

## Apparate.

M. C. Schuyten, *Auch ein automatischer Filtrierapparat.* Vf. empfiehlt zum Auswaschen von Ndd. den in der Fig. 52 abgebildeten Apparat, welcher vor dem von WINKLHÖFER (S. 522) beschriebenen den Vorzug hat, daß er eine mehrere Tage andauernde Auswaschung zuläßt. Flasche A enthält die Waschflüssigkeit, das Rohr B ermöglicht den Zutritt der Luft und kann höher oder niedriger gestellt werden, hierdurch und durch den Hahn C läßt sich die Ausfließgeschwindigkeit regeln; das Rohr D wird zweckmäßig am einen Ende zu einer Spitze ausgezogen, welche mitten über der auszuwaschenden Substanz mündet. Vor Benutzung des App. kann man die Dauer der Auswaschung bestimmen; eine Flasche von 1400 ccm Inhalt gab z. B. in 1 Minute 40,6 Sekunden 25 ccm W. ab und brauchte somit ca. 93 Minuten =  $\frac{1400}{25} \times 1$  Minute

40,6 Sekunden zur Entleerung. (Handelingen van het vijfde Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge op 29 September 1901. 2 SS. [August.] Antwerpen. Physik. Abt. des Städtischen Pädologischen Lab. Sep. v. Vf.)

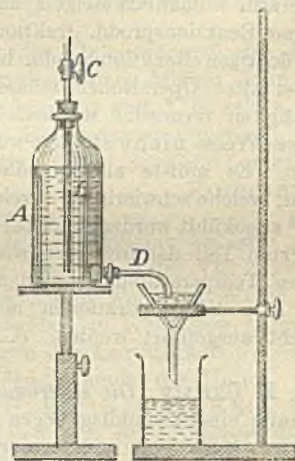


Fig. 52.

HENLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Henri Moissan, *Über eine neue Methode zum Arbeiten mit flüssigen Gasen in geschlossenen Röhren.* Vf. berichtet über einige Erfahrungen, welche er beim Arbeiten mit flüssigen Gasen gemacht hat. Die angewandten Kältemischungen: Früher arbeitete der Vf. mit einem Gemisch von fester Kohlensäure in Äthylalkohol, welche beim langsamen Verdunsten  $-80^{\circ}$  ergab. Zur Beschleunigung der Verdunstung wurde trockene Luft durchgeleitet, wobei  $-85^{\circ}$  erreicht wurden. Bei Anwendung von fester  $\text{CO}_2$  und Chlormethyl oder Äthylaldehyd wurden  $-90^{\circ}$ , mit Aceton und  $\text{CO}_2$   $-98^{\circ}$  erreicht. Letzteres Gemisch wendet Vf. nunmehr meistens an. Wird die zum Verdunsten des Gemisches durchgeleitete Luft durch ein zweites Gemisch erst abgekühlt und dann durch das erste geleitet, so kann die Temperatur bis  $-110^{\circ}$  erniedrigt werden. Zur Erreichung noch niedrigerer Temperaturen wird flüssige Luft oder Sauerstoff unter Anwendung des Vakuums benutzt.

Zum Schließen der Röhren, welche flüssige Gase enthalten, kühlt Vf. die

Röhre bis zum Erstarren des Inhaltes ab, dann wird die Röhre evakuiert, und läßt sie sich dann leicht zuschmelzen.

Zum Aufbewahren der flüssigen Gase wendet Vf. Krystallröhren von 10 mm äußerem und 6 mm innerem Durchmesser an. In diesen Röhren konnten flüssiges  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  jahrelang aufbewahrt werden. Bei stärkeren Drucken, zum Aufbewahren von flüssigem Acetylen und  $\text{HJ}$ , werden Röhren von 7 mm äußerem und 3 mm innerem Durchmesser angewandt. Erreicht der Innendruck 300 Atmosphären, so werden Röhren von 1,5 mm innerem und 6 mm äußerem Durchmesser benutzt. — Beim Erstarrenlassen des *Acetylens* wird dieses krystallinisch. Dieses feste Acetylen verbrennt, an einem Punkte angezündet, wie Campher.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche bei Einw. von Verb. auf flüssige Gase entstehen, erfolgt in der Weise, daß der Röhreninhalt zum Erstarren gebracht wird. Nach dem Abscheiden der ausgezogenen Spitze läßt man die Temperatur allmählich steigen, und kann man auf diesem Wege die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodd. fraktioniert auffangen. Die bei gewöhnlicher Temperatur nichtflüchtigen Reaktionsprodd. bleiben dann in der Röhre zurück.

