. u. W. — *Propylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{13}H_{17}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 132—133°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der Äthylverb. — *Äthylxanthogenacet-m-toluidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln, F. 82°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der p-Verb. — *Äthylxanthogenacetdiphenylamin*, $C_{17}H_{17}O_2NS_2$, Blättchen aus A., F. 111°, ll. in Chlf., schwerer in A. und Eg., unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacet-o-anisidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 53—54°, ll. in Ä., Chlf., und Eg., schwerer in A., unl. in W. (Arch. der Pharm. 244. 77—85. 13/3. u. 3/5. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Karl Holdermann, *Über Quecksilberoxycyanid*. (Vgl. S. 188. 456. 1334. 1335.) Nach Ansicht des Vf. kommt die Formel $CN \cdot HgOHg \cdot CN$ nur dem festen Salz zu, dagegen reagiert das Salz in Lsg. entgegen der Annahme von E. RUFF nicht mit Cyanionen, sondern mit OH^- -Ionen. Aus dem festen Salz entsteht durch Wasseraufnahme das Salz $OH \cdot Hg \cdot CN$, welches zu einem geringen Teil dissociiert ist:



Letztere Annahme wird durch die Best. des Mol.-Ges. des Oxycyanids in wss. Lsg. mittels der BECKMANNschen Gefrierpunktmethode bestätigt. Gefunden wurde:

Konzentration . . .	0,625	0,76	0,975	1,22	1,31
Mol.-Gew.	181	201	210	217	225

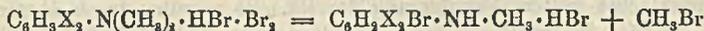
Berechnet für $\text{CN}\cdot\text{HgOHg}\cdot\text{CN}$ 468, für $\text{OH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CN}$ 243. Die Formel $\text{CN}\cdot\text{HgOHg}\cdot\text{CN}$ für das feste Salz wird auch durch folgende Rk. gestützt. Wird ein trockenes Gemisch aus berechneten Mengen von gelbem HgO und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ erhitzt, so erfolgt bei einer bestimmten Temperatur eine Verpuffung von gleicher Art, wie sie reines Oxycyanid zeigt; W. ist also bei der B. des Doppelsalzes nicht beteiligt. Die antiseptische Wrkg. wird, wie dies auch RUPP ausgesprochen hat, in erster Linie von den Eigenschaften des komplexen Ions abhängen.

Durch die Angabe von PRUSSIA (Gaz. chim. ital. 28. II. 116; C. 98. II. 962), daß beim Versetzen der wss. Lsg. der Doppelverb. von Mercuricyanid u. Mercuriacetat mit Natronlauge kristallinisches Oxycyanid ausgefällt wird, veranlaßt, hat Vf. folgende neue Methode zur *Darst. von Quecksilberoxycyanid* ausgearbeitet. Man löst 125 g reines, oxydulfreies Mercuriacetat und 105 g Mercuricyanid in ca. 1 l fast sd. W., filtriert, wenn nötig, setzt unter Umrühren so viel n. Natronlauge (ca. 800 cem) hinzu, bis Phenolphthalein gerötet wird, saugt nach eintägigem Stehen ab, wäscht mit k. W. nach und trocknet an der Luft. Das so gewonnene Oxycyanid ist ein ganz reines, lockeres, allerdings meist etwas gefärbtes Produkt. (Arch. der Pharm. 244. 133–36. 3/5.)

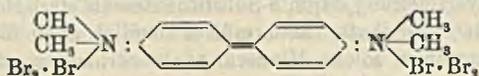
DÜSTERBEHN.

K. Fries, *Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine: Substitutionsprodukte und Perbromide*. (Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2338; C. 1904. II. 431.) Bei der Einw. von Brom auf aromatische Amine bei gewöhnlicher Temperatur entstehen je nach den Bedingungen Substitutionsprodd. oder Additionsprodd. Im Gegensatz zu einer viel verbreiteten Ansicht zeigte es sich, daß die Anwesenheit von Säure bei der Einführung von Halogen in den Kern nicht notwendig ist; sie erschwert dagegen die Substitution oder verhindert sie vollständig. Die Bromadditionsprodd. entstehen bei Ggw. von Halogenwasserstoff stets vor den Substitutionsprodd., lassen sich aber meist ohne Schwierigkeit in diese umwandeln. Es sind Perbromide der folgenden sechs Typen: 1. $(\text{X})_2\cdot\text{Br}$, 2. $\text{X}\cdot\text{Br}$, 3. $(\text{X})_2\cdot\text{Br}_2$, 4. $\text{X}\cdot\text{Br}_2$, 5. $\text{X}\cdot\text{Br}_3$, 6. $\text{X}\cdot\text{Br}_6$, wobei X das Bromhydrat einer Base bedeutet. Von den Chlorhydraten der Amine sind nur Perbromide der Typen 2. u. 4. beobachtet worden. Die Jodhydrate geben am leichtesten Perbromide, die Chlorhydrate am schwierigsten. Die Salze quaternärer Basen zeigen die größte Tendenz zur B. von Perbromiden, diese Neigung schwächt sich stufenweise bis zu den primären Aminen ab; indessen üben Zahl und Art der Kernsubstituenten hier einen großen Einfluss aus. Sind in dem Kerne des Amins die leicht substituierbaren H-Atome bereits ersetzt, also weitere Substitution erschwert, so erhält man gut kristallisierende und einige Zeit haltbare Perbromide. Dagegen sind die Perbromide aus den entsprechenden nicht substituierten Basen sehr unbeständig. Sie entstehen, wenn die in konz. HBr suspendierten Bromhydrate unter starker Kühlung mit Brom versetzt werden. Die meist hellgelben Kriställchen geben das addierte Br an halogenentziehende Mittel leicht ab; bei Ggw. eines Lösungsmittels gehen sie rasch in Substitutionsprodd. über. Die trockenen Perbromide verlieren schon beim Liegen an der Luft Brom, die Perbromide der höheren Typen gehen dabei in solche niederer Typen über; unter diesen sind dann viele, namentlich Derivate quaternärer Basen, beständig. Gegen W. sind die Perbromide wenig widerstandsfähig, bis auf die Derivate quaternärer Basen, die nur äußerst langsam Brom abspalten. Bei den Perbromiden solcher primärer Amine, welche keinen leicht substituierbaren Kern-

wasserstoff mehr enthalten, bewirkt das sich absplattende Brom Verharzung. Die Perbromide o-o-p-trisubstituierter sekundärer und tertiärer Amine spalten, mit W. behandelt, ein Alkyl ab unter B. primärer, bezw. sekundärer Amine. Analoges Verhalten zeigen die o,p-disubstituierten tertiären Amine, doch findet bei ihnen gleichzeitig noch Substitution statt, entsprechend der Gleichung:



(wobei X = Br, CH₃ etc.). Einen merkwürdigen Verlauf nimmt die Rk. zwischen W. und dem Dibromid des p-Bromdimethylanilinbromhydrats, C₆H₄Br · N(CH₂)₂ · HBr · Br₂. Es bildet sich hierbei neben p-Bromdimethylanilin und o,p-Dibromdimethylanilin ein *Perbromid des Diphenochinontetramethyl-diimoniumdibromids* (s. neben-



stehende Formel), welches auch direkt durch Einw. von Brom auf p-Bromdimethylanilin herstellbar ist. In allen noch nicht besprochenen

Fällen bewirkt W. die Umwandlung der Perbromide in Substitutionsprodd. In manchen Fällen wird diese Umwandlung vorteilhafter durch Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat zur Lsg. des Perbromids bewirkt, in wieder anderen durch Erwärmen der Lsg.

Die Konstitution der Perbromide ist ohne Zweifel die gleiche wie diejenige der längst bekannten Perjodide quaternärer Basen. Das labil gebundene Brom ist an das negative Radikal, das Halogen der anwesenden Halogenwasserstoffsäure, angehängt zu denken. Die Perbromide sind als Molekularverb. zwischen einfachem Halogenid und Halogen, bezw. auch als Doppelsalze einfacher Halogenide mit Perhaloiden oder auch als Doppelsalze mehrerer Perhaloide aufzufassen.

Wie bereits erwähnt, gelingt es nicht, die Perbromide quaternärer (u. gewisser tertiärer) Amine mit den sonst sich bewährenden Mitteln in Substitutionsprodd. überzuführen. Diese Tatsache steht in einem gewissen Zusammenhang mit folgenden bei der Einw. von Brom auf aromatische Amine zu beobachtenden Erscheinungen. Lässt man unter Bedingungen, bei denen die Umwandlung etwa entstehender Perbromide in Substitutionsprodd. leicht erfolgt, ein Mol. Br auf Anilin einwirken, so erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribromanilin; Methylanilin liefert unter denselben Bedingungen ein Gemisch von Mono- und Dibrommethylanilin; Dimethylanilin liefert quantitativ Monobromdimethylanilin, Trimethylphenylammoniumbromid endlich wird nicht substituiert. Bei der Einw. von zwei Mol. Br liefert Anilin wiederum ein Gemisch der drei Bromierungsstufen, Methylanilin liefert ausschließlich Dibrommethylanilin, Dimethylanilin gibt die Dibromverb., aber in keineswegs mehr glatter Rk. Mit drei Mol. Brom endlich gehen das primäre und das sekundäre Amin in trisubstituierte Basen über, Dimethylanilin aber liefert nicht Tribromdimethylanilin, sondern Tribrommonomethylanilin. Geht man von Basen aus, in denen ein zum N o- oder p-ständiges H-Atom bereits substituiert ist, so bleiben die aus obigen Beispielen zu erkennenden Gesetzmäßigkeiten bestehen, nur verschieben sie sich in der Weise, dass hier durch ein Mol. Br dieselbe Substitutionsstufe erreicht wird, wie dort durch zwei Mol., durch zwei Mol. dieselbe wie dort durch drei. Beispiel: Molekulare Mengen Brom und o-Toluidin reagieren unter B. von Mono- und Dibrom-o-toluidin, Methyl- u. Dimethyl-o-toluidin geben hierbei nur Monosubstitutionsprodd., und zwar verläuft die Rk. bei der tertiären Base auffallend langsam; zwei Mol. Br führen die primäre und die sekundäre Base in dibromierte Verb. über, während aus der tertiären Base wieder unter Alkylabspaltung Dibrommonomethyltoluidin entsteht. Der Eintritt eines Alkyls in die Aminogruppe eines aromatischen Amins bewirkt also einen gewissen Schutz eines o-ständigen H-Atoms vor der Substitution durch Brom, bei

Eintritt von zwei Alkylen erstreckt sich dieser Schutz auf beide o-ständige H-Atome. — Im Anschluß an diese Beobachtungen untersuchte Vf. nun auch, wie bei dem umgekehrten Vorgang, der Einführung von Alkyl in die Aminogruppe aromatischer Amine die Ggw. o-ständiger Br-Atome die Rk. beeinflusst. Halogenierte Amine werden an sich schon schwieriger alkyliert, als nichtsubstituierte Amine, o-ständiges Brom bewirkt eine weitere Verzögerung der Rk. So werden durch überschüssiges $\text{CH}_3\text{J} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ innerhalb 30 Stdn. alkyliert: von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3^{3,4}(\text{NH}_2)^1$ 30%, von $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^1\text{Br}_3^{3,5}(\text{NH}_2)^4$ 15%, von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3^{3,4,6}(\text{NH}_2)^1$ fast nichts. Ähnliches beobachtet man bei der Anlagerung von CH_3J an tertiäre Basen: p-Bromdimethylanilin liefert unter denselben Bedingungen die 30-fache Menge quaternäres Jodid wie o-Bromdimethylanilin; di-o-substituierte Basen können nicht mehr in quaternäre Basen übergeführt werden. Ob die Reaktionsverzögerung durch o-Substituenten als sterische Hinderung zu deuten ist, hält Vf. für zweifelhaft. Man müßte nämlich auch für den Eintritt von Acyl in die Aminogruppe solche Hinderung als vorhanden annehmen; aber gerade das Umgekehrte ist hier der Fall.

Eine Erschwerung der Kernsubstitution durch Brom wird auch durch die Anwesenheit starker Säuren (H_2SO_4 , HCl , HBr) bewirkt; durch Zusatz genügender Mengen Säure kann man die Substitution schliesslich ganz verhindern. Vf. erklärt dies durch die Annahme, daß dem Substitutionsvorgang stets die B. von N-Additionsprodd. vorhergeht. Durch die Verbindung mit starken SS. bei Ausschluss von W. und, soweit tertiäre Basen in Betracht kommen, durch die Addition von CH_3J werden aber alle noch freien Affinitäten des N in Anspruch genommen, und eine Halogenaddition ist nicht mehr möglich.

Experimentelles. Das *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$ (?), entsteht, wenn man 13,6 g Anilin in 20 ccm Eg. löst, mit 90 ccm gekühlter, konz. HBr vermischt und unter starker Kühlung eine Mischung von 32 g Br und 32 ccm konz. HBr hinzufügt. Gelbrote Kristalle; beim Eintragen in Disulfidlg. wird Anilin regeneriert; mit W., Eg., sowie auch beim Liegen an der Luft entfärbt sich das Perbromid unter B. gebromter Aniline. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3^{3,4,6}(\text{NH}_2)^1\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. aus Tribromanilin in Eg.- HBr mit Brom. Graurote Prismen, schm. bei 105° unter Br-Verlust, wird dann wieder fest und schm. bei 205° von neuem. Gibt an der Luft, sowie in Berührung mit Lösungsmitteln das addierte Brom ab. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)^1\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3^{3,5}(\text{NH}_2)^2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. aus Dibrom-o-toluidinbromhydrat und überschüssigem Br in Eg. Dunkelrote Prismen, verliert bei ca. 120° Br und schm. bei 240° . An der Luft verliert es das angelagerte Br. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)^1\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3^{3,5}(\text{NH}_2)^4\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. aus Dibrom-p-toluidinbromhydrat oder aus Monobrom-p-toluidin und überschüssigem Br. Braunrote Tafeln, verliert von ca. 110° ab Br, schm. gegen 225° . Gibt an der Luft, sowie beim Erwärmen mit Lösungsmitteln das Br ab. — *Diacetyl-5-brom-1,3,4-xylylidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$, vierseitige Säulen (aus $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$), F. 59° . — *6-Brom-1,3,4-xylylidin*, $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^6(\text{NH}_2)^4$, entsteht als Hauptprodukt, wenn die Bromierung des Xylylidins in konz. H_2SO_4 erfolgt. — *Diacetyl-6-brom-1,3,4-xylylidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$, schiefwinkelige Tafeln (aus $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$), F. 70° . — *5,6-Dibrom-1,3,4-xylylidin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NBr}_2$, Nadeln (aus PAe.), F. 40° , sll. Das *Monoacetylderivat* dieser Base $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONBr}_2$ kristallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 192° , das *Diacetylderivat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_2$, aus A. in Prismen, F. 183° . — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^4\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$ (?). B. aus a-m-Xylylidin und Br in konz. HBr . Gelbe, verfilzte Nadeln, verliert an der Luft, sowie in Berührung mit Disulfid und Aceton Br unter Rückbildung von Xylylidin, mit W. entsteht Bromxylylidin. Die Verb. ist identisch mit der von E. FISCHER und WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1971; C. 1900. II. 323) als Stickstoffbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NHBr}\cdot\text{HBr}$, beschriebenen Verb.; ihr Verhalten spricht aber für die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^5(\text{NH}_2)^4\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. aus a-m-Xylylidin u. 2 Mol. Br oder aus Brom-

xylydinbromhydrat und 1 Mol. Brom in Eg. Tafeln, F. 134°; verliert an der Luft das addierte Brom. — Wird *Acetanilid* in Eg. mit 1 Mol. Br behandelt, so entsteht das *Perbromid*, $(\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$, gelbe, schiefwinklige Tafeln, F. 135°; ist bei der Bromierung W. zugegen, so entsteht p-Bromacetanilid. Die Einführung eines zweiten Br-Atoms in den Kern gelingt, wenn man in sehr verd. Essigsäure und bei Ggw. von Na-Acetat bromiert. Tribromacetanilid kann auf diesem Wege nur mit 15% Ausbeute erhalten werden. — Bei der Bromierung von *Acetylxyldin*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})^4$, entsteht außer dem 6-Bromderivat auch das 5-Bromderivat und das 2-Bromderivat.

2,4-Dibrommethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. B. aus 1 Mol. Methylanilin und 2 Mol. Br in Eg. bei vorsichtigem Zusatz von W., Blättchen (aus A.), F. 48°, ll. — *2,4,6-Tribrommethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. B. aus 1 Mol. Methylanilin und 3 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von wenig W. Nadeln (aus $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$). F. 39°, Kp. 310°; all. in Bzl., Bzn., Ä., Aceton, zwl. in k. A. Chlorhydrat und Bromhydrat, swl. in Eg. und Halogenwasserstoffsäuren. Pt-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}_3\text{Cl}_6\text{Pt}$, sechseckige, orange-farbene Tafeln, zers. sich bei 232°. — *Acetylderivat*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{ONBr}_3$, Tafeln (aus $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$), F. 101°. — *Perbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr})_2 \cdot \text{Br}_2$. B. Zu einem Gemisch von 15 cem Eg. und 5 cem konz. HBr gibt man unter Kühlung 2,65 g Dibrommethylanilin und dann 1,6 g Br. Entsteht auch bei Zusatz konz. HBr zur Eg.-Lsg. von 1 Mol. Monobrommethylanilin und 2 Mol. Br. Triklone (?), gelbrote Säulen, F. 125°, ll. in Chlf., wl. in Ä., verliert das addierte Br im Laufe einiger Stunden; bei der Einw. von Wasser entsteht Tribrommethylanilin. — *Perbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{Br}_2$. Prismen; wird bei 100° farblos, F. 190°. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. B. Man verteilt 3,44 g Tribrommethylanilinbromhydrat in 15 cem Eg., gibt 4 g Br hinzu und erwärmt gelinde bis zur Lsg. Braunrote Nadeln, F. ca. 160°, wl. in k. Eg., k. Chlf. Verliert rasch das addierte Br. Bei Zusatz von W. zur Eg.-Lsg. entsteht Tribromanilin. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Br}_2$. Gelbrote, schiefwinklige Tafeln, F. 150°; geht an der Luft in salzsaures Tribrommethylanilin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NBr}_3\text{Cl}$ (Prismen, Zers.-Punkt ca. 190°), über; bei der Einw. von W. entsteht Tribromanilin. — *5-Brommethyl-o-toluidin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. B. aus 1 Mol. Methyltoluidin und 1 Mol. Br in Eg. Kp₂₅. 165°. — *3,5-Dibrommethyl-o-toluidin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. B. Man l. 12,1 g Methyltoluidin in 60 cem Eg., fügt 32 g Br hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Öl, Kp₂₅. 187°. Bromhydrat färbt sich bei 180° dunkel, F. 220°, swl. in Eg. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. B. aus 1 Mol. Methyltoluidin und 3 Mol. Br in Eg. Rote Prismen, zers. sich bei 105°, ll. in h. Eg., h. Chlf.; bei längerem Erwärmen mit Eg. oder Chlf. entsteht Dibrom-o-toluidin. Verliert in trockenem Zustande das addierte Br. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. B. aus 5-Brommethyltoluidin und 2 Mol. Br oder aus 3,5-Dibrommethyltoluidinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. Prismen, F. 142°, ll. in h. Eg., h. Chlf. Verliert an der Luft das addierte Br; W. erzeugt 3,5-Dibrom-o-toluidin. — *p-Bromäthylanilin*, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. aus Äthylanilin und 1 Mol. Br in Eg., F. 12°. — *2,4-Dibromäthylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. aus 1 Mol. Äthylanilin u. 2 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von etwas W. Schiefwinklige Tafeln (aus Eg.), F. 51°, ll. in Bzl., Bzn., Ä., Aceton. — *2,4,6-Tribromäthylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Man löst 12,1 g Äthylanilin in 50 cem Eg., fügt 45 g Br hinzu und versetzt mit wenig W. Nadeln (aus Eg.), F. 45°, all. in Bzl., Ä., Aceton, ll. in h. A. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. B. Man löst 2,8 g Dibromäthylanilin in 10 cem Eg. und 3 cem konz. HBr u. fügt 1,6 g Br hinzu. Gelbrote, schiefwinklige Tafeln, F. 85°. Verliert bei längerem Stehen an der Luft das addierte Br. Beim Erwärmen mit Eg. entsteht Tribromäthylanilin. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. B. aus 1 Mol. Tribromäthylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder

aus 1 Mol. Dibromäthylanilin u. 2 Mol. Br. Gelbbraune Prismen (aus Eg.), F. 125°. Verliert das addierte Br leicht; beim Erwärmen mit Eg. und wenig W. entsteht Tribromanilin.

3-Bromäthyl-p-toluidin, $(\text{CH}_3)_1\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^3(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)^4$. B. aus 13,5 g Äthyltoluidin in 30 ccm Eg. und 16 g Br. Öl. Kp_{25} . 143°. Bromhydrat, Prismen (aus Chlf. + Aceton), zers. sich gegen 160°. — *3,5-Dibromäthyl-p-toluidin*, $(\text{CH}_3)_1\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2^{3,5}(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)^4$. B. aus 1 Mol. Äthyltoluidin und 2 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von etwas W. Öl. Kp_{20} . 169°. Bromhydrat, Nadeln (aus Eg.), F. 185°. — *Perbromid*, $(\text{CH}_3)_1\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2^{3,5}(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)^4\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. Man löst 2,92 g Dibromäthyltoluidin in 7 ccm Eg. und 3 ccm konz. HBr und gibt unter Kühlung 1,6 g Br hinzu. Goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 110°; beim Erwärmen mit Eg. und etwas W. entsteht Dibrom-p-toluidin.

p-Bromdimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, entsteht glatt aus 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Br in Eg. bei Ggw. von etwas W. Bromhydrat, Prismen (aus A. + Ä.), F. 105°, Zers.-Punkt 185°. Jodhydrat, Kristalle, F. 145°. — *o,p-Dibromdimethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. B. Man löst 24,2 g Dimethylanilin in 120 ccm Eg., fügt unter Kühlung 64 g Br hinzu, bringt das entstehende Perbromid durch Erwärmen in Lsg. und fügt wasserfreies Na-Acetat hinzu, bis die Farbe hellgrau geworden. Dibromdimethylanilin wird auch leicht aus 2,4-Dibromanilin oder 2,4-Dibrommethyl-anilin durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Soda erhalten. Öl. Kp_{740} . 275°; flüchtig mit Wasserdampf. SnCl_2 -Doppelsalz, schiefwinklige Tafeln, zers. sich bei 240°. Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{NBr}_2\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, goldgelbe Nadeln, F. 237°. Bromhydrat, vierseitige Säulen (aus Chlf.). — *o,o,p-Tribromdimethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. B. Man erhitzt 10 g Tribrommonomethylanilin mit 10 ccm Dimethylsulfat und 2 g MgO 20 Stdn. im Rohr auf 100°. Öl. Kp_{750} . 301°. Gibt mit Br bei Ggw. von etwas W. Tribrommonomethylanilin. Reagiert weder mit CH_3J noch mit Dimethylsulfat. Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_2\text{NBr}_3)_2\cdot\text{PtCl}_6$, Säulen, sintert gegen 180°, F. 190°. — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. Man löst 6 g Dimethylanilin in 10 ccm Chlf., sättigt mit HBr, gibt unter Kühlung 8 g Br hinzu u. vermischt dann mit Lg. Rotbraune Kristalle. Geht leicht (an der Luft, mit W., Eg., Chlf.) in p-Bromdimethylanilin über. Mit Aceton entsteht Dimethylanilin. — *Perbromid*, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBr}]_2\cdot\text{Br}_2$. Darst. Man löst 12 g Dimethylanilin in 30 ccm Eg. u. versetzt unter Kühlung mit 24 g Br. Dunkelrote Kristalle, sintert bei 95°, schm. bei 107°. Liefert mit Aceton oder Disulfid p-Bromdimethylanilin. Mit Na-Acetat in Eg. entsteht Monobrom- und Dibromdimethylanilin, mit W. neben letztgenannten Verb. noch das Perbromid des Diphenochinontetramethyldiimoniumdibromids (s. u.). — *Perbromid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. B. aus 1 Mol. p-Bromdimethylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder aus 1 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Br. Dunkelrote, schiefwinklige Tafeln (aus Eg.), sintert bei 75°, F. 85°. Geht bei langem Liegen an der Luft in das vorstehend beschriebene Perbromid über. Mit Disulfid entsteht p-Bromdimethylanilin, mit Eg. + Na-Acetat Monobrom- und Dibromdimethylanilin, mit W. Dibromdimethylanilin und das *Perbromid des Diphenochinontetramethyldiimoniumdibromids*, $\text{Br}_2\cdot\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}\cdot\text{Br}_2$. Dieses Perbromid entsteht auch aus Tetramethylbenzidin und 3 Mol. Br in Chlf., sowie bei der Bromierung von p-Bromdimethylanilin in Chlf. oder Eg. Es ist ein braunrotes Pulver, F. ca. 158°, swl. in k. Eg., Bzl., Chlf.; mit Aceton oder Disulfid entsteht daraus Tetramethylbenzidin; Alkalien färben das Perbromid blaugrün. Gibt man zu einer Lsg. von 12 g *Tetramethylbenzidin* in 120 ccm Chlf. 8 g Br, gel. in 20 ccm Chlf., so scheidet sich eine dunkelgrüne, amorphe *Verb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{Br}_2$, ab. Sie sintert bei 70°, schm. bei 90°, gibt an Aceton kein Br ab, liefert aber mit SnCl_4 oder Disulfid Tetramethylbenzidin zurück; mit konz. H_2SO_4 oder HCl entstehen rote kristallinische Prodd., mit Brom entsteht das vorstehend beschriebene Perbromid $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{Br}_2\cdot\text{Br}_2$.