Bei allen Operationen müssen möglichst reine Gase angewandt und jede Spur Feuchtigkeit vermieden werden. Alle Rkk., bei welchen sich  $\text{H}$  entwickelt, können in dieser Weise nicht studiert werden, weil infolge des zu hohen Druckes die Röhren platzen. Es müßte alsdann die Abkühlung bis zum Erstarren des  $\text{H}$  fortgesetzt werden, welche schwierig zu erreichen ist. Außerdem platzen die Röhren, welche auf  $-200^\circ$  abgekühlt worden sind, bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Diese Schwierigkeit kann zum Teil dadurch vermieden werden, daß man die Röhren sehr langsam die höheren Temperaturen annehmen läßt und sie längere Zeit auf  $-110^\circ$  bis  $-50^\circ$  hält. Alle diese Operationen müssen, weil sie immer gefährlich sind, mit großer Vorsicht ausgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 767—71. [11/11.\*])

HESSE.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen*. Die Spannung einer Cyanidlg. gegen Kupfer sinkt bei fallender Cyankaliumkonzentration von etwa  $+0,9$  Volt in normaler auf  $0,15-0,37$  in  $\frac{1}{100}$ -n. u.  $-0,3$  Volt in  $\frac{1}{1000000}$ -n. Lsg. Bei Zink in Cyankalium liegen die Spannungen zwischen  $+1$  u.  $-0,6$  Volt. Bei Gold sind sie etwa  $+0,4$  in normaler,  $+0,05$  in  $\frac{1}{100}$ -n. u.  $-0,622$  in  $\frac{1}{1000000}$ -n. Lsg.; in normaler Chlorkaliumlg. ist die Spannung  $-0,487$ , in normaler Kalilauge  $-0,381$ . (Elektrochem. Ztschr. 8. 181—86.)

BODLÄNDER.

M. C. Schuyten, *Kritische Bemerkungen über Schmelzpunktsbestimmungen*. Die Beobachtung, daß viele organische Verb. im Trockenschrank bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als man nach der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten F.-Bestimmung erwarten sollte, und ferner die Thatsache, daß zwei für den F. eines Körpers von verschiedenen Autoren angegebene Zahlen nur selten übereinstimmen, haben den Vf. zu einer Unters. dieser Verhältnisse veranlaßt. Dabei hat sich gezeigt, daß Ausgangstemperatur, Schnelligkeit des Erhitzens, Oberfläche der Substanz, Stärke der Flamme und Beschaffenheit des Thermometerglases von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis der Bestimmung sind u. z. B. bei der Stearinsäure Differenzen zwischen  $27^\circ$  und  $57,5^\circ$  verursachen. Hieraus schließt Vf., daß die meisten der heute als bekannt angenommenen Schmelzpunkte keine absolute Zuverlässigkeit beanspruchen können, und daß es von hohem Werte sein würde, eine neue Methode aufzufinden, welche die Bestimmung eines absoluten, unveränderlichen Schmelzpunktes für einen jeden Körper erlaubt. (Handelingen van het vijfde Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge op 29 September 1901. 3 SS. [März.] Antwerpen. Sep. v. Vf.)

HENLE.

H. L. Wells, *Allgemeine Betrachtungen über Haloiddoppelsalze*. Vf. giebt eine

umfangreiche Zusammenstellung von Haloiddoppelsalzen, nach Typen geordnet, welche durch das Verhältnis der Anzahl der Atome der beiden Metalle bestimmt werden. Die Tabelle beschränkt sich auf die Salze der Alkalimetalle, des Ammoniums und einwertigen Thalliums. Die vergleichende Unters. zeigt, daß die Wertigkeit der negativen Halogenverbb. wenig oder gar keinen Einfluß auf die Typen der Halogen-doppelsalze besitzt, welche sie bilden. Die Kombinationsfähigkeit der negativen Haloidverbb. ist ferner, wie auch immer ihre Wertigkeit sein mag, nahezu die gleiche, wie die der Alkalihaloiden.

Besonders bemerkenswert ist das Vorwalten einfacher Typen unter den Doppelsalzen. So machen diejenigen der Verhältnisse 2:1 und 1:1 über 71% der ganzen Zahl aus. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, daß Wertigkeit die Verhältnisse, nach denen sich die Halogenverbb. vereinigen, nicht beeinflusst. Die Leichtigkeit der B. der Haloiddoppelsalze wächst an von Jodiden zu den Fluoriden; aber andere Analogien und gesetzmäßige Abstufungen, welche in einzelnen Fällen aufgefunden sind, besitzen keine allgemeine Gültigkeit.

Nach ihrem Verhalten in Lsg. lassen sich die Halogendoppelsalze in drei Gruppen einteilen: 1. in solche Salze, welche komplexe Ionen bilden; 2. in solche, welche aus W. oder verdd. SS. krystallisiert werden können; und 3. in solche, welche für ihre B. die Ggw. eines Überschusses eines ihrer Komponenten erfordern. (Amer. Chem. J. 26. 389—408. 15/11. [Mai.] New-Haven, Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.)

FAHRENHORST.

Harry C. Jones und James M. Douglas, *Die Dissociation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen*. Die Verss. der Vf. bezweckten, zu untersuchen, ob die Temperatur auf die Dissociation von Elektrolyten irgend welchen Einfluß hat, und eventuell die Größe derselben zu bestimmen. Eine historische Einleitung eröffnet die Arbeit. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der Methode von KOHLRAUSCH ausgeführt; in den Rahmen der Unters. wurden folgende Verbb. gezogen: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, KCl, KBr, KJ, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KMnO<sub>4</sub>. Die Unterss. dehnen sich über Temperaturen von 0—35° aus.

Aus den Resultaten der Arbeit geht hervor, daß die Größe der Dissociation von der Temperatur unabhängig ist, ein Schluß, welcher mit früheren Resultaten von JONES übereinstimmt. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wächst für SS., Basen und Salze mit zunehmendem Volum an; für die Salze wächst der Temperaturkoeffizient ferner mit der Temperatur, für SS. und Basen dagegen ist die Veränderung so gering, daß sich nicht feststellen läßt, ob überhaupt ein Einfluß stattfindet oder nicht.

Während der Temperaturkoeffizient der Dissociation verschwindend klein ist, ist derjenige der Leitfähigkeit sehr groß. Da die Leitfähigkeit beruht auf der Anzahl der vorhandenen Ionen und der Geschwindigkeit, mit welcher sie sich bewegen, erstere Größe aber durch die Temperatur, wie nachgewiesen, nicht verändert wird, so muß der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit in einer Vermehrung der Ionengeschwindigkeit seinen Grund haben. (Amer. Chem. J. 26. 428—53. 15/11. [Juni.] JOHN HOPKIN'S Univ. Chem. Lab.)

FAHRENHORST.

Dioscoride Vitali, *Leichte Vorlesungsexperimente zur Demonstration der Dissociation des Salmiaks und anderer Ammoniumsalze durch Wärme*. Erhitzt man ein Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kalium für sich, so entwickelt sich kein Jod. Erhitzt man das Gemenge aber in Ggw. von Salmiak, so entwickeln sich alsbald Joddämpfe, weil durch die Dissociation des Salmiaks HCl in Freiheit gesetzt wird, und diese nach der bekannten Gleichung mit Jodid und Jodat reagiert. Auch

in wss. Lsg. spaltet Salmiak aus Jodid und Jodat Jod ab, ebenso Ammoniumsulfat beim Erwärmen. Auch aus Bromid und Bromat wird durch Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Brom und aus Chlorid und Chlorat Chlor entwickelt. (Boll. Chim. Farm. 40. 721 bis 723. Nov. [Juni.] Bologna.)  
FROMM.

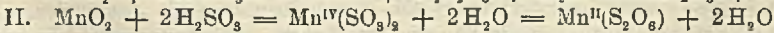
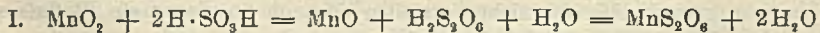
### Anorganische Chemie.

A. Chassy, *Über die Bildung des Ozons*. Vf. untersuchte, wie der Ozongehalt bei der Einw. des elektrischen Effluviums mit der Zeit bei konstanter Stromintensität zunimmt. Es ergab sich zunächst, daß das Gesetz des Anwachsens des Ozongehalts das gleiche ist, welche Stromintensität auch angewandt wurde. Ein schwacher Strom giebt dasselbe Resultat wie ein starker Strom, vorausgesetzt, daß er lange genug einwirkt, und daß das Gas genügend langsam durchströmt. Nimmt man zur Zeiteinheit diejenige Durchgangsdauer, welche notwendig ist, um  $\frac{1}{2}\%$  der Sauerstoffmasse in Ozon zu verwandeln, so ergibt sich folgendes Gesetz:

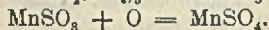
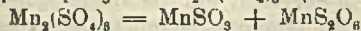
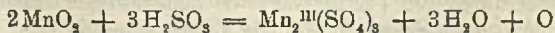
Dauer	Ozonmenge	Dauer	Ozonmenge	Dauer	Ozonmenge
1	5	7	25,0	20	44
2	9,1	8	27,2	36	54
3	12,7	10	31,5	60	64,5
4	16,1	12	34,5	90	70,5
5	19,2	14	37,4	120	73,0
6	22,2				

Es ergibt sich also, daß die Menge des Ozons nach einem Grenzzustande strebt, welcher von der Zeit, nicht von der Stromintensität abhängig ist. Genau ist die Grenze schwer festzustellen. Mittels obiger Tabelle kann man die Kosten berechnen, die zur Erreichung des verschiedenen Gehalts an Ozon nötig sind. Zur Erreichung eines Gehalts von  $70\%$  ist demnach eine 90-mal größere Ausgabe nötig, als zur Erreichung von  $5\%$ . Es ist also vorteilhaft, den Ozongehalt nicht zu stark anzureichern und für gute Zirkulation der Gase Sorge zu tragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 789—91. [11/11. \*])  
HESSE.