— *Perbromid*, $[C_6H_3Br_2^{3,4} \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]_4 \cdot Br_2$. B. aus 7,2 g Dibromdimethylanilinbromhydrat in 15 ccm Eg. u. 0,8 g Br. Schiefwinklige Tafeln mit grünschwarzem Schimmer, F. 135°. — *Perbromid*, $C_6H_3Br_2^{3,4} \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder Chlf. Prismen, F. 102°, zwl. in Eg., unl in Bzl., Ä. Geht an der Luft in das vorstehend beschriebene Perbromid über. Liefert mit W. oder Na-Acetat Dibromdimethylanilin und Tribrommonomethylanilin. — *Perbromid*, $C_6H_3Br_3^{3,4,6} \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus äquivalenten Mengen Tribromdimethylanilin, HBr und Brom in Eg. Hellgelbrote Nadeln. F. 124°; wl. in k. Chlf., Eg. Liefert mit W. Tribrommonomethylanilin.

5-Bromdimethyl-o-toluidin, $(CH_3)_1C_6H_3Br^5 \cdot N^2(CH_3)_2$. B. durch Bromierung von Dimethyl-o-toluidin oder durch Alkylierung von 5-Brom-o-toluidin mit Dimethylsulfat und Soda. Kp. 246°. Addiert CH_3J nur sehr langsam. Pt-Salz. Goldgelbe Säulen, zersetzt sich bei 240°. — 3,5-Dibromdimethyl-o-toluidin, $(CH_3)_1C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot N^2(CH_3)_2$. B. aus Dibrom-o-toluidin durch Alkylierung mit Dimethylsulfat. Öl. Kp₇₆₁. 277°. Reagiert weder mit CH_3J noch mit Dimethylsulfat. Versetzt man die Base in Eisessiglösung mit Br, so entsteht *Dibrommonomethyltoluidin*, $(CH_3)_1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (NH \cdot CH_3)^2$. Letztere Base entsteht auch, wenn man 13,4 g Dimethyl-o-toluidin in 40 ccm Eisessig löst, mit 32 g Br versetzt, das entstehende Perbromid durch Anwärmen in Lsg. bringt und dann Na-Acetat hinzufügt. Öl. Kp₆₀. 185—187°; Bromhydrat, Tafeln, Zers.-Punkt 220°. — *Perbromid*, $(CH_3)_1C_6H_4 \cdot N^2(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. Man versetzt die Lsg. von 3,4 g Dimethyl-o-toluidin in 15 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr unter Kühlung mit 4 g Br. Nadeln oder schiefwinklige Tafeln, F. 68°, sl. in Chlf., wl. in Ä. Verwandelt sich leicht mit W., Eg., Chlf. in 5-Bromdimethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $[(CH_3)_1C_6H_3Br^5 \cdot N^2(CH_3)_2 \cdot HBr]_2 \cdot Br_2$. B. Aus 1 Mol. Dimethyl-o-toluidin und 1½ Mol. Br in Eg. Dunkelrote Nadeln. Bei der Einw. von W. entsteht Bromdimethyl-o-toluidin u. Dibrommonomethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $(CH_3)_1C_6H_3Br^5 \cdot N^2(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Dimethyl-o-toluidin und 2 Mol. Br in Eg. oder aus 1 Mol. Bromdimethyltoluidinbromhydrat u. 1 Mol. Br. Tafeln oder Prismen. F. 85°, Zers.-Punkt 140°. An der Luft beständig. Mit Br entziehenden Mitteln entsteht 5-Bromdimethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $(CH_3)_1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot N^2(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus Dibromdimethyl-o-toluidin in Eg.-HBr mit 1 Mol. Br. Gelbrote Kristalle, F. 112°. Reagiert mit W. unter B. von Dibrommonomethyltoluidin. — 3-Bromdimethyl-p-toluidin, $(CH_3)_1C_6H_4Br^3 \cdot N^2(CH_3)_2$. B. aus Dimethyltoluidin und Br in Eg. oder Chlf. Kp₇₆₀. 239°. Wird die monobromierte Base von neuem mit Br behandelt, so entsteht 3,5-Dibrommonomethyl-p-toluidin $(CH_3)_1C_6H_3Br_2^{3,5} \cdot (NH \cdot CH_3)^2$, Öl, Kp₁₆. 154°. — 3,5-Dibromdimethyl-p-toluidin, $(CH_3)_1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot N^2(CH_3)_2$, entsteht nahezu glatt durch Alkylierung von 3,5-Dibromtoluidin mit Dimethylsulfat und Soda. Öl, Kp₇₆₀. 270°. — *Perbromid*, $(CH_3)_1C_6H_3Br_2^{3,5} \cdot N^2(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Dibromdimethyl-p-toluidinbromhydrat u. 1 Mol. Br in Eg. Prismen, F. 130°. Bei der Einw. von W. entsteht 3,5-Dibrommonomethyl-p-toluidin. — o-p-Dibromdiäthylanilin, $C_6H_3Br_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Entsteht neben anderen Prodd. bei der Einw. von Na-Acetat auf das aus 1 Mol. Diäthylanilin und 2 Mol. Br in Eg. entstehende Perbromid. Öl, Kp₇₆₁. 285°. Liefert bei erneuter Behandlung mit Br Tribrommonoäthylanilin u. Tribromanilin. Pt-Salz, $(C_{10}H_4Br_2N)_2 \cdot PtCl_6$, gelbrote Prismen, F. 207°. $SnCl_2$ -Doppelsalz, Kristalle, F. 235°. — *Perbromid*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ (?). B. aus 1 Mol. Diäthylanilin in Eg.-HBr mit 1 Mol. Br. Rotes Öl, liefert mit Disulfid Diäthylanilin, mit W. p-Bromdiäthylanilin. — *Perbromid*, $[C_6H_4Br^4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr]_2 \cdot Br_2$. B. aus p-Bromdiäthylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder Chlf., ferner aus 1 Mol. Diäthylanilin und 3 Mol. Br in Eg. Prismen (aus Eg.), F. 75°. Mit Disulfid entsteht p-Bromdiäthylanilin, mit W. entsteht o-p-Dibromdiäthylanilin und ein chinoides Derivat des Tetraäthylbenzidins. — *Perbromid*, $[C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr]_4 \cdot Br_2$. B. aus 14,9 g Diäthylanilin, gelöst in

30 ccm Eg., u. 32 g Br. Rote Säulen, F. 81°, ll. in Chlf. und Eg. beim Erwärmen. Verhält sich gegen W. und Disulfit wie die vorstehend beschriebenen Perbromide. — *p-p'*-Dibrommethyldiphenylamin, C₁₃H₁₁NBr₂. B. aus Methyldiphenylamin und 2 Mol. Br in Eg. Nadeln, F. 120°, ll. in Bzl., Aceton, Ä., h. A., h. Eg. — *o,o',p,p'*-Tetrabrommethyldiphenylamin, C₁₃H₉NBr₄. B. Man löst 18,3 g Methyldiphenylamin in 100 ccm Eg., fügt 64 g Br hinzu und erwärmt bis zur Lsg. des entstandenen Perbromids. Prismen, F. 142°, zwl. in A., Eg., sl. in Bzl. Bei weiterer Behandlung mit Br entsteht Tetrabromdiphenylamin. — *Perbromid*, (C₆H₄Br)₂N·CH₂·HBr·Br₂(?). B. aus 3,41 g Dibrommethyldiphenylamin, gel. in 10 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr, und 1,6 g Br. Rote Kristalle. Liefert mit Disulfit Dibrommethyldiphenylamin, mit warmem Eg. Di- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin.

Perbromid, C₆H₅·N(CH₂)₃Br·Br₄. B. aus 1 Teil Trimethylphenylammoniumbromid und 3 Thn. Br in Eg. Bläulichrote Prismen; F. 40°; verliert leicht 1 Mol. Br u. es hinterbleibt das bereits bekannte Dibromid. — *Trimethyl-p-tolylammoniumbromid*, (CH₃)₃C₆H₄·N(CH₂)₃Br, Prismen, F. 219°, liefert mit 1 Mol. Br das *Perbromid*, CH₃·C₆H₄·N(CH₂)₃Br·Br₂, gelbe, vierseitige, schiefwinklige Tafeln, F. 113°, ll. in h. Eg.; aus letzterem entsteht bei erneuter Einw. von Br das *Perbromid*, CH₃·C₆H₄·N(CH₂)₃Br·Br₄, dunkelrote Kristalle, F. 45°, welches sich leicht in das Dibromid zurückverwandelt. (LIEBIGS Ann. 346. 128—219. 9/4. [5/1.] Marburg. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Samuel Smiles und Robert Le Rossignol, *Triarylsulfoniumbasen*. Im Anschluss an eine kürzlich von KEHRMANN u. DUTTENHÖFER veröffentlichte Arbeit (S. 462) teilen die Vff. mit, daß sie *Triarylsulfoniumbasen* auf drei verschiedene Arten dargestellt haben: 1. Durch Einwirkung von Thionylechlorid auf Phenole oder Phenoläther. 2. Durch Einwirkung einer Sulfinsäure auf Phenoläther bei Ggw. von konz. H₂SO₄. 3. Durch Kondensation eines aromatischen Sulfoxyds mit Phenolen oder Phenoläthers. Bei der ersten und zweiten Rk. entstehen die Sulfoxyde als Zwischenprodd. Wahrscheinlich bildet das Sulfoxyd zuerst ein Salz Ar₃S(SO₄H)OH, und dieses reagiert mit dem Phenol unter B. des Sulfoniumsalzes:



Die Rk. scheint umkehrbar zu sein, und zur Darst. des Sulfoxyds oder Sulfoniumsalzes muß ein kleiner Überschuf von Phenol zugegen sein. Bisher sind die Hydroxy- u. Äthoxyderivate untersucht worden, doch soll die Unters. noch weiter ausgedehnt werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 24. 29/1.)

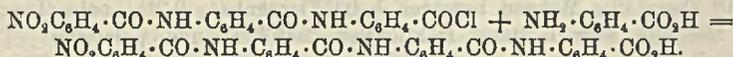
POSNER.

Franz Knoop und Hans Hoessli, *Zur Synthese von α-Aminosäuren*. Die Konstitution der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure, C₆H₅·CH₂·CH₂·CO·CO₂H, von FITTIG und PETKOW (LIEBIGS Ann. 299. 28) stand bisher nicht einwandfrei fest; sie hat aber in der Tat die von FITTIG angenommene Struktur, denn sie gibt, nach HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 169; C. 1904. II. 194) mit H₂O₂ oxydiert, β-Phenylpropionsäure. Die Vff. stellten das in der Konstitution so bewiesene Oxim der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure her, reduzierten es nach KNOOP (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 150; C. 1905. I. 275) und gelangten zu γ-Phenyl-α-amino-buttersäure, C₆H₅·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H, welche auf diesem Wege am einfachsten und ergiebigsten dargestellt werden kann. Die so benannte S. von E. FISCHER u. SCHMITZ (S. 915) hat andere Eigenschaften, es dürfte ihr auch eine andere Struktur zukommen. — Die gleiche Reaktionsfolge, auf käufliche Phenylbrenztraubensäure angewandt, führt zu Phenylalanin, u. es wird sich die Synthese

von α -Aminosäuren durch Reduktion der entsprechenden Oxime überall dort empfehlen, wo die zugehörigen α -Ketonsäuren leicht zugänglich sind.

Experimenteller Teil. γ -Phenyl- α -ketozimbuttersäure, Oxim der γ -Phenyl- α -ketobuttersäure, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)CO_2H$; man kocht 10 g γ -Phenyl- α -oxycrotonsäure mit 100 cem 5%ig. NaOH 2 Stunden unter Rückfluss, leitet in die alkal. Lsg. CO_2 ein, setzt die berechnete Menge $NH_2OH \cdot HCl$, in Soda gel., zu und läßt 10—12 Stunden stehen; farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 165°, wl. in W., ll. in A., Ä. u. Chlf., unl. in Lg. — γ -Phenyl- α -aminobuttersäure, $C_{10}H_{13}O_2N$; aus dem eben genannten Oxim und Natriumamalgam oder besser durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Ä.; farb- und geschmacklose Blättchen oder Nadeln (aus W.), F. 293—295° unter Zers., l. in h. W., kaum l. in A., unl. in den anderen organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. löst CuO oder $CuCO_3$ auch in der Wärme nur unwesentlich. — Oxim der Phenylbrenztraubensäure, $C_8H_7 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)CO_2H$; farblose Nadeln (aus Ä. + Lg.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1477 bis 1480. 21/4. [6/4.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Hans Meyer, Verkettung von Aminosäuren. Wie MOHR u. KÖHLER (S. 1488) nach DRP. 127138, so fand Vf., dafs bei Darstellung von Anthranilsäure nach DRP. 55988 unter gewissen Umständen Anthraniloanthranilsäure (*o*-Aminobenzoylanthranilsäure), $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NH_2C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, als Nebenprod. entsteht; sie bildet Nadeln (aus 96%ig. A.), hat F. 203°, wird durch Kochen mit Lauge fast quantitativ in Anthranilsäure verwandelt, sie färbt sich mit Nitrit gelb, die Gelbfärbung verschwindet jedoch bei längerem Stehen. — Der Vf. untersucht ihr Verhalten weiter, besonders in Bezug auf Verkettungen mit aromatischen Aminosäuren unter Benutzung der Ester und Chloride der benzoylierten und nitrobenzoylierten SS, z. B. nach dem Schema:



Die so erhaltenen Körper sind voraussichtlich durch Reduktion in mehrfach verkettete Aminosäuren überführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1451—52. 21/4. [31/3.] Prag. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Bertel Ahlström und Ossian Aschan, Über die Pinenfraktionen des französischen und amerikanischen Terpentins. Bereits vor 4 Jahren hatte der eine der Vff. amerikanisches Terpentinöl (LONG, C. 92. II. 174; 93. I. 835; 99. II. 557; KREMERS, Pharmaceut. Review 15. 7) sorgfältig fraktioniert und die einzelnen Fraktionen polarisiert. Nach diesen Unterss. (Tabelle s. Original) zeigt die Hauptmenge des Öles einen beträchtlich höheren Kp. als das reine Pinen. Die Verminderung der Rechtsdrehung in den Fraktionen und ihr Übergang in eine Linksdrehung wird nicht durch l-Pinen (LONG), sondern durch mindestens ein anderes Terpen, welches neben dem d- oder i-Pinen in den um 159° sd. Anteilen enthalten ist, veranlaßt. Als solches kommt zunächst das Pseudopinen (SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1458; C. 1900. II. 93) in Betracht, ein höher sd. KW-stoff, der gewöhnlich anders als Orthopinen polarisiert u. eine höhere Ausbeute an Nopinsäure liefert, aber mit SS. dasselbe Additionsprod. (z. B. Pinenhydrochlorid) wie Orthopinen geben müßte. Neuerdings haben die Vff. die durch sorgfältiges Fraktionieren größerer Mengen amerikanischen und französischen Terpentins (Tabellen s. Original) gewonnenen Fraktionen miteinander polarimetrisch verglichen, u. das gleiche für die aus ihnen gewonnenen festen Hydrochloride ausgeführt. In beiden Sorten ist dem Pinen ein weiteres Terpen von entgegengesetztem Drehungsvermögen als jenes beigemischt. Während in dem französischen Terpentinöl die Linkspolarisation

der Fraktionen sich allmählich vermindert, und das Pinenhydrochlorid ein ziemlich konstantes spezifisches Drehungsvermögen (ca. 29°) aufweist, ändert bei dem Öl amerikanischen Ursprungs das Polarisationsvermögen schon bei der Fraktion 158° sein Zeichen, und zeigen die aus den Fraktionen gewonnenen Hydrochloride ein gleiches Verhalten. Die beiden Terpentinsorten sind also teilweise aus verschiedenen KW-stoffen zusammengesetzt. — Die äußere Ähnlichkeit der aus beiden Terpentinen erhaltenen Hydrochloride wäre mit der Annahme eines Pseudopinens vereinbar. Die starke Abnahme der Hydrochloridmengen ist aber, da Pinen und Pseudopinene dasselbe Hydrochlorid geben sollten, durch diese Annahme nicht erklärt. — Die Vf. bestätigen dann durch Oxydationsvers., welche an einigen Fraktionen des amerikanischen Öles mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. (Versuchsdauer $\frac{1}{3}$ Stde., höchste Temperatur ca. 50°) angestellt wurden, aus der Menge des erhaltenen nopinsäuren Na die Angabe SEMMLERS, daß die höheren Pinenfraktionen an Pseudopininen reicher als die niederen sind. Neben diesem Terpen kommen wahrscheinlich noch andere KW-stoffe, vielleicht Cymol, Limonen und Kampfen, in den hochsiedenden Anteilen vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1441—46. 21/4. [31/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Ossian Aschan, *Über die Terpene der finländischen Fichten- und Tannenharze*. In dem finländischen Terpentingöl hat HJELT (Chem.-Ztg. 18. 1566) Pinen und Sylvestren nachgewiesen. Diese KW-stoffe waren bisher in dem Rohmaterial für die Terpentindarst., dem Harze der Fichte (*Pinus silvestris*) und der Tanne (*Pinus abies*), nicht nachgewiesen. Der Vf. hat die von beiden Baumarten getrennt gesammelten Harze näher untersucht. Die aus den Harzen durch wiederholte Dest. mit Wasserdampf und Ausschütteln mit NaOH gewonnenen Terpentingöle wurden mit Na gekocht u. schließlich destilliert. Beide Öle gingen fast vollständig unterhalb 180° über; ihre Mengen betragen beim Fichtenharz 9,2%, beim Tannenharz 4,5%. Die Öle wurden dann fraktioniert destilliert und polarisiert (Tabellen s. Original). Die unterhalb 160° sd. Anteile des Terpentingöles aus Fichtenharz waren rechtsdrehend, die des Öles aus Tannenharz linksdrehend. Eine weitere sorgfältige Fraktionierung der zwischen 155 und 160° übergehenden Anteile ergab die Anwesenheit anderer Terpene außer Pinen. Sämtliche Fraktionen bis 161° hatten einen citronenartigen Geruch. — In der Fraktion 155—160° des Öles aus Fichtenharz wurde das *d*-Pinen als Hydrochlorid (F. 112°) und Nitrosochlorid nachgewiesen. — Das Pinen aus Tannenharz gab ein Hydrochlorid, das bei 125—126° schmolz u. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -9,14^\circ$ zeigte. Das Pinennitrosochlorid schmolz bei 113—114°, das Nitrosopininen bei 132—133°. — Aus den höher sd. Fraktionen des Fichtenharzöles wurde Silvestren als Dihydrochlorid, aus denen des Tannenharzöles Dipenten als Dihydrochlorid isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1447—51. 21/4. [31/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Peter Klason und John Köhler, *Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte (Pinus abies L.)*. Nach einem Rückblicke auf die Ergebnisse der bisherigen Unterss. weisen Vf. darauf hin, daß man zwischen Sommer- u. Winterharz zu unterscheiden habe. Das in der wärmeren Jahreszeit gebildete Harz tritt in 3 verschiedenen Arten verschiedener Färbung, gelbweifs bis rötlich, und verschiedener Plastizität auf. Das Januar bis April sehr spärlich vorkommende, kristallisierte, weisse Winterharz von mildem aromatischen Geruch ist eine Mischung von wenigstens 2 Harzsäuren der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$, F. etwa 140°, $[\alpha]_D = -150,46^\circ$. Beim Umkristallisieren aus A. werden Kristalle erhalten, F. 144—148°, $[\alpha]_D = -165,8^\circ$. Beim Erhitzen mit A. im Einschmelzrohr bei 100° sank $[\alpha]_D$ von $-145,0^\circ$ bis auf $-47,8^\circ$. — Bei der Vakuumdest. von dem in PAe. l. Teil des Sommerharzes,

das wohl dieselben SS., wenn auch in anderen Verhältnissen, wie das Winterharz, enthält, wurden isoliert: a) eine Säure, F. 198—199°, $[\alpha]_D = -60^\circ$, und b) eine leichter l. S., kleine Prismen, F. etwa 168—173°, $[\alpha]_D = +52^\circ$, als α - u. β -Kolophonsäuren bezeichnet. Die ursprünglichen im Harze vorhandenen aktiveren SS. nennen Vf. *Sapinsäuren* (lat. *sapinus*). Wahrscheinlich sind die bisher aus Fichten- und Föhrenharz wie auch aus amerikanischem Kolophonium gewonnenen SS. wie *Abiétin*-, *Silvin*-, *Pinin*- und wohl auch *Kolopholsäure* alle Mischungen von diesen Kolophon- und Sapinsäuren im Verein mit anderen SS. α - und β -Kolophonsäuren sind isomorph u. liefern, in willkürlichen Verhältnissen kristallisierend, völlig einheitliche Kristalle, die sich schwer trennen lassen. Während die α -Kolophonsäure nur die rechte hintere Pyramidebene entwickelt, findet sich bei der β -Säure die rechte wie die linke, die letzte jedoch etwas stärker, entwickelt. Die Sapinsäuren werden sehr leicht zu SS., $C_{30}H_{30}O_2$, oxydiert, die weiter O aufnehmen unter B. amorpher, in PAe. unl. u. in Terpentinöl swl. Oxydationsprodd., die, wenn der Baum verwundet wird, ihm eine Schutzdecke geben. Im Mai bis August kann man mit den Sapinsäuren wegen ihrer starken Oxydierbarkeit kaum arbeiten. Die kristallisierbaren SS. geben im Anfang dem Harz eine gewisse Steifheit und verhindern sein Abfließen vom Baume. Die gewöhnliche Annahme, daß die Harzsäuren Oxydationsprodd. von Terpenen sind, ist niemals direkt erwiesen. Wenigstens entstehen die Harzsäuren in dem erwähnten Winterharz nicht aus den bisher bekannten Terpenen. Es liegen hier anscheinend ähnliche Verhältnisse vor wie beim Übergang von der Muttersubstanz des Kautschuks, dem latex, in diesen selbst. Im Winterharz waren weder Terpentinöle noch Oxydationsprodd. vorhanden, während das Sommerharz — Terpentinegehalt beschleunigt die Oxydation der Harzsäuren — gewöhnlich wenigstens 50% oxydierte Harzsäuren enthält.