Julius Meyer, *Über die Bildung der Dithionsäure*. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine k. wss. Suspension von Braunstein entsteht bekanntlich *dithionsaures Mangan*. Daß die Rk. sich im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen vollzieht:



hält der Vf. für unwahrscheinlich. Da sich neben dem Dithionat noch Mangano-sulfid und -sulfat bilden, giebt er den Verlauf des Prozesses durch folgendes Schema wieder:



Es wäre hiernach primär das Auftreten von *Mangansulfid* zu erwarten, dessen B. der Entstehung von Mangantrichlorid aus  $\text{MnO}_2 + \text{HCl}$  (NEUMANN, Monatshefte f. Chemie 15. 439) analog sein würde. Das Mangansulfid ließe sich jedoch weder als solches, noch in Form eines Doppelsalzes isolieren, dagegen gelang der Nachweis von Mangano-sulfid. — Leitet man in aufgeschlämmtes Ferrihydroxyd  $\text{SO}_2$  ein, so erhält man zunächst eine tiefrote Lsg. von Ferrisulfid, die sich aber alsbald unter B. von Ferrosulfid u. -dithionat entfärbt. — In gleicher Weise entstand mit *Kobalhydroxyd*

zuerst eine bräunliche Lsg. von Kobaltisulfid; bald aber trat Rosafärbung der Fl. ein, welche nunmehr Kobaltosulfid und -dithionat enthält. — Auch Nickelhydroxyd verhielt sich wie die beiden anderen Hydroxyde der Eisengruppe. — Bleisuperoxyd wurde von  $\text{SO}_2$  nicht merklich verändert. — Bariumsuperoxyd gab langsam Ba-Sulfat; ebenso verhielten sich Na- u. Mg-Superoxyd. Mit Merkurioxyd entstand ebenfalls kein Dithionat; *Wasserstoffhyperoxyd* führte das  $\text{SO}_2$  langsam in Schwefelsäure über. — Die Peroxyde sind demnach nicht fähig, die schweflige S. zu Dithionsäure zu oxydieren. — Die Ermittlung der molekularen Leitfähigkeit des  $\text{BaS}_2\text{O}_8$ , sowie des Molekulargewichts des Na- und Ba-Dithionats auf kryoskopischem Wege gab auf eine zweibasische Säure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. OSTWALD, Z. physik. Ch. 1. 106) passende Werte. — Zur *Bestimmung des Schwefels in den Dithionaten* empfiehlt der Vf., die Salze 2 Stunden mit etwas Salpeter und Chlorbarium im Rohr auf  $180^\circ$  zu erhitzen, wodurch sich Ba-Sulfat bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3606—10. 9/11. [28/10.] Chem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Paul Köthner, *Das reine Tellur und sein Atomgewicht*. Der Umstand, daß im Widerspruch gegen das periodische System das *Atomgewicht* des Tellurs höher als das des Jods gefunden worden ist, hat die Neuunters. des Tellurs veranlaßt. Die bisherigen Verss. aus dem Tellur ein Element mit höherem Atomgewicht abzuscheiden, sind mißlungen (STAUDENMAIER; MORRIS, FAY und EDGERLY; METZNER; CHIKASHIGÉ); das BRAUNER'sche Austriacum wurde nicht wieder gefunden; auch die Einordnung des Tellurs in die Platingruppe (RETGERS) ist widerlegt worden (STAUDENMAIER, FRIEDRICH, ERDMANN und KÖTNER). Vf. hat neue Reinigungsmethoden angewendet und das gereinigte Tellur zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet. Durch Spektralanalyse lassen sich im chemisch reinen Tellur immer noch Spuren von Fremdmetallen nachweisen. Derartiges Tellur wurde aus einer verd. Lsg. von Tellurtetrachlorid durch doppelte Fällung mit  $\text{SO}_2$  quantitativ abgeschieden, in evakuierten Glasröhren zu Stäbchen geschmolzen, und die zwischen solchen Stäbchen überschlagenden Funken spektrophotographisch untersucht. Dabei zeigten sich im ultravioletten Teile des Spektrums bei nach den gewöhnlichen Methoden gereinigtem Tellur immer noch charakteristische Linien von Bi, Sb, Au, Ag, Cu; im Vakuum vierfach destilliertes Tellur zeigt diese Linien nicht mehr, sondern nur noch Übereinstimmung in untergeordneten Linien, die auch bei erneuerter Reinigung durch Dest. nicht mehr verschwanden. Vf. hält daher dies Tellur für absolut rein und einheitlich.

Tellur kann durch wiederholte fraktionierte Fällung mit schwefliger S. gereinigt werden, bis auf Spuren von Fremdmetallen, die durch chemische Analyse nicht mehr nachzuweisen sind. Bis zu demselben Punkt kommt man durch Krystallisation der Tellursäure,  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , aus W. Die Form, in der das Tellur am schnellsten bis zu diesem Grade der Reinheit gebracht wird, ist das basische Tellurnitrat,  $\text{OTe}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{Te} : \text{O} \cdot \text{ONO}_2$ . Darst. Gepulvertes Tellur wird in Salpetersäure (D. 1,255) bei  $60\text{--}70^\circ$  eingetragen unter Einteilung des Ganzen in viele kleine Portionen. Die Lsg. wird bei  $70\text{--}80^\circ$  abgedampft und scheidet zuerst grobe, dann kleine Krystalle ab. Bei geeigneter Arbeit sind diese Krystalle von konstanter Zus. Die Dest. im Vakuum zur Abtrennung der letzten Spuren von Kupfer, Silber und Gold wird in eine enge Verbrennungsröhre vorgenommen und das Tellur unter einem Druck von 9—12 mm durch vorgelegte Asbestpfropfen bei Rotglut durchgetrieben.

Vermittelt Umwandlung in *Diphenyltellurid*, Fraktionierung dieser Verbindung und Zers. durch konz. Schwefelsäure gelingt es nicht, die Reinigung noch weiter zu treiben oder eine Zerlegung des Tellurs zu bewirken. Die von STEINER durch Verbrennung von Diphenyltellurid gefundene niedrige Zahl  $\text{Te} = 125,4$  ist vielleicht auf Verflüchtigung von etwas Tellurdioxyd zurückzuführen.

Wägungsformen des Tellurs, die sich für die Atomgewichtbestimmung eignen, existieren nur wenige. Luftbeständig ist nur  $\text{TeO}_2$ . Die Verbb., in denen  $\text{TeO}_2$  als Base funktioniert, werden alle durch W. zers.; die tellursauren Salze krystallisieren schlecht. Von den Doppelhaloiden,  $(\text{MeCl})_2\text{TeCl}_4$ , zers. sich das Kaliumsalz in Ggw. von W. unter Abspaltung von  $\text{KCl}$ ; das Ammonium- und Rubidiumsalz sind prachtvoll krystallisierende, wl. Verbb., die sich aber nicht ohne Zers. trocken lassen. Basisches Tellursulfat,  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ , läßt sich durch Abrauchen von  $\text{TeO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht von ganz konstanter Zus. gewinnen. *Tellurigsaurer Silber*,  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ , entsteht aus Tellurdioxyd und Chlorsilber bei Weißglut. Schöne, gelbe, glänzende Krystalle aus Ammoniak. Es enthält aber immer etwas tellurige S. — Tellursäure,  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , läßt sich nicht ohne Wasserverlust bei  $100^\circ$  trocknen; im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, hat sie jedoch die normale Zus. Das bas. Nitrat kann unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln von ganz konstanter Zus. gewonnen werden. Es muß mit k. Salpetersäure, dann mit einem Gemisch dieser S. und A., zuletzt mit trockenem A. gewaschen und schließlich im trocknen Luftstrom bei  $120^\circ$  getrocknet werden.

**Atomgewichtsbestimmung.** Die Zers. der Tellursäure mit Bromwasserstoffsäure und jodometrische Bestimmung des Broms mißlang, weil sich bei der Dest. immer etwas Tellurtetrabromid verflüchtigt. Die vollständige Analyse des basischen Tellurnitrats durch Glühen, Wägen des zurückbleibenden  $\text{TeO}_2$ , des verdampfenden Wassers und Messen des Stickstoffs, liefert nur für den Stickstoff konstante Zahlen. Da die Analyse bei hoher Temperatur und im Kohlensäurestrom ausgeführt werden muß, verflüchtigt sich immer etwas  $\text{TeO}_2$ . Die aus dem Stickstoff berechnete Zahl ( $\text{Te} = 126,8$ ) ist aber mit Unsicherheit behaftet, weil das bas. Nitrat von diesem Element nur so wenig (3,66%) enthält, daß die Versuchsfehler zu stark bemerklich werden. Erhitzt man dagegen das bas. Nitrat im wohl bedeckten Platintiegel, der in einen zweiten gesetzt ist, sehr vorsichtig bis zu schwacher Rotglut, so bekommt man konstante Zahlen für das zurückbleibende  $\text{TeO}_2$ .

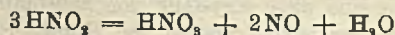
Vf. fand so für nicht im Vakuum destilliertes Tellur  $\text{Te} = 126,4$  ( $\text{H} = 1$ ) und  $\text{Te} = 127,36$  ( $\text{O} = 16$ ); nach Reinigung durch Dest. werden die Zahlen etwas höher:  $\text{Te} = 126,7$  ( $\text{H} = 1$ ) und ( $\text{Te} = 127,63$  ( $\text{O} = 16$ )). Die letzteren Zahlen sind auf 0,1 sicher.

Vf. schreibt die etwas niedrigeren Zahlen BRAUNER's und STAUDENMAIER's der Anwesenheit von Spuren von Fremdmetallen mit niedrigerem Atomgewicht ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ) und die höhere Zahl METZNER's, solchen mit höherem Atomgewicht ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pb}$ ) zu.