Experimenteller Teil. Aus 2150 g Rohharz wurden erhalten: a) 150 g *Rohterpentinöl* (durch Dest. mit H_2O -Dampf), D. 0,866, Kp. nach der Dest. über Na 158—168°, $[\alpha]_D = -10,61^\circ$. b) 750 g (700 g oxydierte SS. und 50 g Verunreinigungen, unl. in PAe., u. 1250 g, l. in PAe.). Dieses letztere gab bei der Dest. 400 g Rückstand und 850 g Destillat. Aus letzterem wurden schließlich erhalten 145 g kristallisierte *Kolophonsäuren* und 705 g Öle und ll. Kolophonsäuren. Je mehr PAe. man anwendet, um so größer ist die Ausbeute, und um so geringer der Rückstand bei der Dest. Das *Kolophonsäuregemisch*, aus Eg. grofse, rektanguläre Blättchen, F. 167°; $C_{30}H_{30}O_2$, in Lsg. schwach linksdrehend, ergab bei der Titration und bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbest. in Eg. auf diese Formel stimmende Werte, hatte aber schon in 14 Tagen infolge O-Aufnahme seine Zus. geändert. Beim Erhitzen tritt immer eine Verstärkung des Drehungsvermögens nach der positiven Seite auf, ein Zeichen, daß die linksdrehende Form gegen Wärme empfindlicher ist als die rechtsdrehende.

Salze des Säuregemisches. Saures NH_4 -Salz, $NH_3 \cdot 2C_{30}H_{30}O_2$. Lange, weifse Nadeln; ll. in 95%ig. A.; wl. in verd. A.; unl. in W., bezw. nur NH_3 wird dabei aufgenommen. Verlieren leicht ihren NH_3 -Gehalt, schon an der Luft. — Ca-Salz, $Ca(C_{30}H_{30}O_2)_2$, amorpher, weifser Nd.; unl. in W. und A. — Ba-Salz, $Ba(C_{30}H_{30}O_2)_2 \cdot 2H_2O$, Nadeln; unl. in W.; swl. in A. und Ä.; l. in Aldehyd; verlieren schon an der Luft oder über P_2O_5 , völlig beim Erwärmen ihr Kristallwasser.

Spaltung der α - und β -Kolophonsäure. Die SS. können durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden; in PAe., Eg., A., CH_3OH , Ä. u. Aldehyd ist die α -Säure die schwerlöslichere. Der Verlauf der Spaltung wurde durch Best. des F. und des Drehungsvermögens ermittelt. Bei den Bestst. des F. wird die benutzte H_2SO_4 erst bis wenige Grade unter dem F. erhitzt, bevor das Kapillarrohr eingesenkt wird, um Oxydationen zu vermeiden. Bei der wiederholten Kristalli-

sation des bei der Vakuumdest. erhaltenen rechtsdrehenden Harzsäuregemisches aus A. oder Methylalkohol werden schliesslich statt der durchscheinenden, weisse, federförmige Kristallskelette, F. 198—199°, $[\alpha]_D = -50,6^\circ$ ($c = 0,5926$) erhalten. Rascher ist die Spaltung mittels der NH_4 -Salze, aus denen die SS. wieder durch Lösen der Salze in A. und Zusatz von verd. HCl und W. erhalten wurden. Für die α -Kolophonsäure wurde als höchster Wert $[\alpha]_D = -59,41^\circ$ ($c = 0,951$) u. für die in den Mutterlaugen der NH_4 -Salze aufgespeicherten β -Säure $[\alpha]_D = +52,2^\circ$ ($c = 0,421$) gefunden. Die α -Säure kristallisiert in schief abgeschnittenen Prismen, die der sphenoidischen Klasse des monoklinen Kristallsystems (BÄCKSTRÖM) angehören. $a : b : c = 1,1228 : 1 : 0,9716$; $\beta = 71^\circ 24'$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{111\}$, $\{001\}$, $\{011\}$. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 337—58. 14/4. [Jan.] Stockholm. Techn. Hochschule.) ROTH-Breslau.

G. Heller, *Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure*. Vf. stellt fest, dass bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Benzol bei Ggw. von Aluminiumchlorid zu o-Benzoylbenzoesäure auf 1 Mol. Phthalsäureanhydrid genau 1 Mol. Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Rk. erforderlich ist, und gibt eine Vorschrift zur technischen Ausführung. Mit 5—6 Tln. H_2SO_4 (66° Bé.) gibt die Benzoylbenzoesäure bei 1-stdg. Erhitzen auf 150° quantitativ Anthrachinon, das zur Darst. von Sulfosäuren nicht isoliert zu werden braucht. (Z. f. angew. Ch. 19. 669—70. 13/4. [9/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.) BLOCH.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe*. XV. Mitteilung. (Vgl. Vf., LIEBIGS Ann. 340. 276; C. 1905. II. 898.) 1. *Rhizoplaca chrysoleuca* (Sm.) ZOPF (*Lecanora chrysoleuca* Ach. *Squamaria chrysoleuca* Nyl. *Placodium chrysoleucum* [Sm.] TH. FRIES). Die in dieser Flechte vorhandene *Usninsäure* bleibt beim Schütteln des Gemisches mit verd. wss. $NaHCO_3$ zurück, während *Placodiolin* (besser *Placodiolsäure*) (vgl. Vf., LIEBIGS Ann. 297. 285) im Filtrate durch HCl gefällt wird. Letztere bildet aus h. absol. A. kleine, glänzende Blättchen, aus Chlf. monokline (KAPPEN, Z. f. Kristall. 37. 158; C. 1903. II. 120) gelbgrünliche Platten, nach der Basis c tafelförmig ausgebildet und nach der Orthodiagonale langgestreckt mit schwachem Pleochroismus. $[\alpha]_D^{17}$ in Chlf.-Lsg. — 238° (vgl. H. SALKOWSKI, LIEBIGS Ann. 319. 392; C. 1902. I. 434). In Na_2CO_3 -Lsg. vermag die Placodiolsäure, $C_{17}H_{18}O_7$ — Molekulargewichtsbest. a) ebullioskopisch in Aceton 315,6 u. b) kryoskopisch in Bzl. 295,6, bzw. 306, ber. 334 —, F. 156—157°, k. MnO_4 sofort zu reduzieren. Unverändert löslich in wss. oder alkoh. KOH. — 2. *Rhizoplaca opaca* (Ach.) ZOPF. Die in dieser Flechte isolierte *Usninsäure* (LIEBIGS Ann. 340. 291; C. 1905. II. 898) zeigte $[\alpha]_D^{23} = -482,3^\circ$ nach H. SALKOWSKI. Beim Erhitzen von 0,1 g mit 5 ccm A. im Einschmelzrohr bei 155—165° erhielt Vf. die von O. WIDMAN beschriebene *Decarbousninsäure*, F. 176°. — 3. *Lecanora sulphurea* (HOFFM.) Ach. Entgegen früheren Unterss. (LIEBIGS Ann. 327. 322; C. 1903. II. 508) enthielt diese Flechte von der Porphyrkuppe des Hollmann im Sauerlande kein *Zeorin* u. *Sordidin*, dagegen einen *Körper*, F. unter 100°, neben *Usninsäure*. Danach liegen in der bisher als deutsche *Lecanora sulphurea* angesprochenen Flechte zwei verschiedene Arten vor, u. dürfte die aus dem Sauerlande wie die von PATERNO u. CROSA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 3. I. 219) beschriebene italienische wahrscheinlich identisch mit *Lecanora tumidula* Balietto sein. — 4. *Rhizocarpinsäure*. Der von O. HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 363; J. f. pr. Chem. [2] 58. 511; C. 99. I. 435) als *Rhizocarpinsäure* angesprochene Körper, F. 170°, war offenbar unreine *Rhizocarpinsäure*, F. 177—179°.

5. *Biatora Lightfootii* (Sm.) f. *commutata* (Ach.). Diese Flechte enthält

mindestens 6% *l*-Usninsäure, $[\alpha]_D^{23} = -455,9^\circ$, auf die auch allein die gelb- bis graugrünliche Färbung des Thallus zurückzuführen ist. Beim allmählichen Einengen der Mutterlauge kristallisiert noch ein farbloser Körper in ganz geringen Mengen aus.

6. *Biatora granulosa* (Ehrh.) Mass. (*Lecidea granulosa* var. *decolorans* Schaer. B. *decolorans* Fr. *Patellaria decolorans* HOFFM.). Diese Flechte enthält *Gyrophorsäure*, F. 202—203°, da beim Erhitzen derselben mit absol. A. im Einschmelzrohr bei 150° *Orsellinsäureäthylester*, F. 132°, entstand. — 7. *Blastenia Jungermanniae* (Vahl). Diese Flechte erzeugt gelb- bis bräunliche Apothecien, die mit KOH und Barytwasser violett werden. Die Färbungsursache ist anscheinend *Parietin*.

8. Über *Diploschistessäure*. Diese S. findet sich zu 2—3% neben etwas *Atranorsäure* in *Diploschistes scruposus* (L.) NORMAN (*Patellaria scruposa* HOFFMANN; *Urceolaria scruposa* Ach.). Aus Bzl. sehr feine, kurze Nadelchen, aus 50%ig. A. zu Rosetten vereinigte Blättchen, manchmal Zwillingsbildungen, $C_{16}H_{16}O_7$, F. 164—165°. Mol.-Gew. wurde in Aceton ebullioskopisch zu 268,1—273,5, ber. 308, bestimmt. Sll. in k. Aceton und A., swl. in Ä., k. Eg., fast unl. in k. Bzl. und Chlf., l. mit gelber Farbe in Alkalien. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ violett. Mit Chlorkalk entsteht zunächst Rot-, dann Violett- und schließlich Cyan- bis Indigoblaufärbung. Nach ihrem Verhalten gegen Eg. — B. von *Orsellinsäure* — gegen A. — B. von *Orsellinsäureäthylester* — gegen KOH — B. eines orcinähnlichen Körpers — und gegen $KMnO_4$ — sofortige Reduktion — ist die *Diploschistessäure* ein *Orsellinsäurederivat*, verschieden von der *Patellarsäure* (LIEBIGS Ann. 324. 74) und den bisher bekannten *Orsellinsäuren*. O. HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 70. 496; C. 1905. I. 257) hat wahrscheinlich ein unreines Präparat unter den Händen gehabt, das er als *Lecanorsäure* angesprochen. Wahrscheinlich beruht die Behauptung HESSES (J. f. pr. Chem. [2] 63. 550; C. 1901. II. 490), *Urceolaria bryophila* (Ach.) enthalte *Lecanorsäure*, ebenfalls auf einer Verwechslung mit *Diploschistessäure*. Auch das angebliche Na-Salz der *Lecanorsäure* ist wahrscheinlich das entsprechende Salz der *Diploschistessäure*. — 9. *Cladina rangiferina* (L.) Wainio. Diese Flechte enthält neben *Atranorsäure* statt der früher angenommenen (LIEBIGS Ann. 300. 322; C. 98. II. 39) *Cetrarsäure* die *Fumarprotocetrarsäure* von HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 70. 459; C. 1905. I. 257). — 10. *Cladina stricta* (Nyl.). Vf. wendet sich gegen einige Mißverständnisse von O. HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 70. 450; C. 1905. I. 257), der in dieser Flechte die Ggw. von *l*-Usninsäure, eines farblosen Körpers, aber nicht die der *Districtinsäure* (LIEBIGS Ann. 327. 335; C. 1903. II. 508) bestätigen konnte.

11. *Cladina silvatica* (L.) HOFFM. (*Cladonia rangiferina* var. *silvatica* SCHAEERER). Diese Flechte enthält, abweichend von den übrigen bisher untersuchten Cladoniaceen, *d*-Usninsäure, in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{23} = +491,4^\circ$, und einen farblosen Bitterstoff, anscheinend *Fumarprotocetrarsäure*, während Vf. früher denselben für *Cetrarin* gehalten hatte.

12. *Cladina silvatica* (L.) HOFFM. var. *spumosa* FLÖRKE (*Cladonia rangiferina* v. *spumosa* FLÖRKE Cl. *silvatica* (L.) v. *sylvestris*). Diese Flechte ist, entgegen der bisherigen Meinung, keine bloße Varietät von Cl. *silvatica* (L.) HOFFMANN, steht vielmehr chemisch durch ihren Gehalt an *l*-Usninsäure (0,7%) — $[\alpha]_D^{17} = -490,8^\circ$ in Chlf. — durch die Abwesenheit von Bitterstoff der *Cladina alpestris* nahe. Sie ist daher am besten als Cl. *alpestris* var. *spumosa* zu bezeichnen, hat aber nichts mit Cl. *rangiferina* zu tun.

13. *Haematomma leiphaemum* (Ach.). Das in dieser Flechte vorhandene *Leiphämin* (LIEBIGS Ann. 321. 47; C. 1902. I. 940) bildet rhombische (BUSZ), farblose, glänzende Kristalle, die zuweilen Zwillinge bilden. — 14. *Haema-*

tomma porphyrium (Pers.). In dieser Flechte sind nachweisbar *Atranorsäure*, etwa $\frac{1}{3}\%$, *Zeorin*, fast 1% , *Porphyriksäure*, etwa 1% , *Leiphämin*, etwa 1% , und *Hymenorhodin* in noch geringeren Mengen. Letzteres hat seinen Sitz offenbar im roten Hymenium der Apothezien und bildet aus Bzl. rhombenähnliche, rötliche Täfelchen von sehr starkem Pleochroismus, die nach ihrem Verhalten gegen KOH und konz. H₂SO₄ — Purpur- bis Violettfärbung — zu den *Anthracenderivaten* zu gehören scheinen. Die Ansicht von FRIES, daß H. porphyrium u. H. leiphaemum (Ach.) identisch sein sollen, ist unhaltbar. — 15. Haematomma coccineum (Dicks.) (H. coccineum var. ochroleucum TH. FR. Lecanora haematomma coccinea Ach.). Diese Flechte (vgl. LIEBIGS Ann. 288. 39) von der schwedischen Halbinsel Kullen enthält *l-Usninsäure*, etwa $2\frac{1}{8}\%$, *Zeorin*, etwas über $\frac{1}{3}\%$, *Atranorsäure*, $\frac{1}{3}\%$, *Porphyriksäure*, 2% , *Leiphämin*, etwa ebensoviel, und *Hymenorhodin* noch weit weniger. Das *Hämatommidin* von HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 65. 557; C. 1902. II. 381) ist offenbar nichts anderes als *Leiphämin*. — 16. Parmelia Mougeotti SCHAEERER. Aus dieser Flechte wurde *d-Usninsäure* isoliert.

17. Lepraria candelaris SCHAEERER. Diese Flechte ist sehr reich an *Calycin* (20—22%). *Pinastrinsäure* war nicht nachzuweisen. *Cyphelium trichiale* var. *candelare* SCHAEERER enthielt bis 8% *Calycin*. Vf. hat bereits (LIEBIGS Ann. 284. 127) vor HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 58. 534) gezeigt, daß die von diesem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1816) für *Calycium chrysocephalum* gehaltene Flechte nichts anderes als *Lepraria candelaris* war. (LIEBIGS Ann. 346. 82—127. 9/4. 1906. [23/12. 1905.] Münster i/W. Botan. Inst.) ROTH-Breslau.

E. Abel u. O. v. Fürth, *Zur physikalischen Chemie des Oxyhämoglobins. Das Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffs*. Die vorliegende Unters. wurde in Angriff genommen, um Oxyhämoglobin u. dessen Reduktionsprod., das Hämoglobin, in ihren Eigenschaften als Oxydations-, bezw. Reduktionsmittel von elektrochemischen Gesichtspunkten aus zu studieren. Nach Verss. von HÜFNER erscheint es wahrscheinlich, daß im Gleichgewicht mit Atmosphärendruck beide Stoffe mit endlichen Konzentrationen beteiligt sind. Nimmt das Hämoglobin, wie allgemein angenommen wird, bei der Oxydation 1 Mol. O₂ auf, so beträgt sein Oxydationspotential

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{4} \ln \frac{C_{\text{Oxyhäm.}} \cdot [H]^4}{C_{\text{Häm.}}}$$

Zur Definition dieses Potentials ist die

Kenntnis der Wasserstoffionen notwendig; deswegen wurde zunächst das Verhalten des Blutfarbstoffs gegen Alkali studiert, da er in sauren Lsgg. weit weniger beständig ist. Die Beständigkeitsgrenze gegen Alkali kann deutlich an einem Farbumschlage des Oxyhämoglobins nach Dunkelbraun erkannt werden. Die Wasserstoffionenkonzentration solcher Lsgg. wurde durch Messung der Potentialdifferenz gegen eine Normalelektrode nach der NERNSTschen Formel bestimmt. Es ergab sich, daß das Oxyhämoglobin ein beträchtliches Alkalibindungsvermögen besitzt. Da Oxyhämoglobin durch Einleiten von H₂ reduziert wird, so wird bei der Messung von H₂-Elektroden in diesem schließlich nur das Alkalibindungsvermögen von Hämoglobin gemessen. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. Hämoglobin, in reinem W. gel., besitzt eine H⁺-Konzentration von $0,74 \cdot 10^{-7}$, ist also praktisch neutral. Bei wachsendem Zusatz von NaOH wird die von 1 g Blutfarbstoff gebundene Menge NaOH völlig konstant. Nimmt man das Mol.-Gew. des Hämoglobins im Minimum zu 16670 (nach HÜFNER und JAQUET) an, so würde 1 g-Mol. Hämoglobin 850 g = 21 g-Mol. NaOH in maximo zu neutralisieren vermögen. Das Gleichgewicht zwischen Alkali und Hämoglobin stellt sich nicht sofort vollständig ein, sondern verschiebt sich langsam um einen geringen Betrag. In stärker alkal. Lsgg. ist jedoch die nachträglich gebundene Menge zu vernachlässigen.

Will man das Basenbindungsvermögen des Oxyhämoglobins bestimmen, so scheint hierzu eine Wasserstoffelektrode wenig geeignet, weil ja die Lsg. ständig ihre Zus. durch Reduktion ändert. Verfolgt man jedoch den zeitlichen Verlauf des Potentials, so kann man auf den Zeitpunkt extrapolieren, an welchem noch keine Reduktion stattgefunden hat. Die Oxyhämoglobinlg. hat ein um 0,06 Volt niedrigeres Potential gegen die Kalomelektrode, sie müßte daher weniger Hydroxylione enthalten als die reduzierte Lsg. Andererseits kann diese Differenz auch durch eine Depolarisation der H₂-Elektrode durch das Oxyhämoglobin erklärt werden. Die Zahlenwerte sind schlecht reproduzierbar, offenbar ist der jeweilige Zustand der Elektrodenoberfläche für die etwaige Depolarisation maßgebend. (Z. f. Elektroch. 12. 349–59. 11/5. [10/4.] Wien.)

SACKUR.

Treat B. Johnson u. Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine. Einige 5-Jodpyrimidinderivate; 5-Jodcytosin. 13. Mitteilung. Vff.* haben einige 5-Jodpyrimidinderivate dargestellt und deren Verhalten gegen NH₃ und organ. Basen untersucht, um die Reaktionsfähigkeit dieser Verbb. mit der der entsprechenden Bromderivate zu vergleichen, u. um festzustellen, ob mit 5-Jodpyrimidinen Synthesen ausführbar sind, bei denen die Bromderivate nicht verwendet werden können. Drei Pyrimidinderivate, bei denen die 4- und 5-Stellungen durch H besetzt sind, wurden für die Unters. gewählt, u. zwar 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin, 2,6-Dioxy-6-aminopyrimidin (Urazil) u. 2-Oxy-6-aminopyrimidin (Cytosin). Diese drei Pyrimidine können durch Einw. von Jod in alkal. Lsg. glatt in die entsprechenden 5-Jodpyrimidine übergeführt werden. Dafs J in 5-Stellung eintritt, geht daraus hervor, dafs 5-Jodcytosin auch aus 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin erhalten werden konnte. Diese Verb. geht beim Erwärmen mit POCl₃ quantitativ in 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-chlorpyrimidin über, aus dem beim Erhitzen mit alkoh. NH₃ das entsprechende 6-Aminoderivat u. weiter beim Kochen mit HCl praktisch quantitativ 5-Jodcytosin entsteht. BÜTTNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2227; C. 1903. II. 448) hat gezeigt, dafs Jod, das die 4-Stellung eines Pyrimidins einnimmt, leicht durch NH₃ ersetzt werden kann. Die Unters. des Verhaltens des 5-Jodcytosins gegen ammoniakalische Lsgg. bot wegen der Möglichkeit der B. von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin besonderes Interesse. Wie es die Vff. schon bei anderen Pyrimidinderivaten beobachtet haben (vergl. Amer. Chem. J. 34. 175; C. 1905. II. 1353), zeigt auch 5-Jodcytosin ein auffallend verschiedenes Verhalten bei der Einw. von wss. u. alkoh. NH₃. Beim Erhitzen mit konz., wss. NH₃ bleibt es, wie die entsprechende 5-Bromverb. (vgl. WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. J. 31. 591; C. 1904. II. 240), vollkommen unverändert, beim Erhitzen mit alkoh. NH₃ wird es dagegen bei denselben Bedingungen nahezu quantitativ zu Cytosin reduziert. Auch 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin u. 5-Jodurazil zeigen ein verschiedenes Verhalten bei der Einw. wss. u. alkoh. NH₃-Lsgg. Das Merkaptopyrimidin kann mit alkoh. NH₃ erhitzt werden, ohne Veränderungen zu erleiden, während beim Erhitzen mit wss. NH₃ auf dieselbe Temperatur Merkaptan abgespalten u. 2-Amino-6-oxypyrimidin gebildet wird. Umgekehrt bleibt 5-Jodurazil beim Erhitzen mit wss. NH₃ unverändert, während es durch alkoh. NH₃ in Urazil umgewandelt wird. 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-oxypyrimidin reagiert bei Temperaturen zwischen 140–200° weder mit wss., noch mit alkoh. NH₃ in glatter Weise (vgl. WHEELER u. JOHNSON, l. c), 5-Bromurazil wird beim Erhitzen mit wss. NH₃ (vgl. MERRIAM, Amer. Chem. J. 31. 603; C. 1904. II. 243) glatt in 5-Aminourazil übergeführt.