Da die Spektrallinien auch des vorläufig reinsten Tellurs mit gewissen (nicht sehr charakteristischen) Linien von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{In}$  köinzidieren, hält Vf. einen Zusammenhang dieser Elemente für möglich, aber für vorläufig nicht erwiesen. (Wird fortgesetzt.) (LIEBIG's Ann. 319. 1—58. 26/10. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

RASSOW.

A. W. Ssaposchnikow, *Das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd.* Vf. greift die von ihm in Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32. 375; C. 1900. II. 708 studierte Rk.:



vom anderen Ende an, indem er die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. ermittelt, falls  $\text{HNO}_2$  in wss. Lsgg. durch  $\text{NO}$  reduziert wird. Dieser Vorgang ist in konzentrierteren Lsgg. seiner Kompliziertheit wegen (vgl. MARCHLEWSKI, Z. anorg. Ch. 1) schwer zugänglich; in weniger konzentrierten Lsgg. ist er schon von VELEY (Chem. News 66. 175—225) in Angriff genommen worden, jedoch nach Ansicht des Vf.'s experimentell verfehlt. In vorliegender Arbeit berücksichtigt Vf. 0,05 bis 3-fach normale  $\text{HNO}_2$ .

Die  $\text{HNO}_3$ -Lsg. wurde im App. von TIMOFEEJEW mit reinem NO gesättigt. Der Löslichkeitskoeffizient von NO wurde bestimmt. Diese Rk. verläuft langsam bei schwacher  $\text{HNO}_3$  — etwa 25 Stdn. für 0,05-normale  $\text{HNO}_3$  — u. bedarf nur einiger Minuten für  $\text{HNO}_3$  D. 1,4. Nach eingetretenem Gleichgewicht wurde der Gehalt an  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{HNO}_2$  bestimmt. Die erstere Bestimmung geschah durch Titration mittels Chamäleon; für den Gehalt an NO wurde die in W. lösliche Menge in Abzug gebracht. Für die schwächeren Lsgg. wurde außerdem die elektrische Leitfähigkeit bestimmt; einerseits zur Bestimmung der Salpetersäure, andererseits um den Dissoziationsgrad der letzteren festzustellen. Der Gehalt an  $\text{HNO}_3$  wurde außerdem, nach geschehener Oxydation, noch nach TREMANN-SCHULTZE konstatiert, indem die N-Werte für  $\text{HNO}_3$  und NO in Abzug gebracht wurden.

In einer Tabelle giebt Vf. die Gleichgewichtskonstante  $K = c_1^3/x^2 \cdot c_2$ , wo  $c_1$  die Konzentration der salpetrigen S.,  $c_2$  die Konzentration der H- u.  $\text{NO}_3$ -Ionen und  $x$  den Dissoziationsgrad der  $\text{HNO}_3$  bedeuten.

Mole $\text{HNO}_3$ im Liter W. . . . .	0	0,05	0,10	0,20	0,40	0,75
$K \cdot 10^3$ . . . . .	—	232	175	160	163	149
Löslichkeitskoeffizient des NO	0,041	0,145	0,818	1,12	1,72	2,61
Mole $\text{HNO}_2$ im Liter W. . . . .	1,00	2,00	3,00	14,50	23,63 <sup>1)</sup>	
$K \cdot 10^3$ . . . . .	149	131	88	—	—	
Löslichkeitskoeffizient des NO	3,24	4,19	4,94	9,25	12,5	

<sup>1)</sup>  $\text{HNO}_3$  D<sup>16</sup>. 1,517.

Die Zahl 232 sieht Vf. als fraglich an. Den Abfall von  $K$  für konzentriertere Lsgg. setzt Vf. in Zusammenhang mit der B. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  u.  $\text{N}_2\text{O}_4$  (MARCHLEWSEKI, l. c.), wofür bei 3-fach normaler  $\text{HNO}_3$  deren Gelbfärbung deutlich spricht.

Die Geschwindigkeit der Absorption von NO wird schließlic in einer graphischen Tabelle gegeben. — Die im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig vollführte Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 506—16. 18/10. [25/9.] St. Petersburg.)  
DAUGE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Metallammoniumverbindungen auf Schwefelwasserstoff*. Um eventuell das Ammonium zu isolieren, liefs Vf. Lithiumammonium auf flüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $-70$  bis  $-75^\circ$  einwirken. Es entstanden Schwefellithium,  $\text{NH}_3$  und H. In analoger Weise mit Calciumammonium angestellte Verss. ergaben das gleiche Resultat. In Ggw. von  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $-73^\circ$  scheint also das Ammonium nicht existenzfähig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 771—74. [11/11.\*]) HESSE.

Alexis Finkelstein, *Über passives Eisen*. Es läfst sich feststellen, ob die Passivität des Eisens von einer Oxydschicht herrührt, oder ob das passive Eisen sich wirklich wie ein unangreifbares Edelmetall verhält, wenn man untersucht, ob sich in der WHEATSTONE'Schen Brücke die Eisenelektrode durch einen Kondensator von mittlerer Kapazität und nebengeschaltetem Widerstand oder durch einen solchen von grosser Kapazität ohne nebengeschalteten Widerstand kompensieren läfst. Der Versuch ergab, dafs das Eisen sich ähnlich wie Platin verhält, nicht wie Aluminium, dessen Inaktivität thatsächlich von einer Oxydschicht herrührt. Auch in einer Cyankaliumlsg. wird Eisen passiv. Da Ferro- u. Ferricyankalium typisch komplexe Salze sind, sollte man erwarten, dafs Eisen in Cyankalium bedeutend unedler sein würde, als in Ferrosulfat, weil die Konzentration der Ferroionen durch B. der Komplexionen  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  in der Cyankaliumlsg. schnell bis auf einen minimalen Rest herabgedrückt wird. Es zeigt sich aber, dafs Eisen in Cyankalium um etwa 0,40 Volt edler ist, als in Ferrosulfat. Eine ähnliche Erscheinung zeigt Eisen in Ferrisalzlsgg.; der Strom fließt so, als wenn sich das Eisen in der Ferrosalzlsg. löste u. aus der Ferri-

salzsg. niederschläge. In Mischungen von Ferri- mit Ferrosalz wird das Eisen um so edler, je reicher die Lsg. an Ferrisalz wird. Dabei läßt sich hartes Eisen leichter edler, also passiv machen, als weiches.

Es wurden Zersetzungspunktkurven in Eisenlsgg. mit Platin oder Gold als Anode oder Kathode aufgenommen. Die kathodischen Kurven zeigten deutliche Knickpunkte, die sich um 0,03 Volt verschieben, wenn der Eisengehalt der Lsg. um eine Zehnerpotenz zunimmt. Es scheint, daß sich aus einer Ferrisalzlsg. vorübergehend passives Eisen ausscheidet, welches zweiwertig ist und sich äußerst schnell aktiviert, wobei es das Ferrisalz reduziert. Die Knickpunkte liegen 0,75—0,81 unter dem Potential der Wasserstoffelektrode. Anodische Kurven wurden in Ferrochlorid aufgenommen. Sie zeigen keinen Knickpunkt, sondern regelmässiges Ansteigen des Stromes bei Steigerung der negativen Spannung. Eisenanoden geben in Schwefelsäure oder Kaliumsulfat bei steigender negativer Spannung zunächst eine Zunahme des Stromes; bei — 0,56 Volt gegen eine Wasserstoffelektrode tritt aber ein plötzlicher Abfall des Stromes ein, der erst wieder steigt, wenn der Zersetzungspunkt des W., 1,67 Volt, erreicht wird. Bei 0,56 Volt negativer Ladung wird das Eisen in diesen Lsgg. passiv. In Salzsäure zeigt sich nichts dergleichen. Der Strom steigt stetig mit der Spannung, ohne daß Passivität des Eisens eintritt. Zur Erklärung der Beobachtungen macht der Vf. die Annahme, daß das Eisen als eine Legierung von Ferro- mit Ferrimetall anzusehen ist. In einer Ferrisalzlsg. geht das unedlere metallische Ferroeisen in Lsg. und das edlere metallische Ferroeisen wird niedergeschlagen, wandelt sich aber allmählich so weit in die allotrope Modifikation des Ferroeisens um, bis das Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen wieder erreicht wird. In weichem Eisen hat diese Umwandlung eine größere Geschwindigkeit als in hartem Eisen. (Z. physik. Ch. 39. 91 bis 110. 12/11. Göttingen. Inst. von NERNST.)

BODLÄNDER.

H. W. Foote, *Über die Mischkrystalle von Kupfersulfat und Zinksulfat*. Die gemischten Krystalle kann man in zwei Klassen teilen: in solche, welche sich in allen Verhältnissen mischen, und in solche, bei denen das eine Salz nur einen begrenzten Gehalt des anderen aufnimmt. Nach VAN'T HOFF ist die Zus. der an der Mischungsgrenze gebildeten Krystalle der zweiten Klasse eine Funktion der Temperatur; und zu dem gleichen Schluß führt eine Betrachtung der GIBBS'schen Phasenregel. Vf. hat nun diese theoretischen Schlüsse experimentell zu bestätigen gesucht durch Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Mischungsgrenze von Kupfersulfat und Zinksulfat. Unter „Mischungsgrenze“ ist der Punkt zu verstehen, bei dem das eine Salz mit dem Maximalgehalt des zweiten gemischt ist. Die in Tabellen und Kurven dargestellten Resultate zeigen, daß die Zus. der gemischten Krystalle der beiden Verbb. an der Mischungsgrenze sich mit der Temperatur ändert, und daß die beiden Salze zwischen 12 und 56° C. nicht vollkommen isomorphe Krystalle bilden; ferner bleibt in Lsgg., welche zwei verschiedene Formen von Krystallen liefern, der Gehalt an Kupfersulfat in Lsg. mit ansteigender Temperatur nahezu konstant, während der Gehalt an Zinksulfat beträchtlich anwächst. (Amer. Chem. J. 26. 418—28. 15/11. [21/6.] New-Haven. Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.)