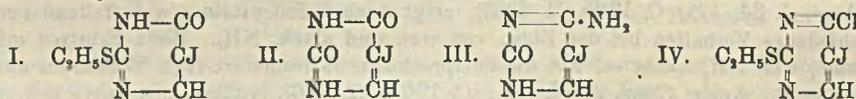
Der Ersatz von J durch H kann auch bei Ggw. von Anilin erfolgen. Wird 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin mit Anilin auf 100° erhitzt, so wird unter Entw. von Merkaptan 2-Anilido-6-oxypyrimidin gebildet, das auch beim Erhitzen von 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin mit Anilin entsteht. Dieses anormale Resultat

zeigt gleichfalls wie verschieden sich 5-Jodpyrimidine u. die analogen Bromderivate verhalten. 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-oxypyrimidin gibt beim Erhitzen mit Anilin 2-Anilido-5-brom-6-oxypyrimidin (vgl. WHEELER u. BRISTOL, Amer. Chem. J. 33. 444; C. 1905. I. 1711). Es ist auffallend, daß die Reduktion des 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidins zum 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin bei Einw. von Anilin bei bedeutend niedrigerer Temperatur erfolgt, als bei Einw. von NH_3 . Beim Jodecytosin wurde beim Erhitzen mit Anilin auf 190–200° die B. von Cytosin nicht beobachtet. Es wird unverändert zurückerhalten. Auch 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin bleibt beim Erhitzen mit Anilin unverändert. Die Leichtigkeit, mit der das J des 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidins bei Ggw. von Aminen durch H ersetzt wird, liefs es wahrscheinlich erscheinen, daß es durch doppelte Umsetzung auch leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden könnte. Dies ist nicht der Fall. Wie das Brom der entsprechenden Br-Verb. ist es sehr fest gebunden. Weder beim Erhitzen mit Phtalimidkalium in A., noch beim Erhitzen mit dem Na-Salz des Urethans in Bzl. findet irgend welche Veränderung statt.

Experimentelles. Mit J. G. Statiropulos. 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{SJ}$ (I.). B. 10 g 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin werden in 50 ccm W., die 3 g NaOH enthalten, gelöst, die Lsg. allmählich mit 17 g gepulvertem Jod versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das freie Jod gelöst ist. Dann wird mit Essigsäure angesäuert. Kreuzförmig angeordnete Prismen (aus A.), F. 196°, ll. in Bzl., unl. in W. — Analog wurde 2,6-Dioxy-5-jodpyrimidin (5-Jodurazil), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$ (II.), aus Urazil dargestellt. Säulen (aus W.), zers. sich bei 272°, l. in h. A.

5-Jodecytosin, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_3\text{J}$ (III.), charakteristische, verzweigte Kristalle (aus W.), zers. sich zwischen 225 und 245° unter Jodentw., unl. in A. und Bzl., 1 l W. löst bei 25° 0,96 g. Ist gegen sd. HCl sehr beständig, nach 2-stündigem Kochen wurde es unverändert zurückerhalten. Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_3\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, lange Nadeln (aus W.), die sich bei 247–257° unter Aufbrausen zers. — Acetat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{J}$, entsteht, wenn eine Lsg. der Base in h. Essigsäure langsam erkalten gelassen wird. Das Salz ist auffallenderweise in der h. Lsg. dissociert, so daß bei schnellem Abkühlen die freie Base erhalten wird.

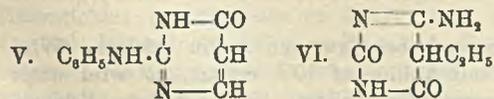
2-Äthylmerkapto-5-jod-6-chlorpyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{SCLJ}$ (IV.), große Prismen (aus



PAe.), F. 69°. Geht beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 128–130° in 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{SJ}$, über. Krusten schlanker Prismen (aus A.), F. 127°. — 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-anilidopyrimidin wurde aus der 6-Chlorverb. durch Erwärmen mit Anilin in Bzl. erhalten, und zwar als nicht erstarrendes Öl. Bei der Kristallisation aus H_2SO_4 -haltigem A. entsteht das Sulfat ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SJ}$), H_2SO_4 in gut entwickelten Prismen, die sich oberhalb 200° zers. — 2-Anilido-6-oxypyrimidin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2$ (V.), Platten (aus A.), F. 230–231°, wl. in A., unl. in Bzl. und W.

α -Cyanbutyrylharnstoff, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CONHCONH}_2$, wurde durch Kondensation von α -Cyanbuttersäure mit Harnstoff erhalten. Verzweigte Kristalle (aus W.), F. 181°. Wird dieses Harnstoffderivat in 33%iger NaOH gelöst u. die Lsg. nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit HCl neutralisiert, so erhält

man 2,4-Dioxy-5-äthyl-6-aminopyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ (VI.), nadelförmige Prismen (aus



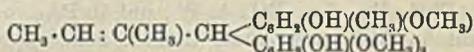
W.), F. 339°, l. in HCl u. wird durch NH_3 unverändert wieder ausgefällt. (Journ. of Biol. Chem. 1. 305—18. März. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Paul Richter, *Zur Kenntnis des Guajakharzes*. Trockene Destillation des Guajakharzes: 800 g Guajakharz lieferten bei der fraktionierten Dest. unter 22 mm Druck 485 g Gesamtdestillat. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil dieses Destillats (87 g) enthielt *Tiglinaldehyd*, *Guajakol*, *Kreosol* und *Pyroguajacin*, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Natronlauge unl. Teil *Pyroguajacin*, der in Natronlauge l. Teil eine hellgelbe, harzähnliche M. von muscheligen Bruch, Kp_{24} . 275—281°, Kp . 255—260°, aus der sich durch Lösen in Bzl. und Fällen der Lsg. mit PAe. eine aus verd. A. in weißen Nadeln kristallisierende *Verb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5$, F. 107°, l. in Ä., A., Chlf., Eg., Lg., Bzl., h. W., unl. in PAe. und k. W., l. in NH_3 und Natronlauge, unl. in Alkalicarbonaten, l. in k. konz. H_2SO_4 mit violetter, in h. konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, isolieren liess. Diese Verb. ist nicht sublimierbar, wird in Eg.-Lsg. durch Kaliumchromat nicht oxydiert, durch schw. KOH bei 230° nicht angegriffen; *Benzoylverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$, farblose, prismatische, säulenförmige Kristalle aus A., F. 143°.

Trockene Destillation der Guajakonsäure: Die zur Dest. benutzte S. wurde nach den Angaben von HADELICH (J. f. pr. Chem. 87. 321) dargestellt und durch Lösen in Bzl. und Fällen der Lsg. mit PAe. als weisses, lichtempfindliches Pulver vom F. 76—78° erhalten. 175 g S. lieferten bei langsam geleiteter, fraktionierter Dest. unter 22 mm Druck 105 g Gesamtdestillat. Die Fraktion vom Kp_{22} . 80—140° enthielt Tiglinaldehyd und Guajakol, die Fraktion vom Kp_{22} . 255 bis 263° die vorher erwähnte *Verb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5$ vom F. 107° und eine zweite *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$, kleine, säulenförmige Kristalle aus verd. Essigsäure, F. 133°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., unl. in W. und PAe., l. in NH_3 und Ätzalkalien, unl. in Alkalicarbonaten, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Aus der Fraktion vom Kp_{22} . 263—280° liess sich ein hellbrauner, harziger *Körper* $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_7$, Kp_{22} . 270—273°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., unl. in W. und PAe., l. in Ätzalkalien unter Dunkel-färbung, unl. in Alkalicarbonaten, wird durch Oxydationsmittel gebläut, abscheiden. *Benzoylverb.*, $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_7(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$, weisses, voluminöses Pulver aus A. + W., F. 77—78°, unl. in Natronlauge. — Bei einer zweiten, rasch geleiteten Vakuumdestillation der Guajakonsäure wurden aus 250 g S. 161 g Gesamtdestillat erhalten, welches zum grossen Teil sehr hochsd. Prodd. enthielt. Aus der ersten Fraktion vom Kp_{22} . 80 bis 120° konnten Tiglinaldehyd und Guajakol, aus der zweiten Fraktion vom Kp_{22} . 120—160° säulenförmige, in Bzl. swl. Kristalle vom F. 203°, l. in A., Ä., Eg., Chlf., unl. in PAe., isoliert werden. Fraktion 3 vom Kp_{22} . 160—200° lieferte ein hellbraunes, dickfl. Öl von kreosolartigem Geruch, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Kp_{22} . 170—174°, l. in Ätzalkalien unter Dunkelfärbung, färbt sich an der Luft ebenfalls dunkel, wird durch FeCl_3 in alkoh. Lsg. grün gefärbt; *Benzoylverb.*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, kleine, säulenförmige Kristalle aus A., F. 103°. Aus der 4. Fraktion, Kp_{22} . 200—250°, schied sich beim längeren Stehen Pyroguajacin ab, aus der Fraktion 5, Kp_{22} . 250—280°, liess sich der bereits erwähnte Körper $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_7$, Kp_{22} . 270—273°, isolieren.

Über die Guajakonsäure: Zur Darst. der *Guajakonsäure* erschöpfte Vf. 500 g gepulvertes, mit der 5-fachen Menge Sand vermisches Harz mit sd. Bzl., filtrierte den beim Erkalten des Auszuges sich abscheidenden Teil der Guajakonsäure ab, engte die Mutterlauge auf $\frac{1}{3}$ ein und fällte den gel. gebliebenen Teil der S. durch PAe. aus. Zur weiteren Reinigung wurde die S., nachdem sie mit der fünffachen Menge Sand gemischt worden war, im Extraktionsapp. mit Ä. erschöpft, die Lsg. unter Umrühren in PAe. gegossen und dieser Prozess noch einmal wiederholt. Weisses, amorphes, sehr lichtempfindliches Pulver, F. 70—73°.

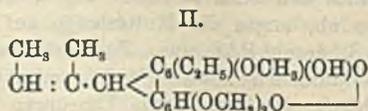
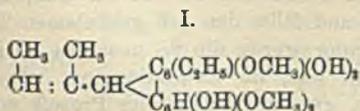
färbt sich bereits bei 40° grün. Die so gewonnene Guajakonsäure ist noch kein einheitliches Prod., denn aus der konz. Bzl.-Lsg. der S. kristallisierten nach längerem Stehen kleine Rhomboeder der β -Guajakonsäure, $C_{21}H_{26}O_6$, aus, die durch Umkristallisieren aus absol. A. gereinigt wurden; F. 127°, ll. in Chlf. und Eg., unl. in W. und PAe., swl. in Bzl., Ä., A., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von W. unter Abscheidung der S. als weißes Pulver verschwindet, wird durch Oxydationsmittel nicht blau gefärbt. Benzoylverb., $C_{31}H_{34}O_6(C_7H_5O)_2$, säulenförmige Kristalle aus absol. A., F. 138°, unl. in W., Alkalien und PAe., fast unl. in Ä., ll. in A., Chlf. und Eg. Man könnte die β -Guajakonsäure, der Formel $C_{21}H_{26}O_6$ entsprechend, als ein Kondensationsprod. von Tiglinaldehyd mit Kreosol und Pyrogalloldimethyläther auffassen und ihr die Konstitution:

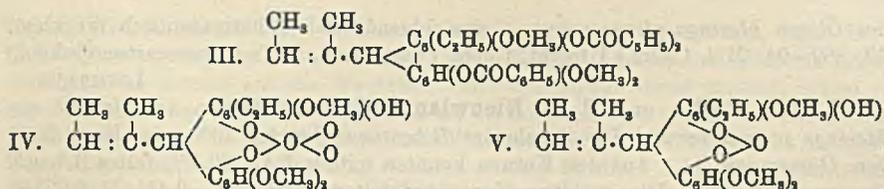


zuerteilen. In der Tat liefert die β -Guajakonsäure bei der trockenen Dest. Tiglinaldehyd und ein kreosolartig riechendes Öl. — Die Mutterlauge der β -Guajakonsäure hinterließ ein braunes Harz, die α -Guajakonsäure, welches durch Auflösen in Ä. + Chlf. und Eingießen der Lsg. in k. PAe. als weißes, sehr lichtempfindliches Pulver erhalten wurde; F. 73° unter Grünfärbung, wird bei 40° blau, bei 101° braun, ll. in A., Chlf., Eg., swl. in Ä., Bzl., unl. in PAe. und W., l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzig roter Farbe, die auf Zusatz von W. schmutzig grün wird, färbt sich unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln intensiv blau. Diese α -Guajakonsäure besitzt die Zus. $C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{23}H_{26}O_6$, die durch eine Behandlung der S. mit einer sd. wss. SO_2 -Lsg. nicht beeinflusst wird; F. der mit SO_2 behandelten S. 101° unter Bräunung, ohne dafs zuvor bei 71° Grünfärbung eintritt. Benzoylverb. der α -Guajakonsäure, $C_{32}H_{36}O_6(C_7H_5O)_2$, weißes Pulver aus h. verd. A., F. 133—135°, riecht nach ranziger Butter, unl. in W. und Alkalien, fast unl. in Ä., swl. in Bzl., A., ll. in Eg. und Chlf.

Über das Guajakblau: Zur Oxydation der α -Guajakonsäure wurde dieselbe in 20 Tln. Chlf. gel., die Lsg. mit langsam ansteigenden Mengen von PbO_2 geschüttelt, bis eine intensiv dunkelblaue Färbung der Fl. erreicht war, letztere filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Tiefblaue, metallisch glänzende M., deren Zus., $C_{22}H_{24}O_6$, im Gegensatz zu dem aus der Chlf.-Lsg. durch Ä. gefällten Prod. während mehrerer Tage konstant blieb. Das durch Fällung mittels Ä. gewonnene Blau lieferte, nachdem es wieder in Chlf. gel. und nochmals mit PbO_2 behandelt worden war, die gleichen Analysenwerte. Durch Schütteln mit 50° w. SO_2 -Lsg. wurde α -Guajakonsäure regeneriert, durch Behandeln mit PbO_2 letztere in Guajakblau zurückverwandelt. Beim Erhitzen auf 100° schm. das Guajakblau unter Abgabe von O zu einer hellbraunen M., $C_{22}H_{24}O_7$, F. 85°, zusammen, die beim Behandeln mit Oxydationsmitteln von neuem Guajakblau liefert. Beim Erhitzen auf 120° entsteht ebenfalls eine hellbraune, die Blaurk. liefernde M., deren Zus., $C_{22}H_{24}O_8$, mit derjenigen der α -Guajakonsäure übereinstimmt.

Zum Schluß stellt Vf. unter Vorbehalt für die α -Guajakonsäure, $C_{22}H_{26}O_6$ (I.), bezw. $C_{22}H_{24}O_6$ (II.), deren Benzoylverb., $C_{32}H_{36}O_6(C_7H_5O)_2$ (III.), das Guajakblau, $C_{22}H_{24}O_6$ (IV.) und das durch Erhitzen des Guajakblaus auf 100° entstehende Prod., $C_{22}H_{24}O_7$ (V.), die folgenden Konstitutionsformeln auf:





(Arch. der Pharm. 244. 90—119. 3/5. Halle. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

M. Nierenstein, *Zur Kenntnis des Quebrachogerbstoffs II.* (Vgl. Collegium 1905. 69; C. 1905. I. 936.) 1 g Quebrachogerbstoff (nach TRIMBLE, The tannins) wurde mit (Methode PERKIN und YOSHITAKE, J. Chem. Soc. London 81. 1164; C. 1902. II. 702) oder ohne (Methode ETTI, Monatshefte f. Chemie 2. 548) 100 g Natriumacetat in $\frac{1}{2}$ l W. gel., tropfenweise unter starker Eiskühlung mit einer $\frac{1}{2}$ %ig. Azobenzolchloridlsg. bis zur konstanten Trübung versetzt und das sich in 24 Stdn. abscheidende Prod. wiederholt mit Aceton ausgekocht. Das so erhaltene amorphe Produkt, F. über 360°, unl. in A. u. anderen Solvenzien, enthielt, nach ETTI bereitet, C 52,2, H 3,18 u. N 14,55% u. nach PERKIN u. YOSHITAKE C 52,55, 54,40, 59,90%; H 2,97, 3,18, 4,00% u. N 13,17, 14,50 u. 14,55%. Nach 40-stünd. Kochen der Azoverb. mit absol. A. hinterblieb ein amorpher, roter Verdunstungsrückstand, l. in W. und A., der alle Rkk. eines Pyrokatechingerbstoffs gab. Derselbe enthält 56,6% C u. 3,2 H und ist optisch inaktiv. Dadurch wird die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3641; C. 1905. II. 1786) geäußerte Vermutung annehmbarer, daß die Aktivität der Farbstoffe von der sie begleitenden Zuckerart herrühren könne. (Collegium 1906. 141—42. 5/5. [9/3.] Univ.-College of Wales. Aberystwyth.)
ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

L. Van Itallie und C. H. Nieuwland, *Kleinere pharmakognostische Mitteilungen. — Über Surinamschen Kopaivabalsam.* Aus der Na-Carbonatlg., mit der der Kopaivabalsam behandelt worden war, werden mit verd. H_2SO_4 die Harzsäuren in weissen Flocken abgeschieden und fallen als zähe, klebrige M. nieder. Mit w. W. und A. behandelt, gewinnt man sie als eine spröde, gelbbraune Substanz, die im Verhältnis 1:1000 l. in Ä., Chlf., Bzl., Amylacetat und PAe., l. bis auf wenige Flocken in 95% und in absol. A., in CH_3OH u. Eg., unl. in n. KOH, ll. in 1%ig. KOH-Lsg. SZ. des Harzes 171, VZ. 177,5. Eine Trennung der SS. gelang nicht. In dem Rückstand der äth. Lsg., die neben der Na-Carbonatlg. aus dem Balsam erhalten wurde, isolierten Vf. nach Abreiben des flüchtigen Öles mit Wasserdampf einen *Sesquiterpenalkohol* in farb- u. geruchlosen Kristallen vom F. 114—115°, die mit den von Vf. bereits früher (Pharmaceutisch Weekblad 41. 922) aus dem flüchtigen Öl des SURINAMSchen Kopaivabalsam abgeschiedenen Kristallen identisch waren. Durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure wurde ein hellgelbes, geruchloses *Sesquiterpen* erhalten, Kp_{760} . 252°, D^{15} . 0,952, n^{15} = 1,5189, α_D = -61,7°.

Samen und Öl von Vogelbeeren. Samen et oleum Sorbi Aucupariae. Mit PAe. lassen sich 21,9% Öl extrahieren. Im entfetteten Samen 9,2% W., 5,44% N, 34,0% Eiweiß (N \times 6,25), 13,2% Zellulose, 5,21% Asche, 24,2% Kohlehydrate (berechnet als Glucose). Das Öl ist eine süß schmeckende, dünnfl., hellgelbbraune Fl. D^{15} . 0,9317, n^{15} = 1,4753, SZ. 2,35, VZ. 208,0, EZ. 205,65, Jodadditionszahl 128,5, diese für die Fettsäuren 137,5, SZ. der Fettsäuren 230,2. — Über die *Samen und*

das Öl von *Moringa pterygosperma* s. das folgende Ref. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 389—94. 21/4. [März.] Utrecht. Chem. Pharm. Lab. van's Rijksveeartsenijsschool.)

LEIMBACH.

L. Van Itallie und C. H. Nieuwland, *Über die Samen und das Öl von Moringa pterygosperma*. Die Schale der Behensamen beträgt 30%, der Kern 70% vom Gesamtgewicht. Aus den Kernen konnten mittels PAe. 36,4% fettes Behenöl gewonnen werden. Die entölten Kerne enthielten 6,08% W., 9,4% N, 58,75% Eiweifs, 5,45% Zellulose, 5,55% Asche und Spuren eines scharf schmeckenden Alkaloids. Ein Teil des Eiweisses ist wahrscheinlich als Nukleïn vorhanden. Das Behenöl lieferte folgende Werte: D¹⁵. 0,9120, SZ. 13,5, freie S., als Ölsäure berechnet, 6,8, VZ. 187, EZ. 173,5, Jodzahl 72,4, REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,49, HEHNERSche Zahl 95,2. 71,1% der in W. unl. Fettsäure bestanden aus Ölsäure. Das von seinem bei 10—12° sich abscheidenden festen Anteil befreite Behenöl zeigte: D¹⁵. 0,9129, SZ. 9,9, freie S. 4,9, VZ. 187,4, EZ. 177,5. Das aus dem Öl erhaltene Phytosterin besafs den F. 134—135°. (Arch. der Pharm. 244. 159—60. 3/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Johannes Paessler, *Über Barbatimaorinde*. Diese in Brasilien schon seit langem benutzte Rinde wird von den namentlich im Inneren des Staates Sao Paulo wachsenden Barbatimaobäumen gewonnen. Dieselbe enthielt in %:

	Rinde	Blätter
Wasser	14,5	13,0
Gerbende Substanz ¹⁾	27,0	6,7
Lösliche Nichtgerbstoffe	4,0	7,6
Unlösliche Stoffe	54,5	72,2

¹⁾ Davon ll. 21,32; traubenzuckerartige Stoffe 0,6 u. rohrzuckerartige Stoffe 0,5%.

Früher untersuchte Proben enthielten 18,1, bzw. 24,5%, das Holz des Baumes nur 3,8% Gerbstoff. Letzteres kommt danach für Gerberzwecke ebensowenig in Betracht wie die Blätter. Da der Gehalt an Nichtgerbstoffen und an zuckerartigen Stoffen verhältnismäfsig gering ist, vermag die Barbatimaorinde bei der Gerbung die für den Gerbeprozefs erforderlichen SS. nur in unbedeutenden Mengen zu bilden. Sie wird sich daher z. B. für Unterleder weniger eignen oder dann wenigstens mit stark säurebildenden Gerbmaterien kombiniert werden müssen. Das mit Barbatimaorinde gegerbte Leder hat eine lichte Farbe mit einem rötlichen Stich, dunkelt aber bei Belichtung stark nach und nimmt eine ausgeprägt rotbraune Farbe an, doch sind ja bei anderen Gerbmaterien, wie z. B. Quebrachoholz, ähnliche Nachteile vorhanden. Die auf Veranlassung des Vfs. von MENSING ausgeführten Gerberverss. mit Kalbfell und Vacheleder (Grubengerbung) lieferten marktfähige Prodd. In der Praxis wird man vorteilhafter nicht die Barbatimaorinde allein, sondern in Kombination mit anderen Gerbmaterien, z. B. Eichenlohe und Fichtenlohe, benutzen. Das Lederrendement ist als ein günstiges zu bezeichnen. Vf. kommt daher zum Schluss, dafs die Barbatimaorinde zweifellos ein sehr beachtenswertes Gerbmaterien ist, vorausgesetzt, dafs es in genügender, gleichbleibender Menge zu mäfsigem Preise beschafft werden kann. Sie dürfte namentlich als Ersatzmaterial für Quebrachoholz in Betracht kommen. Zu erwägen wäre schliesflich noch die Anpflanzung von Barbatimaopflanzungen in den deutschen Kolonien. (Collegium 1906. 135—40. 28/4. u. 142—45. 5/5. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederindustrie.)

ROTH-Breslau.

L. Errera, *Über die Hygroskopizität als Ursache der von Elfvig entdeckten*

physiologischen Fernwirkung. Durch gewisse Beobachtungen veranlaßt, hatte ELFVING (Über physiologische Fernwirkung einiger Körper, Helsingfors 1890) die Einw. verschiedener Metalle auf das Wachstum von *Phycomyces nitens* studiert, indem er ein Stückchen des betreffenden Metalles an einem Kork derart über der Kultur des Pilzes befestigte, daß die Pilzfäden beim Wachsen das Metall umschließen mußten. Die Verss. wurden in einem völlig dunklen, mäßig feuchten Raum ausgeführt, um den Heliotropismus auszuschalten. Die Wrkg. der Metalle äußerte sich, wenn eine solche überhaupt eintrat, in einer mehr oder minder starken Anziehung der Pilzfäden. Am stärksten zeigte sich diese Wrkg. beim Eisen, weniger stark beim Zn u. Al, dagegen gar nicht beim Ag, Au, Pt, Bi, Sb, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Messing und bei Aluminiumbronzen. Weitere Verss. ergaben dann, daß Magnetit, Hämatit u. Kaliumferrocyanid wirkungslos waren, während Siegellack, Kolophonium, Glanzpapier, Wachs, Seide, Baumwolle, Wolle, Leinwand, Ebonit, Knochen, Holz, Kautschuk, Schwefel, Kakaobutter auf die Pilzfäden eine mehr oder weniger starke Anziehung ausübten. Eine starke Anziehungskraft äußerten auch die kräftigen Wurzeln keimender Pflänzchen.

Diese von ELFVING als physiologische Fernwrkg. bezeichnete, aber nicht aufgeklärte Wrkg. der genannten Körper hat Vf. durch die Ergebnisse zahlreicher Verss. als die Wrkg. des negativen Hydrotropismus des *Phycomyces* erkannt. Der *Phycomyces* neigt sich den Körpern zu, welche die Feuchtigkeit anziehen, u. entfernt sich von denen, welche sie entwickeln. Die wirksamsten Körper, wie rostiges Eisen, Kaolin, verd. H_2SO_4 , Kampfer, k. Flächen, sind charakterisiert durch eine mäßig starke, aber konstante Hygroskopizität. Die Anziehung der *Phycomyces*-fäden wird dadurch bewirkt, daß die betreffenden Körper in mäßiger, aber konstanter Weise Wasserdampf auf der einen Seite der Pilzfäden entfernen.

In einem Anhang wird eine Arbeit von CLAUTRIAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2612; C. 91. II. 864) über das hygroskopische Verhalten von Kampfer u. Thymol wiedergegeben, in einem zweiten Anhang der experimentelle Beweis dafür erbracht, daß der *Phycomyces* im allgemeinen die Temperatur des Brotes, auf welchem er lebt, erhöht, daß aber in einer mit Wasserdampf nicht gesättigten Atmosphäre die durch das Verdampfen von W. erzeugte Abkühlung die Temperatur der Kultur häufig bis unter diejenige der äußeren Luft erniedrigt. — Der Abhandlung sind 5 Tafeln mit 20 Abbildungen beigegeben. (Recueil de l'Inst. botanique 6. 303—66. Mai. Sep. von J. W. COMMELIN.)

DÜSTERBEHN.

E. Monroe Bailey, *Studien über die Banane. I.* Vf. berichtet über eine Reihe von Verss. zur Aufklärung der bei der Reife der Banane sich abspielenden Vorgänge. Der Umfang der Reife wurde durch Ermittlung des Verhältnisses der l. Kohlehydrate zu den unl. festgestellt. Die eine Versuchsreihe zeigt deutlich, daß das Reifen (B. von l. Kohlehydraten und Verminderung des Gesamtkohlehydratgehalts) nur sehr langsam, wenn überhaupt vor sich geht, wenn der Gasaustausch durch einen undurchlässigen Überzug der Früchte verhindert wird. Eine zweite Versuchsreihe, bei der Bananen unter anormalen Gasverhältnissen gehalten wurden, zeigt, daß Mangel oder vollständige Abwesenheit von O einen hemmenden Einfluß ausübt. Enzyme konnten nicht isoliert werden. Die Umwandlungen der Kohlehydrate bei der Reife können deshalb nicht auf enzymatische Wirkungen zurückgeführt werden. (Wird fortgesetzt.) (Journ. of Biol. Chem. 1. 355—61. März. Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiological Chem.)

ALEXANDER.

A. Birckenstock, *Über den Einfluß des Zeitpunktes der Destillation und der Bastardierung auf die Zusammensetzung einiger ätherischer Öle.* Vf. hat den Einfluß des Zeitpunktes der Dest. bei zwei äth. Ölen, dem Rautenöl u. französischen

Rosmarinöl, und die Wrkg. der Bastardierung am *Lavendel-* u. *Spiköl* verfolgt und beide ziemlich groß gefunden.

Der Unterschied, der sich bei französischem und algerischem *Rautenöl* in der Zus. und im E. zeigt, ist nach Ansicht des Vfs. darauf zurückzuführen, daß in Frankreich *Rautenöl* im Herbst, in Algier dagegen im Frühjahr oder Anfang Sommers destilliert wird; destilliert man algerische Raute, wie die französische, im Herbst, so liefert sie ein dem französischen Öl gleichendes Destillat.

Vf. hat häufig zuverlässig reine *Rosmarinöle* beobachtet, deren Vorlauf (10%) linksdrehend war, und er hat schließlich herausgefunden, daß derartige Öle im Frühjahr u. Sommer gewonnen worden waren; dagegen erwies sich der Vorlauf von Herbstölen als rechtsdrehend. Aus Destillationsverss. des Vfs. ergibt sich, daß tatsächlich reine Öle vorkommen, deren Vorlauf linksdrehend ist. Was die Zus. der *Rosmarinöle*, die zu verschiedenen Zeiten destilliert wurden, anbetrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, daß sie alle eine fast gleiche, im Frühjahr wohl etwas größere Menge Pinen enthalten; l-Pinen findet sich in überwiegender Menge in den Frühjahrsölen, d-Pinen herrscht dagegen in den Herbstölen vor. Spanisches *Rosmarinöl* der Frühjahrserte ist weit reicher an Terpenen als das französische Öl; es zeigt die gleichen Unterschiede im Drehungsvermögen des Vorlaufes, jedoch im umgekehrten Verhältnisse.

Bzüglich des *Lavendelöls* bekennt sich Vf. zwar als Anhänger der Estertheorie, betont aber gegenüber der Forderung eines Minimalestergehaltes von 30% Linalylacetat u. der Annahme, daß, wenn der Estergehalt niedrig u. das Öl linksdrehend ist, eine Verfälschung mit französischem *Terpentinöl* vorliegt, während bei einem der Inaktivität sich nähernden Drehungsvermögen eine solche mit *Spiköl* wahrscheinlich ist, daß es 1. reine *Lavendelöle* gibt, die nur 20–30% Estergehalt aufweisen und gleichzeitig stark linksdrehend sind, und 2., daß man häufig Öle beobachten kann mit niedrigem Ester- u. Alkoholgehalt, die optisch fast inaktiv sind, bei denen aber kein Verschnitt mit *Spiköl* vorliegt. Die ersten Öle stammen aus den Grenzgebieten der französischen und italienischen Alpen und werden jährlich in Mengen von etwa 5000 kg erzeugt; sie haben ein sehr feines Bukett, aber wenig „Körper“, ihre D. ist niedrig (0,878–0,882), ihre Drehung links (–8 bis –9°) und ihre Löslichkeit in schwachem A. beträchtlich. Die Öle der zweiten Kategorie stammen von Bastarden der *Lavendel-* mit der *Spikpflanze*, die von den Destillateuren als „lavandin“ oder „spigoure“ bezeichnet werden; ihre Zus. zeigt Verschiedenheit fast in demselben Verhältnisse, wie die morphologischen Charaktere der Stammpflanze sich ändern. (Mon. scient. [4] 20. I. 352–56. Mai.) HELLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Pozzi-Escot, *Betrachtungen über den Mechanismus der Anpassung der Hefen an die schweflige Säure*. Nach G. GIMEL (S. 864) äulsert sich die Anpassung in einer oxydierenden Rolle der Hefe. Dieser Schluss ist diametral entgegengesetzt den Befunden der bisherigen Verss. des Vfs. u. erklärt sich durch eine Anzahl unrichtiger Berechnungen und experimenteller Unmöglichkeiten von seiten GIMELs, die im Original angegeben sind. Der Vf. hält an seinen früheren Resultaten fest: Die Hefen verteidigen sich gegenüber der Giftwrkg. der schwefligen S. durch eine hydrogenisierende Wrkg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1021 bis 1022. März.) BLOCH.

E. Haselhoff und G. Bredemann, *Untersuchungen über anaerobe stickstoffsammelnde Bakterien*. Vff. haben das V. und die Verbreitung anaerob lebender

Bakterienformen, wie sie WINOGRADSKY in seinem *Clostridium Pasteurianum* beschreibt, die Fähigkeit dieser Formen, den freien *Stickstoff* der Luft zu binden, u. ihre morphologischen Eigenschaften studiert. In fast allen untersuchten Boden- u. Laubproben konnte das V. von N-bindenden Clostridiumformen (die Isolierungs- u. Züchtungsmethoden werden eingehend beschrieben) festgestellt werden; die anaeroben N-sammelnden Bakterien scheinen daher im Boden u. auf dem Laub (grüne und abgestorbene Blätter) der Waldbäume reichlich vertreten zu sein. Die mit Roh- und Reinkulturen durchgeführten N-Assimilationsverss. haben zum Teil recht ansehnliche N-Gewinne erkennen lassen, die denen von WINOGRADSKY durch *Clostridium Pasteurianum* erzielten ähnlich waren. Morphologisch verhalten sich die isolierten Arten, *Clostridium* α bis ϵ , außerordentlich ähnlich, zeigen aber andererseits sowohl untereinander als gegenüber *Clostr. Pasteurianum* bemerkenswerte Verschiedenheiten. Auch die bei Impfverss. in besonderen Vegetationsgefäßen auf sterilisiertem und nicht sterilisiertem Boden gewonnenen Ergebnisse (Versuchspflanze Buchweizen) deuten auf die N-bindende Kraft der beiden verwendeten Formen, *Clostridium* α und γ unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen hin. Vff. verwalten sich jedoch dagegen, daß die Versuchsergebnisse als eine Empfehlung der Bodenimpfung mit N-bindenden Bakterien aufgefaßt werden. (Landw. Jahrb. 35. 381—414. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Hans Schneider, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Phenole in Verbindung mit Säuren und Gemischen mit Seifen vom chemischen und bakteriologischen Standpunkte aus*. Durch Ersatz von Kernwasserstoff im Phenolmolekül durch die SO_3H -Gruppe findet, wenn dasselbe in die o- oder m-Stellung zur OH-Gruppe tritt, eine Erhöhung der Desinfektionskraft statt. Am größten ist dieselbe in der o-Stellung. Diese schon bei der Phenol-o-sulfosäure (Aseptol) bekannte Tatsache wurde auch für die Kresole durch das Verhalten der *p-Kresol-o-sulfosäure* bestätigt. Letztere übertrifft die Phenol-o-sulfosäure an Desinfektionskraft, wie dies in gleicher Weise auch bei Kresol gegenüber Phenol der Fall ist. — Wirksame Kresylschwefelsäuren (Kresolschwefelsäureester), welche die Gruppe $\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ enthalten, werden auf k. Wege durch 1—2-tägiges Stehen von entsprechenden Mengen Kresol u. konz. H_2SO_4 gewonnen und sind den Sulfosäuren an Desinfektionskraft überlegen. — Den höchsten Desinfektionswert besitzt Kresol in wss. Lsg. bei Ggw. von freier Mineralsäure (HCl oder H_2SO_4). Diese Kresol-Säuregemische übertreffen das Kresol (Cresol. crud.) selbst, sowie alle Verbb. desselben erheblich an Desinfektionskraft. Bei ihrer Herst. ist darauf zu achten, daß Kresol und H_2SO_4 nicht direkt zusammengebracht werden, sondern daß letztere stets zu dem W., in dem das Kresol vorher suspendiert ist, zugesetzt wird.

Die von FEHRS vertretene Ansicht (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 37. I. 730; C. 1905. I. 462), daß in den Handelskresolseifen mit gleichem Kresolgehalt die Zus. des Rohkresols in Bezug auf seinen Gehalt an o-, m- und p-Kresol die Hauptursache für die verschiedene Wrkg. sei, trifft nicht immer zu. Es scheint auch dem freien Ätzkali, das vielfach in den Handelsschmierseifen vorhanden ist, eine nicht unwesentliche Rolle dabei zuzustehen, denn die Verss. zeigten, daß bei einem Zusatz von Alkalihydrat die Desinfektionskraft der Kresolseifen unter B. von weniger wirksamem Kresolalkali bedeutend herabgesetzt wird. Ferner ist die Art der Fettsäuren, aus denen die Seifen bestehen, von großem Einfluß auf die Desinfektionswrkg., denn vielfache Unterss. haben stets übereinstimmend festgestellt, daß Kresoleinölseifenmischungen bedeutend stärker desinfizierend wirken, als Kresolrübölseifen. Aus einer „neutralen“ (möglichst alkalifreien) Leinölseife u. einem Rohkresol, wie beide das Deutsche Arzneibuch vorschreibt, erhält man beim Mischen im Verhältnis von 1 : 1 eine Kresolseifenmischung, die den an ein Desinfektions-

mittel zu stellenden praktischen Anforderungen entspricht. (Z. f. Hyg. 53. 116—38. 30/4. Berlin. Chem. Abtlg. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Fischer, Rasse, Individualität und Abstammung in der Produktion von Kuhmilch. Um über das Verhältnis der Milchbestandteile zueinander unter dem Einflusse individueller Eigenart und der Rasse Aufklärung zu erhalten, wurde die Milch von Tieren des Hallenser Rassenstalles u. von 10 Tieren einer Herde gleicher Rasse 2 Jahre hindurch der Menge nach ermittelt und auf Trockensubstanz, Fett, Rohprotein und Kasein untersucht. Auf Grund des gewonnenen Untersuchungsmaterials erörtert Vf. die Unterschiede, die sich in der Zus. u. im Ertrag an Einzelbestandteilen bei der Milch des Höhen- u. Niederungsviehes gezeigt haben, sowie die Folgerungen, die sich vom wirtschaftlichen und züchterischen Standpunkte aus ergeben. Einzelheiten s. Original. (Landw. Jahrb. 35. 333—79. 19/4. Halle a. S.)

MACH.

G. Koestler, Über die chemische Zusammensetzung der Molke und der Käsemasse während der eigentlichen Fabrikation des Emmentaler Käses. Die chemische Zus. der durch Beigabe von einer bestimmten Menge älterer Milch auf den nötigen biologischen Reifungsgrad gebrachten „Kesselmilch“ wird durch Zugabe von Lab nur insoweit verändert, daß der Gehalt an l. N-Substanzen gesteigert wird, da das Lab infolge seiner Herst. ziemlich reich an Zers.-N ist. — In den ersten Minuten der Verarbeitung des Koagulums findet in der Molke eine Abnahme an Protein-N und des Fettgehaltes statt, gegen Ende steigt dagegen infolge Fettabgabe der Käsemasse der Fettgehalt wieder. — Der Säuregrad (ccm $\frac{1}{4}$ -n. KOH auf 100 ccm Molke) geht während der Fabrikation durchschnittlich um $0,41^\circ$ zurück, die Abnahme ist äußerst regelmäÙig, am stärksten beim sog. Vorkäsen, offenbar infolge Entweichen flüchtiger organischer S. und besonders von CO_2 . — Die koagulierende Kraft der durch den Labzusatz aus dem Parakasein austretenden Molke vermindert sich während des VorkäSENS nicht, erlischt erst beim Erreichen der eigentlichen Nachwärmtemperatur von $50-56^\circ$. — Während der Verarbeitung im Käsekessel wird die Käsemasse immer ärmer an l., resp. reicher an unl. Asche infolge Austretens der l. Salze; Phosphorsäure und Kalk bleiben beim Kasein im Käsebruch. Umgekehrt nimmt der Gehalt der Molke an Gesamtasche ab, die W. l. werden im Gegensatz zum unl. Teil vermehrt; Phosphorsäure und Ca wird vermindert. — Die beim Abpressen des Käses ablaufende Molke säuert relativ rasch infolge der hierfür günstigen Temperatur und aus anderen Ursachen, welche Vf. (vgl. das Original) auf Grund seiner Unterss. annehmen zu müssen glaubt. Die zahlreichen Einzelunterss. sind in Tabellen zusammengestellt, und eine ausführliche Beschreibung der analytischen Methoden ist beigegeben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 193 bis 224. Mai. Rütli-Bern. Chem. Lab. d. Molkereischule.) DITTRICH.

Samuel Ulrich, Über den Bakteriengehalt des Fischfleisches. Die Zahl der Bakterien im rohen Fischfleische ist schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche. Namentlich sind 2 Gruppen vertreten: eine die Gelatine nicht verflüssigende (Coligruppe) und eine die Gelatine verflüssigende (Proteusgruppe). An Zahl und Wachstum herrschen die Colibakterien vor. Ein frisch gekaufter und auf gewöhnliche Weise zubereiteter Fisch ist nicht steril. Das Fischfleisch ist ein günstiger Nährboden für Mikroorganismen. Ihre Vermehrung kann namentlich bei höherer Temperatur eine enorme werden. Auch im gekochten Fleische herrschen die Coli- und Proteusarten vor, doch stehen letztere hier an Zahl und Wachstum noch weit

hinter den Colibakterien zurück. Nach Fütterung von Tieren konnte kein deutlicher Unterschied in der Virulenz des rohen und gekochten Fischfleisches konstatiert werden; nach subkutaner Injektion gingen mit Brühe von gekochtem Fisch infizierte Mäuse, Ratten, Meerschweinchen rascher zu Grunde, als solche, welche mit wss. Aufguss von rohem Fisch infiziert waren.

Wurde der *Bac. paratyphi* in gekochtes Fischfleisch gebracht, so entwickelte er sich üppig. Tierverss. ergaben keinen deutlichen Unterschied in der Virulenz des mit *B. paratyphi* infizierten und des nicht infizierten Fischfleisches. Auch Proteus vermehrte sich rasch in gekochtem Fleisch und bedingte früh eintretende Fäulniserscheinungen. Man sollte Fischfleisch im Sommer nicht später als 24 Stdn. nach dem Kochen genießen. (Z. f. Hyg. 53. 176—93. 30/4. Zürich. Bakter. Abteil. Hyg. Inst. d. Univ. PROSKAUER.)

E. Haselhoff u. G. Bredemann, *Untersuchungen über Konservenderber*. Vf. haben sich mit der Erscheinung der sogen. *Bombage* der Konservendbüchsen näher beschäftigt. In dem Inhalt aller untersuchten, mehr oder weniger aufgetriebenen Büchsen wurde Ggw. von Bakterien nachgewiesen, bei Irish stew und Kohlrabi wurden außerdem noch Pilze und in Ravensberger Delikatesswürstchen noch eine Hefe gefunden. Nähere Unterss. mit Kasseler Weckewerk, einem aus Wurst und Brot bestehenden Spezialgericht, u. mit Wachsschnittbohnen führten zur Isolierung dreier Arten, *Bacillus asterosporus* α , *Bac. dilaboides* und *Bac. clostridioides*, deren Verhalten und wichtigsten Merkmale nach der von A. MEYER verfolgten Methode festgestellt wurden.

Bei hieran sich anschließenden Impfverss. wurde bei Strünkchen und Schnittbohnenkonserven durch *Bac. clostridioides* starke Aufblähung der Büchsen, bei Bohnen u. Spargeln, die bei 28° gehalten wurden, eine weniger starke Auftreibung beobachtet, die sich durch eine Nachimpfung mit *Clostridium* α erheblich, durch eine solche mit *Bac. clostridioides* nicht bemerkbar verstärken liefs. Aus der chemischen Unters. der geimpften und ungeimpften Konserven läfst sich, obwohl der Inhalt der dem Grosbetriebe entnommenen Büchsen nicht ganz gleichartig war, folgendes erkennen: Bei den nachgeimpften Büchsen wurde gegenüber den ungeimpften eine stark saure Rk. festgestellt; die Zunahme an S. dürfte daher als Merkmal der stattgehabten Zers. anzusehen sein. Hierbei, wie überhaupt bei der Umwandlung der Konservensubstanz scheinen vornehmlich das Fett u. die Stärke, sowie der Rohrzucker angegriffen und letztere beiden Verbb. in Invertzucker übergeführt zu werden. Die N-Verbb. werden bei der Zers. weniger in Mitleidenschaft gezogen; bemerkenswert ist die Zunahme an NH_3 - und Albumosen-N. Aus den Impfverss. folgt, dafs die sogenannte *Bombage* eine Folge der durch Bakterienarbeit verursachten Zers. der konservierten Substanz ist. Die diese Wrkg. hervorruhenden Bakterien sind zweifellos sehr zahlreich und, wie anzunehmen ist, auf den Pflanzen und im Erdboden sehr verbreitet. Ein wirklicher Schutz gegen das Auftreten der Erscheinung kann nur von einer Vervollkommnung der Sterilisationsrichtungen erwartet werden. (Landw. Jahrb. 35. 415—44. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

A. Devarda, *Die Görzer Prünellenindustrie mit besonderer Rücksichtnahme auf das „Schwefeln“ des Obstes*. Zur Unterstützung der hauptsächlich als Hausindustrie getriebenen Herst. getrockneter Prünellen stellte Vf. eine Reihe von Unterss. an, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Es darf nur tadelloses Obst verwendet werden, sonst leidet die Haltbarkeit u. Güte. Ein mäfsiges Schwefeln ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde.) ist der Güte der Ware zuträglich, weil dadurch einmal das Aussehen verbessert u. andererseits das Fruchtfleisch gelockert wird, so dafs dadurch die nachherige Trock-

nung an der Sonne viel rascher erfolgt, als wenn nicht geschwefelt wurde. Von der schwefligen S. geht beim Trocknen ein großer Teil wieder weg, eine geringe Menge wird in H_2SO_4 umgewandelt, und nur ein kleiner Teil (6—35 mg auf 100 g Substanz) bleibt organisch gebunden. Bei Regenwetter ist ein mehrmaliges Schwefeln gestattet, jedoch muß dann gute Lüftung des Obstes erfolgen, damit die anhaftende SO_2 möglichst rasch wieder fortgehen kann. Bezüglich der organisch gebundenen SO_2 kommen FARNSTEINER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 5. 1124; C. 1903. I. 94), FRESENIUS u. GRÜNHUT (Z. f. anal. Ch. 42. 33—41; C. 1903. I. 350), KERP (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 6. 666—68; C. 1903. I. 601 u. Arbb. Kais. Ges.-A. 21. 121. 225 u. 372—76; C. 1904. II. 56—59) u. H. SCHMIDT (Arbb. Kais. Ges.-A. 21. 226—84; C. 1904. II. 59) zu dem Resultat, daß dieselbe an Glucose gebunden sein muß; diese Verbindung zerfällt in einem wässrigen Auszug infolge hydrolytischer Spaltung. Eine genaue Best. der freien u. der gebundenen SO_2 auf jodometrischem Wege ist aber zur Zeit noch nicht möglich, da die Methode mit verschiedenen Fehlern behaftet ist. Bei der Verseifung der organisch gebundenen SO_2 entstehen Verluste; dieselbe muß mit n. NaOH (aus reinstem Ätznatron) in 15 Min. erfolgen. Die Hauptfehlerquellen für die SO_2 -Best. sind die jodbindenden Substanzen, welche auch von FARNSTEINER in Früchten u. s. w. bemerkt wurden. Wenn man jedoch immer möglichst unter denselben Bedingungen arbeitet, dann lassen sich gut vergleichbare Resultate erhalten. Für die Marktkontrolle genügt das jodometrische Verf., besonders der raschen Ausführbarkeit wegen.

In Bezug auf das chemische Verhalten der in den Prünellen vorhandenen SO_2 , in wss. Auszügen und in den Früchten selbst wendet sich Vf. gegen die Arbeiten SCHMIDTS und weist nach, daß die von ihm über die Bindungsform der SO_2 in geschwefeltem Obst angestellten Unterss. nicht einwandfrei anzunehmen sind, und daß seine diesbezüglichen Schlussfolgerungen entweder nicht ganz zutreffend oder durch seine Verss. nicht genügend bewiesen sind. Nach KERP und SCHMIDT soll die SO_2 an Glucose gebunden sein; ein direkter Beweis, daß diese Verb. mit der glucoseschwefligen S. identisch seien, ist aber nicht erbracht worden. In frisch geschwefelten Zwetschen ist SO_2 nur in freiem Zustande vorhanden und geht erst, wenn das Fruchtfleisch durch Trocknen eine gewisse Konzentration erreicht, also eine gewisse Menge W. verloren hat, in eine gebundene Form über; sind dagegen die Prünellen gut getrocknet, ist also das W. größtenteils gebunden, so ist die SO_2 -Bindung sehr gering. Ein Teil der im Fruchtfleisch vorhandenen SO_2 ist an mit Wasserdampf flüchtige Stoffe gebunden, denn man erhält bei der Dest. mit oder ohne Mineralsäuren immer noch im Destillat kleine Mengen SO_2 .

In einem wss. Auszuge können die SO_2 -Verb. nur bestehen, wenn der Extraktgehalt (Zucker- u. Säuregehalt) der Lsg. eine bestimmte Konzentration besitzt; ihr Zerfall hängt von dem Verdünnungsgrad des Auszuges ab u. steigt mit letzterem. — Auszüge mit H_2SO_4 -haltigem W. gaben zwar die gleiche Menge an Gesamt- SO_2 , wie wss. Auszüge, aber niedrigere Mengen freier SO_2 , offenbar zerfallen die organischen SO_2 -Verb. dann viel langsamer. Durch starke Verdünnung lassen sich bei niedrigem Extraktgehalt sowohl in wss., wie in schwefelsaurer Lsg. die sämtlichen SO_2 -Verb. spalten, der Zerfall wird aber verzögert durch verschiedene Stoffe, wie Zucker und organische S. — Durch Entfernung der freien SO_2 aus den wss. Auszügen durch Jodlsg. gelingt es nicht, eine vollständige Spaltung der SO_2 -Verb. zu erzielen. Erwärmen des wss. Auszuges ändert den Gleichgewichtszustand nicht, erst durch Kochen findet ein rascher, jedoch ebenfalls nicht vollständiger Zerfall der SO_2 -Verb. statt. Bei wss. Auszügen findet gleichzeitig ein Verlust an SO_2 infolge Oxydation durch Luftsauerstoff statt. Erhitzt man aber die Prünellen oder die wss. Auszüge auf 100° , so erlangen die organischen SO_2 -Verb. eine größere

Beständigkeit sowohl gegen eine weitgehende Verdünnung mit W., als auch gegen Oxydationsmittel.

Um auf Grund dieser Unterss. über die Form der in den Prünellen vorkommenden SO_2 klar zu werden, macht Vf. einen Auszug statt mit W. mit wss. SO_2 , deren Konzentration so bemessen war, daß im Auszuge die zugesetzte freie SO_2 zu der Gesamt- SO_2 der Prünellen in demselben Verhältnis steht, wie die Gleichgewichtszahl eines wss. Auszuges, d. h. wie das Verhältnis von abgespaltener zu noch gebundener SO_2 , und findet, daß im Fruchtfleisch n. getrockneter Früchte die SO_2 fast vollständig organisch gebunden ist, u. daß nur sehr geringe Mengen davon immer als freie S. vorhanden sind. Bei der Zubereitung der Prünellen zu Kompott oder beim Kochen mit W., besonders wenn sie vorher einige Stunden in W. eingeweicht waren, um die organischen SO_2 -Verbb. in Lsg. zu bringen, entweicht die SO_2 fast vollständig, so daß nur Spuren in den Organismus kommen.

Zum Schluß gibt Vf. eingehende Vorschriften über Unters. u. Beurteilung der Prünellen. Die Best. des Wassergehaltes erfolgt durch 12-stündiges Trocknen von 20 g fein geschnittenen Prünellen im Wassertrockenschrank. Gut getrocknete Prünellen sollen 25 bis höchstens 31% W. enthalten. — Der Zucker ist in einem wss. Auszug nach MEISSEL als Invertzucker zu bestimmen; er betrage 43—44%. — Zur Ermittlung der Gesamtsäure werden 20 g fein zerschnittene Prünellen mit W. ausgekocht und mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH titriert; der Säuregehalt schwankt zwischen 2,5—4%. — Zur Best. der schwefligen S. eignet sich zur Zeit am besten die Dest.-Methode: 50 g fein zerschnittene Prünellen werden mit 500 ccm W. u. 5 ccm sirupdicker Phosphorsäure im CO_2 -Strom destilliert und das Destillat in Jodlsg. aufgefangen; die so gebildete H_2SO_4 wird als BaSO_4 bestimmt. Der SO_2 -Gehalt beträgt bei n. behandelten Früchten höchstens 35 mg auf 100 g Substanz, bei mehrfach geschwefeltem Obst 60—70 mg.

Für die Marktkontrolle empfiehlt sich folgende Methode: 40 g fein gewiegtes Obst werden im 500 ccm-Kolben mit ausgekochtem W. ausgezogen; vom Filtrat werden 50—100 ccm zu 50 ccm n. NaOH (aus reinstem NaOH) gegeben und dreimal umgeschüttelt; nach 15 Min. werden 20 ccm verd. H_2SO_4 und 2 ccm Stärkelsg. zugegeben und mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. titriert, bis die Blaufärbung $\frac{1}{4}$ Minute anhält. Gute Prünellen geben so höchstens 18 mg SO_2 auf 100 g, ein höherer Gehalt macht die Ware verdächtig. — Zur Best. der flüchtigen Verbb. der SO_2 werden 40 g Prünellen fein gewiegt wie oben ohne Phosphorsäurezusatz destilliert, das Destillat wird in einem 250 ccm-Kolben aufgefangen, zur Marke aufgefüllt und erst nach 24 Stdn. auf organisch gebundene SO_2 untersucht; gewöhnlich sind 2 bis höchstens 13 mg SO_2 vorhanden, bei verdorbener u. wieder geschwefelter Ware mehr. — Der H_2SO_4 -Gehalt wird in dem über einer Spiritusflamme eingäschertem Obst bestimmt; er gibt den sicheren Beweis, daß Schwefelung stattgefunden hatte.

Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß ein mäßiges Schwefeln der Prünellen nicht zu umgehen ist, ohne diese Industrie vollständig umgestalten zu müssen; Verss., das Schwefeln wie in der amerikanischen Dörrobstindustrie durch Salzlsgg. zu ersetzen, gaben keine guten Resultate. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 485—639. April. Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.)

DITTRICH.

Agrikulturchemie.

Hollrung, *Einige Bemerkungen über das Wachstum der Zuckerrüben während des Jahres 1905.* Vf. erörtert den Witterungsverlauf des Jahres 1905 in seiner Beziehung zum Rübenbau und die bekannt gewordenen Krankheiten der Zuckerrübe. Im Anschluß hieran wird über die mechanische und chemische Zus. einiger für

Rübenbau dienender Böden, auf denen Wachstumsstörungen beobachtet wurden, berichtet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 446—51.) MACH.

Anton Kausek, *Die Kopfdüngung der Rübe mit Jauche*. Vf. macht auf die vorteilhafte Verwendung der Jauche als Kopfdüngung bei Zuckerrüben aufmerksam und berichtet über Feldvers., bei denen eine zweimalige Kopfdüngung mit Jauche im Vergleich zu einer die gleiche N-Menge enthaltenden Kopfdüngung mit Chile-salpeter sowohl einen Mehrertrag, als eine Erhöhung des Zuckergehaltes der Rübe herbeiführt hat. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 339—51. April. Měsic.) MACH.

Alessandro Pasqualini und Antonio Sintoni, *Kulturversuche aus dem Jahre 1903—1904*. Bezüglich des Getreides fanden Vf. bei 2 Vers., daß es sich im allgemeinen gleich bleibt, ob man zum Düngen Knochen- oder Mineralphosphat nimmt. Eine direkte Anwendung von basischem Phosphat ist nicht rätlich. Für Hanf ist wohl eine Düngung mit Salpeter- und Ammoniakstickstoff der mit organischem Stickstoff vorzuziehen. Bei der Kultur von Zuckerrüben gibt der Salpeterstickstoff bessere Ergebnisse als der Ammoniakstickstoff. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 799 bis 819. Forl. Kgl. landw. Station.) ROTH-Breslau.

Vittorio Peglion, *Ein Versuch mit den Azotophagen von Moore*. Vf. fand im allgemeinen die Ergebnisse der Unterss. von MOORE bezüglich des Impfens der Böden mit Azotophagen bestätigt. Gefäfs- und Feldverss. mit *Lupinella* (*Onobrychis sativa*) und *Trifolium ladino* (*Trifolium repens*) ergaben charakteristische deutliche Unterschiede in der Entw. der Pflanzen, die nach dem Impfen weit höher wurden und zahlreiche voluminöse Wurzeltuberkeln zeigten. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 769—84. [Juli 1905.] Ferrara.) ROTH-Breslau.

E. Haselhoff u. F. Mach, *Über die Zersetzung der Futtermittel durch Schimmelpilze*. Proben eines gewöhnlichen Reismehls, die ohne, bezw. mit Wasserzusatz im Zimmer und in einer gedeckten offenen Halle aufbewahrt wurden, zeigten nach 4-monatlicher Lagerung einen Verlust an organischer Substanz, welcher zunahm, je leichter die Feuchtigkeit Zutritt hatte, und in den angefeuchteten Proben erheblich größer war als in den nicht angefeuchteten. Der Verlust trifft nur das Fett. Das unverdauliche Protein nahm in den angefeuchteten Proben, der Gehalt an freien Fettsäuren in den nicht angefeuchteten Proben zu, im Verhältnis hierzu in den angefeuchteten Proben wieder ab; offenbar hat auch hier zunächst eine Zunahme stattgefunden, bis diese Verbb. ebenfalls den Schimmelpilzen, die sich besonders in den angefeuchteten Proben stark vermehrt hatten, zum Opfer gefallen sind.

Impfverss., bei denen sterilisierte, mit 5—50% W. versetzte Reismehlproben mit 2 aus dem Reismehl isolierten Schimmelpilzen, *Aspergillus oryzae* und *Penicillium glaucum*, geimpft und bei der *Aspergillus*-reihe nach 2 und 4, bei der *Penicillium*-reihe nach 3 und 7 Monaten untersucht wurden, haben folgendes ergeben: In den steril gehaltenen und in den nicht mit W. versetzten Proben trat keine, in allen anderen eine Fettabnahme ein, die bei einem gewissen Gehalt an W. ihr Maximum erreichte und auch bei stärkerem Wasserzusatz nicht mehr wesentlich stieg; diese Abnahme betrug im Mittel 85—86% des ursprünglichen Fettes. Mit der Fettabnahme ging eine solche der freien Fettsäuren parallel. Ähnlich verhielten sich auch die Pentosane und die sonstigen N-freien Extraktstoffe. Bemerkenswert ist, daß bei der *Aspergillus*-reihe in den mit 10% W. und mehr versetzten Proben nach 4 Monaten eine sich durch NH_3 -Geruch kenntlich machende erhebliche Abnahme des N-Gehaltes eintrat, obwohl Fremdinfection nicht nachzuweisen war; bei *Penicillium* war ein derartiger N-Verlust nicht bemerkbar. Der Gehalt an nicht

verdaulichem Protein erfuhr durch die Sterilisation eine Zunahme, nahm jedoch während des Vers. wieder ab.

Die auffallende Übereinstimmung der in Verlust geratenen Fettmenge mit dem mittleren Verdaulichkeitskoeffizienten des Reismehlfettes veranlaßte Verss. über die Einw. von *Aspergillus oryzae* auf das Fett verschiedener anderer Futtermittel. Auch hier entsprach die in Verlust gebrachte Fettmenge, mit Ausnahme des Fettes von Hafer- und Roggenstroh, der mittleren Verdaulichkeit des betreffenden Fettes. Weitere Verss., durch geeignet geleitete Verschimmelung der Futtermittel zu einer wenigstens annähernden *Bestimmung der Verdaulichkeit des Fettes* unter Benutzung von Futtermitteln zu gelangen, deren Verdaulichkeit durch die Versuchsstation Möckern bestimmt war, führten indessen zum Teil zu keiner guten Übereinstimmung, wenn auch die Abweichungen nicht derartig sind, daß nicht noch ein besserer Erfolg erwartet werden könnte. (Landw. Jahrb. **85**. 445—65. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Giuseppe Montini, *Fütterungsversuche mit Blutmelasse*. Bei diesen Verss. mit etwa 1-jährigen Kälbern, Milchkühen, Pferden, Schweinen u. Schafen traten keine Gesundheitsstörungen ein, vielmehr zeigte sich manchmal ein besseres Allgemeinbefinden. Am geeignetsten war die Verfütterung von Blut im Winter; in den anderen Jahreszeiten erforderte die Angewöhnung an die neue Ernährung längere Zeit. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 785—98.) ROTH-Breslau.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. L. Vogt, *Physikalisch-chemische Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen*. Vf. beabsichtigt, seine physikalisch-chemischen Anschauungen, soweit dieselben den Petrographen angehen, in mehreren Artikeln zu veröffentlichen. Im vorliegenden Heft werden zunächst einige der wichtigsten für die Kristallisation aus Lsgg. geltenden Gesetze beleuchtet, dann wird zur Anwendung dieser Gesetze auf Silikatschmelzlösungen (Silikatschmelzen und Eruptivmagmen) übergegangen, schließlic finden die Bildungsbedingungen der Feldspäte eine eingehende Würdigung. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, bezüglich der allgemeinen Anschauungen des Vfs. sei auf Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1904**. 49—50; C. **1904**. I. 1632 verwiesen. (TSCHERMAKs Mitt. **24**. 437—542. Kristiania.) ETZOLD.

G. Klemm, *Bericht über Untersuchungen an den sogenannten „Gneisen“ und den metamorphen Schiefergesteinen der Tessiner Alpen. III*. Im Anschluß an seine früheren Unterss. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 442—53; C. **1905**. I. 1666) betont Vf. erneut die protoklastische Natur der Granite seines Gebietes und beschreibt Profile, aus denen im Verein mit Analysen der Zusammenhang der Tessiner und Gotthardgranite hervorgeht. Am Schlusse werden nach Süden hin auftretende Kontaktgesteine kurz beschrieben. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 420—31. [26/4.*].) ETZOLD.

E. Ludwig, Th. Panzer u. E. Zdarek, *Chemisch-physikalische Untersuchung des alkalisch-muriatischen Säuerlings der Vitaquelle zu Sulz bei Gössing in Ungarn, und Heinrich Mache, Bericht über die Untersuchung der Vitaquelle auf Radioaktivität*. Die Quellen zu Sulz sind schon früher von MITTERMAYER (1825) u. von R. GODEFFROY (1884) untersucht worden. Die Vitaquelle hat eine Temperatur von 11,6° (Luft 27,2°); sie enthält in 10 000 g W.:

K ₂ SO ₄	KCl	NaCl	NaBr	NaJ	NaNO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₃ PO ₄
0,279	0,404	9,484	0,03	0,001	0,011	0,004	0,002 g
Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
11,420	0,005	0,120	5,564	0,016	2,368	0,034	0,058 g
Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂ halbgeb.	CO ₂ frei	Organ. C	Summe der festen Stoffe		
0,006	0,461	8,547	22,820	0,056	30,367 g.		

Vf. geben die Carbonate noch in Dicarbonate umgerechnet an, ferner die Grammionen der Bestandteile im l, und die Äquivalent-% der Bestandteile nach C. v. THAN. — D^o. des W. 1,004 509; E. — 0,22^o, woraus sich die Grammmol. u. -ionen pro l Mineralwasser = 0,120 ergeben. Der osmotische Druck entspricht 2,69 Atmosphären, die elektrische Leitfähigkeit wurde ebenfalls bestimmt. — Im W. fanden sich noch Cs, Rb, TiO₂. — Die Radioaktivität wurde mittels des Zirkulationsverf. festgestellt. Bei einer Temperatur der Quelle von 11,5^o ergab sich für den 7. Novbr. 1905 der Gehalt an Emanation in 1 l Gas 1000 i = 5,09, in 1 l W. = 1,91. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in der Quelle auch noch andere Emanationen vorhanden sind, die wegen ihrer Kurzlebigkeit hier nicht nachgewiesen werden konnten. (Wien. klin. Wchschr. 19. 474—77. 19/4. 1906. [27/11. 1905.] Wien.)

PROSKAUER.

A. Lacroix, *Die Auswurfsprodukte des Vesuvs*. Die durch Regen bereits konglomeratartig gewordenen frischen Auswurfsprodd. des Vesuvs bestehen zum größten Teil aus älterem Material, zum geringeren aus eben erst verfestigten. Ersteres gelangte durch den Einsturz des Kegels in den Eruptionsschlund, wurde dann wieder herausgeworfen und besteht aus Leukotephriten früherer Ströme, stark kristallinen, einst in Gängen erstarrten Prodd. und aus metamorphen Kalken. Alle Auswurfblöcke sind mit Alkalisalzen (Chlorüren und Sulfaten) imprägniert und durch dieselben entweder nicht verändert, wenn sie aus Tiefen kamen, in denen der Wasserdampf nicht kondensiert werden konnte, oder rot und braun gefärbt und mit Hämatitkristallen erfüllt, wenn sie aus der Nähe der Oberfläche stammen. Besonderes Interesse verdienen Blöcke, in denen nach geschehener Verfestigung drusige Silikate bei hoher Temperatur entstanden sind, wie solche schon von SCACCHI nach den Eruptionen 1822 und 1872 beschrieben worden sind. Es haben sich so angesiedelt: Hornblende, verschiedene Pyroxene, Biotit, Mikrosommit, Leucit, Sanidin, Apatit, Sphärohämatit, Magnetit, Breislakit (?), Marialith etc. Vf. weist darauf hin, daß ganz analoge Erscheinungen sich an den Konglomeraten des Mont Dore zeigen, und daß der jüngste Ausbruch des Vesuvs die beim Mont Pelée gewonnene Erfahrung bestätigt, daß nämlich die dynamischen Äußerungen einer Eruption vom physikalischen Zustand des Magmas (Fl. oder mehr oder minder vorgeschrittene Verfestigung) im Moment des Paroxysmus abhängen, nicht von dessen chemischer Beschaffenheit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1020—22. [7/5.*].)

HAZARD.

Analytische Chemie.

S. F. Acree, *Eine neue Form des Kaliapparates*. Nach dem Vf. absorbiert der nebenstehende App. (Fig. 61) CO₂ so gut und rasch, als nur immer Substanzen sicher und vollständig verbrannt werden können. Die Kugeln B und D sind, wie im Soxhletapp., verbunden u. mit Glaswolle gefüllt; auch außerhalb dieser, in C, befindet sich Glaswolle; 4 Ansätze E halten diese fest. Die von der Glaswolle abtropfende Fl. sammelt sich in F an; bei A ist ein Calciumchloridrohr angefügt

Der App. wiegt, wenn gefüllt, 60—65 g; er ist einfach und nicht leicht zerbrechlich. (Amer. Chem. J. 35. 309—11. April. 1/1. JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

S. F. Acree, *Apparat zur schnellen Fällung bei Elektroanalysen.* (Fig. 62.) *K* ist eine runde Platingazelektrode mit 2,5 Zoll Durchmesser. Der äußere Ring davon steht mit dem Arm *G* in Verb., der innere hält die Gaze fest; beide Ringe können durch einen Platindraht oder durch Gold zusammengehalten werden. *F* ist ein Glasstab. *K* wird

$\frac{1}{3}$ Zoll vom Boden des Becherglases *H* weggehalten u. trägt auf dem äußeren Ring den Glaszylinder *J* von gleichem Durchmesser; der obere Rand von *J* ist wenigstens $\frac{1}{4}$ Zoll unter der Oberfläche der zu elektrolysierenden Fl. Die rotierende propellerähnliche Elektrode *J* ist aus Platin und durch den Platindraht *E* im Glasrohr *C* eingeschmolzen,

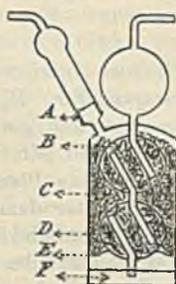


Fig. 61.

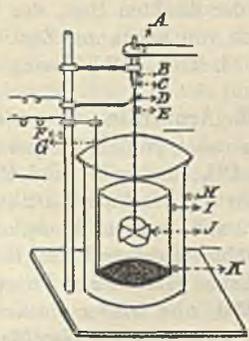


Fig. 62.

das im Glasrohr *B* mittels *A* rotiert. Durch Platindraht *E* erfolgt Zuführung des Stromes zu dieser Elektrode. Nach der gewünschten Stromstärke u. Spannung richtet sich der Abstand von *K* und *J*. Becherglas *H* kann, statt auf dem Stativ zu stehen, auch am Glasstab *f* festgehalten werden. — Der Hauptvorteil dieses App. ist, daß durch die Rotation von *J* sämtliche Fl. zur Gaze *K* dirigiert wird. — Zu beziehen von EIMER und AMEND. (Amer. Chem. J. 35. 313—16. April. [1/1.] JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

P. Gordan, *Versuche mit dem von Röhrig abgeändertem Gottlieb-Roese-Apparat.* Vf. untersuchte eine große Zahl Proben *Sahne*, *Voll-* u. *Magermilch* mit dem von RÖHRIG abgeänderten GOTTLIEB-ROESESCHEN App. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 531—38; C. 1905. I. 1734) und gleichzeitig nach dem GERBERSCHEN Verf. Die Resultate stimmen sehr gut überein, und die Ausführbarkeit der Methode ist eine rasche und bequeme. Wird das Verhältnis von \ddot{A} . zu PAe. geändert, um dadurch nach der Annahme THOMSENS (Landw. Ver.-Stat. 82. 387; C. 1905. II. 654) ein von den geringen Mengen Nichtfett wenigstens annähernd freies Fett zu erhalten, so bekommt man nur dann gute Resultate, wenn mindestens 15 ccm \ddot{A} . auf 35 ccm PAe. zur Anwendung gelangen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 224—27. Mai. PRAUST-Danzig.) DITTRICH.

Hermann Gardner, *Eine Flasche zum Ausfällen des Morphins.* Vf. empfiehlt zum Ausfällen des Morphins bei der Wertbest. des Opiums ein Glasgefäß von der Form eines kurzen, weiten Probierröhrchens, das mit einem Glasfuß versehen ist und mit einem einschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, über den von da ab noch zurückgebogene Rand des Gefäßes beträchtlich hinausragt. Die Basis des Stöpsels ist nach innen zu einem Kreiskegel mit einer Weite von 140° ausgebogen, um das Abtropfen der Fl. zu erleichtern. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 548. 12/5. Greenwich. MILLER Hosp.) LEIMBACH.

V. Hassreidter, *Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen?* (Vgl. S. 964.) Die Gleichung:

$$a - b = d + e$$

entspricht den tatsächlichen Verhältnissen um so weniger, je höher der Gehalt an Pb und Mg steigt, weil nicht alles Pb etc. in Sulfat übergeht. Zur Ermittlung des „schädlichen“, bzw. „noch austreibbaren“ Schwefels einer abgerösteten Blende bleibt die Wahl zwischen der Extraktionsmethode (mit Ammoniumacetat oder HCl) und der direkten Best. des Zinksulfat-S u. Sulfid-S. Der „nutzbare“ S einer Rohblende von bekannter Zus. ist nicht genau zu ermitteln. (Z. f. angew. Ch. 19. 522 bis 523. 23/3. [2/2.] Trooz.)

BLOCH.

L. Aronstein, *Über eine Methode zum Anzeigen kleiner Mengen weissen Phosphors neben großen Mengen Phosphoresquisulfür.* H₂, durch KMnO₄-Lsg. u. H₂SO₄ oder CO₂, durch W. und H₂SO₄ gewaschen und getrocknet, läßt man in einem T-Rohr mit trockner Luft zusammentreffen und leitet das Gasgemisch über das auf Ggw. von weissem Phosphor zu untersuchende Phosphoresquisulfür. Ist weisser Phosphor anwesend, so beobachtet man unter dem Einfluß des mit wenig Luft beladenen Gasstromes Phosphoreszenz, die verschwindet, sobald man mehr Luft einbläst, und wieder erscheint, wenn der Gehalt des Gases an Luft geringer wird. Reines Phosphoresquisulfür zeigt analoge Erscheinungen erst bei einer Temperatur von über 80°. Die Rk. gelingt noch mit 0,2% weissem Phosphor, wenn seine absol. Menge nicht unter 0,04 mg herabsinkt. Wird die Unters. an Material vorgenommen, das durch Terpentinöl, A. oder andere flüchtige Substanzen verunreinigt ist, so kommt die Rk. erst nach mehrere Minuten langem Durchleiten des Gasstromes zu Stande. Bemerkenswert ist, daß die Phosphoreszenzerscheinung auch noch nach 8 und mehr Tagen an dem ohne weitere Vorsicht aufbewahrten Material zu beobachten ist. (Chemisch Weekblad 3. 283—87. 5/5. [28/4.] Delft. Chem. Lab. der techn. Hoogeschool.)

LEIMBACH.

H. Wefers Bettink und W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Das Aufsuchen von Chloralhydrat in Leichenteilen.* Im Wasserdampfdestillat von Leichenteilen wurde die Isonitrilrk. erhalten, bei Erwärmung auf 50° mit NaOH u. Resorcin eine Rotfärbung, beides Rkk. auf Chlf. oder Chloralhydrat. Da bei der Fortsetzung der Wasserdampfdest. nach Alkalischemachen der Leichenteile die Isonitrilrk. in stärkerem Mafse als bei der Dest. der angesäuerten M. auftrat, war zu schliessen, daß Chloralhydrat vorlag, das durch Alkali in das leichter flüchtige CHCl₃ und Ameisensäure gespalten wurde. Um das Chloralhydrat aus den Leichenteilen zu isolieren, erwärmte man 125 g mit 250 ccm 95%ig. A. während 2 Stunden auf 70°, kollierte ab und wiederholte dasselbe zweimal mit 70%ig. A. Nach 24 Stunden filtrierte man alle Lsgg., dampfte den A. bei 25—30° im Vakuum ab, filtrierte wieder, machte mit NH₄OH schwach alkal. und schüttelte mit Ä. aus. Der hellbraun gefärbte, kristalline Rückstand der äth. Lsg. war Chloralhydrat.

Zur quantitativen Best. des Chloralhydrats ist von KIPPENBERGER eine Methode angegeben, die das Chloralhydrat als solches durch Wasserdampfdest. aus den Leichenteilen auszutreiben anrät, infolge der Schwerflüchtigkeit des Chloralhydrats aber zu wechselnden Werten führt. Denselben Fehler hat auch die Methode von ARGANCHELSKY, bei der außerdem nicht beachtet wird, daß beim Aufspalten des Chloralhydrats neben der quantitativ bestimmbaren Ameisensäure auch CO entstehen kann, das der Best. entgeht. Vf. selbst haben folgenden Weg eingeschlagen: Eine gewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjekts wird mit dem doppelten Volumen 70%ig. A. eine Stunde auf 50—60° erwärmt, in der Kälte

ausgepresst und dann noch zweimal mit 50%ig. A. ebenso behandelt. Nach vollkommener Abkühlung werden die Fll. filtriert, mit HNO_3 angesäuert und mit möglichst wenig AgNO_3 zum Ausfällen der Chloride versetzt. Der Überschuss von AgNO_3 wird durch Schütteln mit MgO entfernt und der dabei entstehende Nd. mit 60%ig. A. ausgewaschen. Die alkoh. Fll. werden jetzt 5 Stdn. lang mit Cl -freiem KOH gekocht und nach dem Abkühlen zur Best. der durch die Zers. des Chloralhydrats freigewordenen Cl als AgCl mit HNO_3 angesäuert u. mit AgNO_3 ausgefällt. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 487—94. 12/5. [April.] Utrecht. Pharm.-toxik. Lab.)

LEIMBACH.

E. Riegler, *Neuere Reaktionen auf Acetessigsäure*. Der vom Vf. (Münch. med. Wchschr. 50. Nr. 16) angegebene Nachweis der Acetessigsäure beruht darauf, daß bei Ggw. der letzteren im Harn eine diesem zugesetzte Jodsäurelsg. das mit hinzugefügte Chlf. farblos läßt, während es in Harnen ohne Acetessigsäure rot gefärbt wird; das von den Harnbestandteilen freigemachte Jod wird nämlich von der Acetessigsäure gebunden. LINDEMANN (Münch. med. Wchschr. 52. Nr. 29) verwendet statt Jodsäure die LUGOLSche Jodlsg., eine Abänderung, die Vf. billigt. Sehr verd. Harne werden in folgender Weise untersucht. Man versetzt 1—2 ccm n. Harn mit 2 ccm 10%iger Jodsäurelsg. und 3 ccm Chlf. und schüttelt; dadurch wird das Chlf. violett. Nun fügt man zu dieser Mischung 10 ccm von dem zu untersuchenden Harn und schüttelt wieder. Ist Acetessigsäure vorhanden, so wird das Chlf. wieder farblos. — Die ARNOLDSche Rk. (Wien. klin. Wchschr. 12. 541; C. 99. II. 146) führt man so aus, daß man in einen zylindrischen Scheidetrichter (40 ccm fassend, von 5 zu 5 ccm geteilt) 20 ccm von dem zu untersuchenden Harn bringt, mit 4—5 Tropfen konz. HCl und 10 ccm Ä. schüttelt, den Ä. sich absetzen läßt, die wss. Lsg. vom Ä. trennt, den zurückgebliebenen Ä. mit 10 ccm PAe. gut mischt und dann mit 1 ccm p-Aminoacetphenonlsg. und 1 ccm einer 0,5%igen NaNO_2 -Lsg. versetzt. Man schüttelt gut durch u. fügt 10 Tropfen 10%iger NH_3 -Lsg. hinzu. Die untere ziegelrote Flüssigkeitsschicht wird vorsichtig abgelassen, von der äth. Lsg. 4—5 ccm in einer Porzellanschale verdunsten gelassen und zu dem Rückstande 5—6 Tropfen konz. HCl gegeben. Es entsteht bei Ggw. von Acetessigsäure eine blauviolette Lsg. Zu einem anderen Teile der äth. Lsg. setzt man das halbe Vol. (also 5 bis 6 ccm) konz. HCl und schüttelt; die am Boden des Scheidetrichters sich absetzende Fl. wird blauviolett, wenn Acetessigsäure vorhanden ist. Die Rk. beruht auf B. von p-Diazoacetphenondiacetsäure. — Die für die Rk. zu verwendende p-Aminoacetphenonlsg. stellt man durch Lösen von 1 g des Phenons in 5 ccm konz. HCl (D. 1,2) und 100 ccm W. her. (Münch. med. Wchschr. 53. 448—49. 6/3. Jassy.)

PROSKAUER.

John Lothian, *Bestimmung von Kampfer in Kampferliniment*. Gegenüber von Anfechtungen, die seine Methode der Best. von Kampfer im Liniment von verschiedenen Seiten erfahren hat, macht Vf. ausdrücklich darauf aufmerksam, daß man das Öl in ca. 1 mm dicker Schicht ausbreiten und auf dem Wasserbad gleichmäßig durchwärmen muß. Er benutzt eine zylindrische Glasschale von 1 cm Höhe und 8 cm Durchmesser und füllt das Wasserbad besonders hoch mit sd. W. Unter diesen Umständen genügt in der Tat 1 Stunde Erwärmung, wie auch eine Anzahl neuester Verss. zeigte, in denen 94,94, 93,48, 96,42, 95,01, 98,37% des vorhandenen Kampfers als Gewichtsverlust bestimmt wurden. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 493—494. 28/4. [18/4.*] Edinburgh.)

LEIMBACH.

A. A. Bonnema, *Über die große Bedeutung der Gefrierpunktsbestimmung bei der Milchuntersuchung und über anormale Milch*. Der mittlere Gefrierpunkt liegt bei $-0,555^\circ$ und ist beeinflusst von der Ggw. aufgelöster, kristallisierbarer Körper. Die mittlere Zus. der Milch nordholländischer oder friesischer Kühe ist: 3% Fett,

3,5% Eiweißstoffe, 4,3% Milchzucker, 0,7% Mineralstoffe, 88,5% W. Die Menge zugesetzten W. läßt sich in folgender Weise berechnen: Wenn w das Gewicht des zugesetzten W. in g u. D der gefundene Gefrierpunkt in Graden unter 0° bedeutet, so läßt sich, da der Gefrierpunkt bei Vermehrung des aufgelösten Stoffes sich erniedrigt, bezw. bei Vermehrung des Lösungsmittels sich erhöht, die Gleichung aufstellen: $D = \frac{0,555 \cdot 88,5}{w + 88,5}$ oder $w = \frac{0,555 \cdot 88,5}{D} - 88,5$ und daraus der Prozent-

gehalt des eingefügten W. berechnen: $P = \frac{100 w}{100 + w}$. Der Einfluß der elektro-

lytischen und hydrolytischen Dissociation ist im allgemeinen schon sehr gering und wird noch vollständig aufgehoben, wenn man an Stelle von Gewichtsprozenten, wie man entsprechend der Gleichung für w sollte, Volumenprocente berechnet. Die schon von anderen beobachtete Erhöhung des Gefrierpunktes einige Stunden nach dem Melken der Milch erklärt sich mit der B. von NH_3 durch Bakterien, wodurch ein Teil der aufgelösten Phosphate niedergeschlagen wird, die bald danach eintretende Erniedrigung des Gefrierpunktes hängt mit der B. von Milchsäure ebenfalls durch Bakterien zusammen, wodurch ein Teil der unl. Phosphate in Lsg. geht.

Titrieren lassen sich die l. Phosphate mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und Phenolphthalein als Indikator. Das sauer reagierende primäre Na-Phosphat, NaH_2PO_4 , verwandelt sich mit NaOH unter B. von W. in das gegen Phenolphthalein neutral reagierende sekundäre Salz Na_2HPO_4 , das durch den geringsten Überschuf NaOH in das alkal. reagierende tertiäre Na-Phosphat übergeführt wird. Nach dem Kochen ist fast immer der Gefrierpunkt der Milch gestiegen. Kurz nach dem Kalben hat die Milch einen hohen Säuregrad, 4,5, ist reich an Phosphaten und arm an Chloriden, und dann kommt es auch vor, daß sie beim Kochen ihren Gefrierpunkt erniedrigt, weil die hydrolytische Spaltung der sekundären Phosphate zunimmt, die Milch schon lange Zeit milchgebender Kühe enthält dagegen wenig tertiäre Phosphate und viel Chloride, der Chlorgehalt schwankt von 68—140 mg Cl und beträgt im Mittel 108 mg auf 100 ccm Milch. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 434—44. 5/5. [April.] Apeldoorn.)

LEIMBACH.

E. Comanducci, Über den Oxydationsindex von Milch. Nach Vf. gebraucht eine bestimmte Menge reiner Milch zur Oxydation der in ihr enthaltenen organischen Substanzen immer die gleiche Menge $KMnO_4$, so daß man auf diesem Wege eine *Wässerung der Milch* erkennen kann. Zu diesem Zweck füllt man 10 ccm Milch mit destilliertem W. zu 1 l auf, fügt zu 10 ccm dieser Lsg. 20 ccm verd. H_2SO_4 (1:5), erhitzt im Wasserbade auf 60—70° und gibt während des Erhitzens tropfenweise $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ hinzu, bis die Rosafärbung mindestens 5 Min. bestehen bleibt. Je 1 ccm *Kuhmilch* erfordert zur Oxydation 50—52, *Ziegenmilch* 44—46, *Schafmilch* 43—48, *Eselsmilch* 55—58 u. *Frauenmilch* 53—60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. Diese Oxydationsindex genannten Zahlen sinken, wenn die Milch verfälscht ist; z. B. bei Zusatz von 10% W. zu reiner Kuhmilch waren nur 44, bei 20% 39, 30% 35, 40% 31, 50% 25, 60% 20, 70% 15, 80% 10 und bei 90% 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ zur Oxydation von 1 ccm Milch erforderlich. Bei einer zur Hälfte entrahmten Milchprobe erniedrigt sich auch der Oxydationsindex auf 44—46, wie etwa bei Zusatz von 10% W. Man wird daher jede Probe Kuhmilch mit einem Oxydationsindex unter 50 für verdächtig halten. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli 1906. April. [März.] Neapel. Kgl. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

W. Fahrion, Beiträge zur Fettanalyse. Vf. beschreibt verschiedene von ihm abgeänderte Methoden, welche er der Nachprüfung der Fachgenossen anheimstellt.

— 1. Zur Best. des Fettes in der Milch ändert er das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. in der Weise ab, daß er die mit A. und verd. Ammoniak versetzte Milch im Scheidetrichter erst mit 20, und sodann noch zweimal mit je 15 ccm PAe. ausschüttelt; durch Verdampfen der Auszüge erhält er das gesamte Milchfett. — 2. Für die Best. von Wasser u. Fett in Butter empfiehlt er, 2,5–3 g Butter in einem gewogenen Pt-Tiegel unter Umrühren mit einem gleichfalls gewogenen Glasstäbchen über kleiner Flamme zu erhitzen, bis das Fett klar ist. Nach dem Wägen wird das Fett mit PAe. ausgezogen und nach 1-stdg. Trocknen auf dem Wasserbade gewogen. Das Nichtfett wird auf gewogenem Filter gesammelt und dies sowohl wie der Pt-Tiegel bei 100–105° getrocknet. Nach Veraschen des Filters erhält man die Asche und kann daraus das organische Nichtfett berechnen. — 3. Im Butterfett, Kokosfett und Palmkernöl macht die Best. der HEHNERschen Zahl Schwierigkeiten, weil sie Fettsäuren enthalten, welche in W. nur swl. und schon weit unter ihrem Kp. auch ohne Wasserdampf teilweise flüchtig sind. Man bestimmt dann besser die Gesamtfettsäuren in Form ihrer Kalium- oder Natriumsalze. 2–3 g Fett werden verseift und die alkoholfreie Seifenslg. in einen Scheidetrichter gespült. Nach dem Erkalten u. Ansäuern mit HCl schüttelt man sie zweimal mit 25, bzw. 15 ccm Ä. oder PAe. aus. Den Auszug läßt man verdunsten, löst ihn in 25 ccm A., neutralisiert unter Zugabe von Phenolphthalein mit n. KOH oder NaOH und trocknet den Abdampfrückstand 3 Sdn. bei 105–110°. Ist n die Anzahl ccm n. NaOH und a das Gewicht der Na-Salze in mg, so ist $a - 22n$ das Gewicht der freien Säuren und $\frac{a - 22n}{n}$ deren mittleres Mol.-Gew. (bei Verwendung von n. KOH ist 22 durch 38 zu ersetzen). Aus den beigefügten Zahlen ist zu ersehen, daß Ausschütteln mit Ä. bei Butterfett größere Ausbeute an Fettsäuren als mit PAe. gibt, da Ä. offenbar die Buttersäure vollständiger auszieht als PAe. Während bei der RMZ. der am schwersten flüchtige Anteil der flüchtigen Fettsäuren nicht zum Ausdruck kommt, entzieht sich hier der am leichtesten flüchtige Anteil der flüchtigen Fettsäuren der Best. Bei Kokosfett und Palmkernöl erhält man mit Ä. und PAe. gleiche Zahlen. Da bei der Best. der RMZ. in Kokosfett relativ mehr flüchtige Fettsäuren im Destillierkolben zurückbleiben und hier dieselben fast vollständig gewogen werden, ließe sich diese Methode zum Nachweis von Kokosfett in Butter verwenden. — 4. Für die Best. der inneren Jodzahl, besonders im Schweinefett, gibt Vf. eine ausführliche Anweisung zur Abscheidung der fl. Fettsäuren (vgl. das Original). (Chem.-Ztg. 30. 267–68. 28/3.)

DITTRICH.

F. Utz, *Eine neue Farbenreaktion für Lebertran*. Bei einer Nachprüfung der Angaben von VOGT (S. 289) fand Vf.: Jede Art von *Dorschlebertran*: Ol. Jecor. vapor. parat., Ol. Jecor. Asell., Ia. Lofoten etc. gibt zunächst mit dem Reagens eine schöne indigoblaue Farbe, die allmählich in Rotviolett, schließlich in Grünlichbraun (Olivgrün) übergeht. *Japantran*: färbt rosa bis rot. *Delphintran*: rosa. *Robbentran*: rosa. *Waltran*: rosa. *Neufundlandtran*: rotbraun. *Spermöl*: rotbraun. In Gemischen von Dorschlebertran mit anderen Transorten tritt die blaue Farbe fast nur momentan auf und geht rasch in Rotbraun über. Hier gehört schon etwas Übung dazu, die blaue Farbe wahrzunehmen. Mehrere Proben von ganz bestimmt reinem, aber mehrere Jahre altem Dorschlebertran gaben eine schmutzig rotbraune, dann in olivgrün übergehende Färbung. *Olivöl* färbt sich mit dem Reagens blaugrün, dann rasch smaragdgrün. *Sesamöl*: grün. *Baumwollsaamenöl*: olivgrün. *Leinöl*: grün. *Hanföl*: blaugrün. *Maisöl*: blaugrün. *Fett aus Frauenmilch*: blutrot. *Schweinefett*: orange, dann rasch blutrot. Die gleiche butrote Farbe geben auch alle *Terpentin-* u. *Kienöle*. Nach diesen Verss. kann die LIEBERMANN-VOGTsche Rk. — mit der nötigen Vorsicht angewendet — als Ergänzung der übrigen

Befunde in vielen Fällen ganz gute Dienste leisten. (Seifensiederzeitung 33. 398 bis 399. 16/5. Würzburg.)
ROTH-Breslau.

L. Kiessling, *Versuche über Gerstentrocknung*. Bei der Trocknung des Getreides ist der Wasserverlust um so größer, je höher die Trocknungstemperatur ist, und je länger die Trocknung dauert; der relativ größere Effekt wird jedoch durch starke Wärme erzielt. Mit fortschreitender Trocknung findet eine Verzögerung der Wasserabgabe statt, welche offenbar ihren Grund darin hat, daß eine gewisse Menge W. zur organischen Struktur der Getreidesubstanz gehört u. dadurch fester gebunden ist. Sowohl durch Altern wie auch durch starkes Erhitzen wird die Keimkraft ungünstig beeinflusst und, wie aus einer Versuchsreihe hervorgeht, sogar unterdrückt. — Nach dem Schnitte keimt Gerste sehr schlecht, das Keimungsvermögen nimmt aber beim Lagern an der Luft von Tag zu Tag zu und erreicht nach 2 Monaten den Höhepunkt. Am besten war Gerste keimfähig, wenn sie einige Monate in fester Packung lagerte und dann gedroschen wurde. Durch gelinde künstliche Trocknung kann die Keimkraft nicht lagerreifer Gerste gesteigert werden, durch Steigerung der Temperatur tritt dagegen eine Schädigung ein. Ein Ersatz der durch die Lagerung vor sich gehenden Nachreife der Gerste durch künstliche Trocknung ist jedoch nicht möglich. (Z. f. ges. Brauw. 29. 289—91. 304—8. 4. u. 12/5. Weihenstephan. Kgl. Saatzuchanstalt.)
DITTRICH.

H. Hanow, *Die Farbbestimmung der Würze nach den Vereinbarungen auf dem V. internationalen Chemikerkongress zu Berlin im Vergleich zu dem früher angegebenen Farbentypus*. Nach den Berliner Vereinbarungen wird als Farbe diejenige Anzahl von ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. (12,7 g J, 40 g KJ im l) angegeben, welche, mit 100 ccm W. gemischt, eine gleiche Farbtiefe hervorrufen, wie sie bei der im Laboratorium gewonnenen Würze vorhanden ist. Während früher die Farbe auf eine 10%ige Würze umgerechnet u. in ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. angegeben wurde, wird jetzt die Farbe für eine Würze, die je nach Güte und dem Wassergehalte des Malzes höher oder niedriger sein kann, bestimmt und in ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. angegeben. Bei den zu untersuchenden Würzen schwankt der Balling von etwa 7,5 bis höchstens 9. Würde z. B. die Würze eines Malzes von 7,9 Balling 0,07 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung beanspruchen, so würde eine 10%ige Würze $7,9 : 10 = 0,17 : x$, d. h. 0,21 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlsg. entsprechen, (das ist 2,1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. nach den früheren Angaben). Um die Umrechnung der Farbe der schwächeren Würze auf 10%ige zu ersparen, hat Vf. Tabellen berechnet, aus denen für die jetzt übliche Farbangabe bei Kenntnis des Ballings der Würze die frühere Farbe, bezw. der Farbentypus, abgelesen werden kann. Die Genauigkeit der Farbbest. hört auf, wenn die Anzahl der ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. 0,3 für 100 ccm W. beträgt; in diesem Falle muß man, je nach der Farbtiefe der Würze, entsprechend verdünnen. (Wchschr. f. Brauerei 23. 238—40. 12/5.)
PROSKAUER.

W. Herder, *Über einige neue allgemeine Alkaloidreagenzien und deren mikrochemische Verwendung*. Vf. hat das Verhalten der einzelnen reinen Alkaloide gegen verschiedene Reagenzien u. das physikalische Verhalten der entstandenen Alkaloidnnd. studiert. Hierbei stellte sich heraus, daß die Schwerlöslichkeit der Ndd. sowohl bei den Alkali-, als auch bei den Erdalkaliquecksilberjodiden mit dem At.-Gew. des Alkali-, bezw. Erdalkalimetalles zunimmt, und daß im Gegensatz zu den in wss. Lsg. erzeugten Ndd. die in einer 30%ig. Chloralhydratlsg. entstandenen fast sämtlich sogleich kristallinisch sind. Es wurden daher zu den mikrochemischen Unterss. Lsgg. von Cäsium- und Bariumquecksilberjodid in 30%ig. Chloralhydrat-

lsg. verwendet und die Schnitte selbst ebenfalls in 30%ig. Chloralhydratlsg. eingelegt.

Empfindlichkeitsgrenzen reiner Alkaloide gegen Cäsiumquecksilberjodid in wss. (I.) und 30%ig. Chloralhydratlsg. (II.), sowie gegen Bariumquecksilberjodid in wss. (III.) und 30%ig. Chloralhydratlsg. (IV.):

	I.	II.	III.	IV.
<i>Berberin</i>	1 : 300 000	1 : 65 000	1 : 500 000	1 : 80 000
<i>Hydrastin</i> und <i>Canadin</i>	1 : 30 000	1 : 2 000	1 : 38 000	1 : 2 400
<i>Strychnin</i>	1 : 200 000	1 : 40 000	1 : 220 000	1 : 43 000
<i>Brucin</i>	1 : 40 000	1 : 10 000	1 : 41 000	1 : 11 000
<i>Chinin</i>	1 : 100 000	1 : 20 000	1 : 10 000	1 : 25 000
<i>Cinchonin</i>	1 : 90 000	1 : 10 000	1 : 100 000	1 : 12 000
<i>Coniin</i>	1 : 1 300	unter 1 : 1 000	1 : 1 300	unter 1 : 1 000

Fibraurea chloroleuca (Rhizom mit Wurzeln): Mit 30%ig. Chloralhydratlsg. ist der Nd. fast sofort kristallinisch. Das Berberin ist hauptsächlich in den Wandungen der die Gefäße begleitenden Sklerenchymfasern abgelagert. — *Hydrastis canadensis* (Rhizom mit Wurzeln): Die Alkaloide (Berberin, Hydrastin und Canadin) fanden sich nur im Parenchymgewebe. — *Strychnos nux vomica* (Wurzel, Stammrinde und Blätter): Bei der Wurzel sind die Alkaloide (Strychnin u. Brucin) im Korkgewebe, im ganzen Parenchym der Rinde, in den Markstrahlen und den sie verbindenden Brückchen enthalten, bei der Stammrinde scheint der Hauptsitz der Alkaloide der Kork und das darunterliegende Gewebe zu sein, während der Nachweis von Alkaloid in den Blättern nicht gelang. Da die Ndd. hier sehr undeutlich waren, wurden die mit dem Reagens behandelten Schnitte nachträglich mit W. rasch ausgewaschen u. in chromsäurehaltige H_2SO_4 , bezw. in HNO_3 gelegt. — *Cinchona Ledgeriana* (Stammrinde, Wurzelrinde, Stengel mit Blättern): Die Alkaloide (Chinin und Cinchonin) finden sich nur im Parenchymgewebe. — *Conium maculatum* (Früchte): Ein Nd. ist auch in wss. Lsg. nicht zu erhalten; die mit wss. Bariumquecksilberjodidlsg. behandelten Schnitte wurden daher mit W. rasch ausgewaschen und in eine mit 30%ig. Chloralhydratlsg. hergestellte, mit einigen Tropfen HCl angesäuerte, 0,5%ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. gelegt. Das Auftreten einer gelben bis braungelben Färbung ließ erkennen, daß das Alkaloid in erster Linie in den beiden letzten Zellreihen der Fruchtwand enthalten ist. (Arch. der Pharm. 244. 120—32. 3/5. Straßburg. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

W. Schellmann, Untersuchung einiger Rohkautschuksorten Ostafrikas. Bei der Wertbest. von Rohkautschuk handelt es sich in der Hauptsache darum, daß festgestellt wird, wie hoch der Wachverlust, d. h. der Gehalt an Substanzen ist, die bei dem in der Technik üblichen Waschprozeß entfernt werden, und zweitens um die Best. des Verhältnisses, in dem der Reinkautschuk zu den nicht auswaschbaren Nichtkautschuksubstanzen, vor allem zum Harzgehalte, steht. Vf. berichtet über vorläufige von diesen Gesichtspunkten aus vorgenommene Unterss. einiger ostafrikanischer Kautschuksorten, deren Waschverlust nach den Angaben deutscher Fabrikanten 20—40% betragen soll. Der Gehalt der untersuchten 6 Proben an Reinkautschuk schwankte zwischen 47,32 und 65,90%, das Verhältnis des Reinkautschuks zum Harz in 100 Gewichtsteilen dieser beiden Stoffe zusammen zwischen 93,35 : 6,65 und 87,95 : 12,05. Wenn auch die Qualität der untersuchten Rohkautschuksorten, soweit es den daraus bereitharen Kautschuk für die Technik anlangt, als gut bezeichnet werden kann, so wird doch der Handelswert durch die Menge der außer Kautschuk u. Harz darin enthaltenen Stoffe sehr herabgemindert. Vf. beabsichtigt, durch weitere Verss., festzustellen, ob es nicht vorteilhaft sein

würde, sowohl Eingeborenenprodd., als Plantagenkautschuk vor der Versendung einer mechanischen Reinigung zu unterziehen. (Der Pflanze 2. 1—6. 27/1. Sep. vom Vf.)

ALEXANDER.

E. Valenta, *Über die Verwendung von Dimethylsulfat zum Nachweis und zur Bestimmung von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen Fette, Öle, Terpentinöl und Pinolin*. Dimethylsulfat, $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, löst KW-stoffe der Benzolreihe oder läßt sich mit ihnen in jedem Verhältnis mischen, löst dagegen KW-stoffe mit offener C-Kette, also auch die Petroleumdestillate in der Kälte nicht, auch Harzöle sind nur schwierig darin löslich. Dies Verhalten läßt sich zum Nachweis und zur quantitativen Best. von Teerölen benutzen. In einen in $\frac{1}{2}$ ccm geteilten 100 ccm-Cylinder mit Glasstöpsel gibt man eine genau abgemessene Menge der zu untersuchenden Ölmischung und etwa die $1\frac{1}{2}$ —2-fache Menge Dimethylsulfat, ebenfalls genau gemessen. Nun schüttelt man eine Minute, liest nach Trennung der Schichten ab u. berechnet aus dem Volumen der unteren Schicht, wieviel Öl das Dimethylsulfat gelöst hat. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen, welche an einer Reihe selbst hergestellter Mischungen verschiedener Öle mit Teerölen erhalten wurden, sind sehr genau. Aus der Lsg. in Dimethylsulfat lassen sich die Teeröle durch Kochen mit Natronlauge wieder abscheiden; schüttelt man nach dem Neutralisieren des Alkalis mit Ä. aus u. wägt nach dem Verdampfen des Ä. das zurückbleibende Öl, so kann man die Methode, falls man auch das angewandte Ölgemisch gewogen hatte, zur gewichtsanalytischen Best. verwenden. — In Druckerschwärze muß nach Entfernung des Rußes der Firnis erst verseift werden; die der Lsg. mit Ä. entzogenen KW-stoffe werden nach dem Wägen in einer Platinschale mit Dimethylsulfat behandelt. Ebenso läßt sich das Verf. zur Trennung des Bzn. von den Bzl.-KW-stoffen verwenden.

Zum Schluß erwähnt Vf. noch das verschiedene Verhalten von Dimethylsulfat gegen Fette, Öle, Pinolin und Terpentinöl und hofft, dies zur Reinheitsprüfung für letzteres verwenden zu können. Da Dimethylsulfat giftige Eigenschaften besitzt, ist Vorsicht beim Gebrauch desselben zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 30. 266—67. 28/3.)

DITTRICH.

A. Robertson und A. J. Wijnne, *Toxikologische Mitteilungen*. Vf. berichten über 2 Fälle von *Alkoholvergiftung*, die sie durch Nachweis des A. im Magen, gemischt mit Magen- und Darminhalt, im Gehirn, Blut, Urin und in mit einer Niere vereiniger Leber festgestellt haben, und über einen Fall, wo der Tod infolge Einatmen von *Schwefelsäuredämpfen* eingetreten war, die sich entwickelt hatten, als man durch eine eiserne Röhre unmittelbar nach roher H_2SO_4 h. W. gegossen. Lunge und Blut des getöteten Arbeiters enthielten SO_2 -Gas und Spuren H_2S und Arsenik, das letzte wahrscheinlich als AsH_3 aufgenommen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 415—21. 28/4. [April.] Rotterdam.)

LEIMBACH.

G. und H. Frerichs, *Über den Nachweis einer Veronalvergiftung*. Vf. berichten über den Nachweis von Veronal in einem tödlich verlaufenen Vergiftungsfalle, wo der Patient Veronal an Stelle von Kamala erhalten hatte. Identifiziert wurde das aus dem Harn und einigen Leichenteilen isolierte Veronal durch eine Reihe von qualitativen Rkk., vor allem durch den F., der sich nicht änderte, als dieses Harnveronal mit einer anderen Probe Veronal gemischt wurde. (Arch. der Pharm. 244. 86—90. 3/5.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

W. Auerbach, *Eisenschüssiger Koks aus Kohle und Gichtstaub*. Wiederholte Beobachtungen hatten ergeben, daß mit einer Vermehrung des Aschengehaltes die physikalischen Eigenschaften des Koks sich verbesserten. Zweckmäßig erscheint es nun, den Aschengehalt durch Zusatz eines für die Hochofenschmelzung nutzbaren Materials bedeutend zu erhöhen. Besonders praktisch ist nach Vf. das Zuschlagen von *Gichtstaub* zu Kohle, wie er auf den Hochofenwerken, welche Feinerze verhütten, täglich in großen Mengen erhalten wird. Bei einem Gichtstaubgehalt von 7% wurden die besten Resultate erzielt. Wegen der Rentabilität des Verf., das natürlich besonders den Hüttenwerken zu empfehlen ist, die über eigene Koksöfen verfügen, sei auf das Original verwiesen. — In einer Nachschrift äußert sich A. Custodis, daß das Verf. genau identisch mit dem ihm patentrechtlich geschützten Verf. ist. Der gesiebte Gichtstaub braucht nur in Mengen von etwa 7% beim Einbringen der Kohle in das Stampfwerk entsprechend unter die Kohle gemischt zu werden. (Stahl u. Eisen 26. 475—78. 15/4.)

ROTH-Breslau.

Georg Schliebs, *Nochmals zur Ventilatorfrage im Schwefelsäurekammerbetrieb*. Polemik gegen NIEDENFÜHR (S. 878; vgl. auch S. 408). (Z. f. angew. Ch. 19. 671 bis 672. 13/4. [26/2].)

BLOCH.

Arthur L. Day und E. S. Shepherd, *Quarzglas*. Bisher war es nur möglich, klares Quarzglas durch Zusammenschmelzen von kleinen Quarzsplittern im Knallgasgebläse zu Gefäßen und Scheiben zusammenschmelzen. Bei Erhitzung des Quarzes durch Elektrizität traten verschiedene Übelstände auf, durch die verhindert wurde, daß größere klare Quarzstücke erhalten wurden. Nach mehreren Verss. gelang es den Vf., auf folgendem Wege dieses Ziel zu erreichen. Zuerst wurde das Quarzpulver ohne Druck auf 2000° oder mehr erhitzt, um genügend Dampf zum Austreiben der Luft zu entwickeln. Dann erhöht man den Druck auf wenigstens 500 „Pfund“, um ihn bei geringerer Temperatur (ca. 1500°) einige Zeit zu lassen, damit der Quarz zusammenfließt, ohne daß eine Reduktion des Quarzes durch Graphit erfolgt. Quarz wird durch sehr kleine Mengen von Oxyden gefärbt, man muß daher von reinem Material ausgehen. Die Flüchtigkeit des Quarzes kann entweder durch den großen Dampfdruck oder durch B. des Si aus SiO₂ veranlaßt werden. (Sonderabdruck aus Science 23. 670—72. Mai. [18/4.] Washington. Geophysical Lab. CARNEGIE-Inst.)

MEUSSER.

L. Guillet, *Einiges über Zementieren*. Gegenüber LEDEBUR (S. 611) weist Vf. zunächst auf verschiedene Mißverständnisse hin bezüglich der von ihm ausgeführten Unterss. und Schlusfolgerungen. Kohlenstoff allein vermag nach Vf. nicht zu zementieren. Die Verss. LEDEBURS sind nicht beweiskräftig. Bei einem praktischen Vers., der 300 Stdn. bei 1000° vorgenommen wurde, erreichte Vf. mit Zuckerkohle nur ein $\frac{2}{10}$ mm tiefes Eindringen des Kohlenstoffes. Den Grund dafür mißt Vf. der geringen Menge der in der Kohle enthaltenen Asche bei. Unter denselben Bedingungen erhielt man mit Holzkohle, der BaCO₃ begemischt war, 20 mm. In den meisten Fällen genügt der Aschengehalt der verwendeten Kohle, um das Zementieren, als durch eine Cyanverb. erfolgt, zu erklären. In einem einzigen Falle bestand die Asche der Zuckerkohle nur aus fast reinem Fe₂O₃. In diesem Falle aber konnten sehr wohl den Prozeß fördernde Bestandteile aus der Verpackung in Wirksamkeit treten. Vf. ersucht daher LEDEBUR, im luftleeren Raum bei Ggw. von

völlig reiner Zuckerkohle einen längeren Zementiersvers. anzustellen, um sich zu überzeugen, daß C allein nicht zementiert. (Stahl u. Eisen 26. 478—79. 15/4.)

ROTH-Breslau.

Max Kralupper, *Über die Beurteilung des Eisens aus seinem Kleingefüge*. In dem Vortrage wird hauptsächlich über Verss. berichtet, welche von BÖHLER und in der Materialprüfungsanstalt zu Charlottenburg vorgenommen wurden. Es handelte sich dabei um die Ermittlung des Einflusses eines Wolframzusatzes zum Eisen und um das beim Härten gegebener Stahlsorten entstehende Kleingefüge, resp. das Aufsuchen der günstigsten Temperaturen. (Österr. Z. f. Herg.-Hütt. 54. 162—66. 177—81. 190—93. 14/4.)

ETZOLD.

Felix B. Ahrens, *Rübenzuckerindustrie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. Vf. schildert auch das Brühverf. von STEFFEN, wie es in der Zuckerrfabrik Gostin mit Erfolg angewandt wird. (Chem. Ztschr. 5. 153—55. 5/4. 176—80. 20/4. 198—203. 5/5. 224—26. 20/5. Breslau.)

HAHN.

A. Vermehren, *Weitere Beiträge zur Lagerung von Rohzuckern*. Bei einem früheren Vers. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1904. Dezbr.) hatte Vf. festgestellt, daß sich 3 Rohzucker guter Qualität bei ca. einjähriger Lagerung vorzüglich gehalten hatten. Auch drei Rohzucker minderer Qualität, bezw. älterer Herst. haben sich, in gleicher Weise eingelagert, im allgemeinen gut gehalten. Der bei der Einlagerung 1 Jahr alte, sehr dunkelfarbige Zucker Nr. 1 nahm in Reinheit und Rendement nicht ab, auch die Alkalität (Phenolphthaleïn) hielt sich gut. Die Zunahme des Reduktionsvermögens, die nur dann beobachtet wurde, wenn nicht mit Bleiessig geklärt wurde, ist wahrscheinlich auf die Farbstoffe zurückzuführen. Der rötlichgelbe und an Ca-Salzen reiche Zucker Nr. 2 verlor trotz seiner sauren Rk. gegen Phenolphthaleïn nur 0,45 vom Rendement. Bei dem ebenfalls CaO-reichen und sauren Zucker Nr. 3 blieb das Rendement unverändert, und die Reinheit nahm nur unwesentlich ab. Der Differenz zwischen direkter und Inversionspolarisation ist nach Vf. eine Bedeutung für die Lagerung wahrscheinlich nicht zuzuschreiben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 513—17. Roswadje.)

MACH.

C. Bleisch u. K. Runck, *Über das Nachdunkeln der hellen Biere*. Vf. prüfen die Gründe, welche zur Zufärbung der hellen Biere führen können. In den Bereich der Unterss. wurden Hopfenauszüge u. gehopfte Laboratoriumswürze gezogen und in den vergorenen Würzen die Farbe mit dem LINTNERSchen Kolorimeter bestimmt u. auf $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. bezogen. Es zeigte sich, daß besonders das Wasser von großer Bedeutung ist, da ein starker Gehalt an CaCO₃ die Zufärbung ungemein begünstigt, während Gips mehr die grünlichgelbe Farbe bewirkt. Es ist daher zur Vermeidung von Zufärbungen ein gründliches Auskochen des CaCO₃ sehr zu empfehlen, weniger ein Gipsen des W. und dergl. Bei Verwendung verschiedener Hopfensorten mit dem gleichen CaCO₃-haltigen W. zeigte es sich, daß, je blasser der Hopfen, um so geringer die Zufärbung ist, und daß das zufärbende Prinzip im wesentlichen die Hopfenbestandteile sind; ältere und scheckige Hopfen geben stärkere Zufärbungen. Eine Zufärbung wird ferner bewirkt durch Temperaturerhöhung in großen Pfannen und tiefen Würzschichten, besonders bei Wässern mit viel vorübergehender Härte. Auch die Lüftung der Würze erhöht Zufärbung bedeutend, während sie bei Luftabschluss verhindert wird. — Die Metalle der Pfannen haben kaum irgend welchen Einfluss, vorausgesetzt, daß bei eisernen Pfannen die Gerbsäure des Hopfens sich nicht direkt mit Eisen verbinden kann. Ebenso ist es gleichgültig, ob Feuer- oder Dampfkochung angewendet wird. (Z. f. ges. Brauw. 29. 277—82. 4/5. Kgl. Akademie Weihenstephan.)

DITTRICH.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii*. 3. Mitteilung. Vf. berichtet über den Ausfall weiterer Anzapfungsverss. (vgl. S. 713). (Der Pflanze 2. 30—44. 10/3. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

W. Schellmann, *Plantagenkautschuk*. Vf. bespricht zunächst die allgemeinen Grundsätze, die für den plantagenmäßigen Anbau von Kautschuk maßgebend sind, und berichtet dann über die Unters. bestimmter Kautschuksorten von Manihot Glaziovii, Ficus elastica und Castilloa elastica. Die Unterss. zeigen, daß es von großer Wichtigkeit ist, die Beschaffenheit des Kautschuks zu kennen, den das Pflanzenindividuum liefert, von dem Samen u. Stecklinge für den Anbau entnommen werden sollen. (Der Pflanze 2. 9—20. 27/1. u. 10/2. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

B. M. Margosches, *Einiges über das Zelluloid, seine Herstellung, Eigenschaften. Untersuchung, Verarbeitung und Verwertung*. Vf. liefert einen Gesamtüberblick über das ganze Zelluloidgebiet bis in die neueste Zeit an Hand genauer Literaturangaben. (Sonderabdruck aus Zelluloid-Ind. 1900/1. 1901/2. 1902/3. 1903/4. 1904/5. 118 Seiten; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Ludwig Sieder, *Oxyliquit*. Oxyliquit ist fl. Luft in Mischung mit oxydablen Substanzen, besonders Holzkohle. Die Brisanz von Mischungen mit KW-stoffen etc. wächst mit der Verbrennungswärme der einzelnen Körper. An Stelle von Kieselw. hat sich die Anwendung von Petroleum, Korkkohle als Aufsaugemittel bewährt. Die Wrkg. des Sprengstoffs ist gut, doch leidet er besonders an dem Übelstand, daß besonders bei geringen Bohrlochdurchmessern die Wirksamkeit infolge der raschen Verdampfung der fl. Luft stark zurückgeht. Durch Anwendung geeigneter Hülsen läßt sich eine größere Lebensdauer erreichen. In neuerer Zeit wird statt fl. Luft hochprozentiger fl. O verwendet. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 87—89. 15/3. München.) BLOCH.

H. Rohne, *Vigorit und Holmgrens*. Bericht über Verss. mit den neuen Sprengstoffen Vigorit und Holmgrens bezüglich ihrer Wrkg. als Granatenfüllung. Der letztere soll sich besonders dadurch auszeichnen, daß er bei Rohrkrepierern nur partiell explodiert und infolgedessen das Geschütz nicht zerstört. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 109. 1/4. Berlin.) BLOCH.

V. Bøgh, *Vergleichende Versuche über den gerbenden Effekt einiger Gerbmateriellen*. Mit denjenigen Gerbmateriellen, die bei der Analyse den größten Gehalt an „gerbender Substanz“ aufweisen, erhält man noch nicht das beste Gewichtsrendement an Leder in der Praxis. Die Haut verhält sich sehr verschieden gegen die gerbenden Substanzen, je nachdem die letzteren im Überschuss wie in der praktischen Gerberei oder aber in ganz kleinen für eine Sattgerbung ganz unzulänglichen Mengen, wie bei der Analyse, vorhanden sind. Im Anschluß an die Unterss. von YOUL und GRIFFITH (J. Soc. Chem. Ind. 20. 426; C. 1901. II. 244) hat Vf. vergleichende Verss. angestellt u. gefunden, daß *Quebrachoholz* im Verhältnis zu seinem Gehalt an gerbenden Substanzen das beste Gewichtsrendement gibt, danach folgt die *Birkenrinde*, dann die *Eichenrinde* u. zuletzt die *Fichtenrinde* (Rinde der *Picea excelsa*). Bei Kombinationsverss. dieser Gerbmateriellen ergab sich im großen und ganzen, einzelne Unregelmäßigkeiten ausgenommen, dieselbe Reihenfolge. Die in Tabellen niedergelegten Versuchszahlen dürften direkt für die Praxis verwertet werden. (Collegium 1906. 126—32. 21/4. u. 134—35. 28/4. [6/2.] Kopenhagen.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 40 a. Nr. 169138 vom 24/5. 1905. [2/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165455 vom 24/3. 1905; vgl. S. 165.)

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren der Zugutemachung von zinkhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen*. Die Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Ätznatron, bezw. der B. von Natriumzinkat, wodurch die Entzinkung dreier Erzmengen mit nur einmaliger Anwendung der Ätznatron-Natriumsulfatlsg. ermöglicht ist. Zu dem Ende verfährt man nun in der Weise, daß man aus einem ersten Teil der durch Behandlung des Gutes mit mit W. verd. Schwefelsäure erhaltenen Zink- u. Magnesiumsulfatlsg. mittels Ätzkalks Zinkhydroxyd und Magnesiumhydroxyd fällt, den Zinkgehalt des Nd. durch Behandlung des letzteren mit Ätznatron-Natriumsulfatlauge in Lsg. führt, mit dieser Lsg. die aus einer zweiten Erzmenge mittels durch Natriumsulfatlsg. verd. Schwefelsäure gewonnene Zink- und Magnesiumsulfatlsg., unter Umwandlung des Natriumzinkats in Natriumsulfat und Niederschlagen des Zinkgehalts beider Lsgg. und des vorhandenen Magnesiumgehalts in Form der Hydroxyde umsetzt und dem Nd. das Magnesiumhydroxyd entzieht durch Umsetzung mit einem zweiten Teile der aus dem Gute mittels wasserverd. Schwefelsäure erhaltenen Zink- und Magnesiumsulfatlsg.

Kl. 40 a. Nr. 169494 vom 11/8. 1904. [3/4. 1906].

Société anonyme des mines des Bormettes und Alfredo Lotti, Bormettes, Frankr., *Verfahren zum Abrösten und Sintern von geschwefelten Blei- oder Kupfererzen durch Verblasen in Gegenwart von Schlacke oder Stein*. Bei diesem Verf. dient die Schlacke im schmelzflüssigen Zustande als Sinterungsmittel, wobei gleichzeitig ein Teil des Schwefels verflüchtigt oder verbrannt wird. Demgemäß werden die Erze mit der schmelzflüssigen Schlacke vermischt, wobei dicke Rauchwolken von Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd entweichen, worauf die erstarrte M. dem Windstrom ausgesetzt wird.

Kl. 40 b. Nr. 169301 vom 11/10. 1903. [2/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155908 vom 29/7. 1903; vgl. C. 1904. II. 1679.)

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Bronzen von sehr hoher Zugfestigkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse*. Wesentlich bessere Resultate werden nun noch erzielt, wenn die nach dem Verf. des Hauptpat. erhaltene Atomgewichtsverbindung mit Kupfer und Aluminium zusammenschmolzen wird.

Kl. 40 c. Nr. 169208 vom 2/8. 1902. [2/4. 1906].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen*. Das Verf. betrifft die Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen unter Zuschlag von nur so viel Reduktionskohle, daß im wesentlichen nur der Blei- und Silbergehalt zu Metall reduziert wird, während fast alles Zink in die Schlacke geht. Zu dem Ende wird das Verf. nicht im Schachtofen, sondern in einem luftdicht abgeschlossenen elektrischen Ofen ausgeführt, wobei infolge Vermeidung eines Kohlenüberschusses die angestrebte teilweise Reduktion der Metalloxyde gesichert wird.