FAHRENHORST.

## Organische Chemie.

Maurice Delacre, *Untersuchungen über die Isomerisation des Pinakons und seiner Derivate*. Vf. glaubt auf Grund einer eingehenden Prüfung der beim Studium des Pinakons und seiner Derivate gewonnenen, von ihm aufgezählten Resultate (vgl. COUTURIER, Ann. Chim. Phys. [6] 26. 433; C. 92. II. 510, und DELACRE, C. r. d.



l'Acad. des sciences 122. 1202; 123. 245; C. 96. II. 85. 575) annehmen zu dürfen, daß das *Pinakolin* ein Gemisch, aber nicht ein solches im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist. Dasselbe würde vielmehr einem Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Formeln  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  entsprechen, und zwar

würde es nach Ansicht des Vf.'s genügen, anzunehmen, daß die eine Verb. eine sehr kleine Menge der anderen in einem Gleichgewichtszustand enthält, der sich stets wieder herzustellen sucht, um alle beobachteten Erscheinungen erklären zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 738—40. [4/11.\*].) DÜSTERBEHN.

A. Clermont, *Reaktionen der Trichloressigsäure*. Versetzt man ein Gemisch gleicher Mol. A. und Trichloressigsäure mit 1 Mol. Schwefelsäuremonohydrat, so bildet sich augenblicklich der *Trichloressigsäureäthylester*, der sich beim Verdünnen der trübe gewordenen Fl. mit dem vierfachen Volum k. W. als Öl abscheidet. Wird der mit W. gewaschene Ester mit dem gleichen Volum  $\text{NH}_3$  übergossen, so verwandelt er sich in das *Trichloressigsäureamid*, seidenglänzende, sich fettig anfühlende Krystalle, F. 135°, Kp. 240°, sublimiert unzers. in naphthalinähnlichen Blättchen. Diese Rkk. können zur Identifizierung der Trichloressigsäure und zum Nachweis derselben in Gemischen mit anderen, über 180° sd. Chlorderivaten dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 737—38. [4/11.\*].) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf Brenztraubensäure*. Das vom Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 81; C. 1901. I. 1276) aus Brenztraubensäure und HCl dargestellte  $\alpha$ - $\gamma$ -Lakton der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybutan- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonsäure ist weiter untersucht worden. Das *Phenylhydrazon* dieser Verb. liefert ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes K-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{KN}_2\text{HC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , das im Gegensatz zu dem Ba-Salz des freien Laktons beim Kochen seiner wss. Lsg. beständig ist. — Beim Kochen mit HCl vom D. 1,14 wird das Hydrazon in die von RUHEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1273; C. 94. II. 42) auf anderem Wege erhaltene *3-Keto-4-methyl-N-NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO*

*2-phenyl-2,3-dihydro-1,2-diaxin-6-carbonsäure*,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{CH}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$ , verwandelt, weiße Nadeln, F. 215—216°. — K-Salz,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_2\text{K}$ , ll. in W. — Aus dem Phenylhydrazon der  $\gamma$ -Oxysäure resultiert dieselbe Verb. — Beim Kochen des Laktonhydrazons mit stärkerer HCl (D. 1,2) erhält man eine *Verbindung*  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$ , weiße, mkr. Nadeln, F. 280° unter Zers., unl. in W., A., Ä.,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg., l. in h. Eg. In NaOH löst sich die Verb. auf, HCl fällt aus der Lsg. eine *Verbindung*  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_8\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , gelbe Nadeln oder Rauten, F. 237—238°, einbasisch. — K-Salz,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{NK} + \text{H}_2\text{O}$ , ll. in W. — Starke HCl wirkt wasserentziehend u. liefert die *Verbindung*  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ , sandiges Krystallpulver, F. gleichfalls 237—238°, das mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wieder das W.-haltige K-Salz giebt. — Über die Struktur der gewonnenen neuen Verbb. läßt sich noch nichts angeben. (LIEBIG's Ann. 319. 121—28. 26/10.) HENLE.

Hugo Schiff, *Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Aminosäuren mittels Formaldehyd*. Vf. hat beim Asparagin gefunden, daß die *Aminogruppe* sehr leicht mit *Formaldehyd* reagiert, und daß das entstehende Prod. im Gegensatz zum Asparagin eine starke einbasische S. ist (LIEBIG's Ann. 310. 25; C. 1900. I. 172). Die Verb. wird aber durch viel W. gespalten, so daß ihre Basizität gegen  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali geringer ist als gegen n. Alkali. Die Bindung der Aminofunktion mit gleichzeitigem Zutagetreten der Säurefunktion erfolgt auch schon durch Zugabe von etwas Formaldehyd zu wss. Lsgg. der *Aminosäuren*. — Diese meist für neutral gehaltenen Verbb. sind übrigens bei Verwendung von Phenolphthalein durchweg schwach sauer. Die Steigerung der sauren Eigenschaften durch Formaldehyd

geht ja nach der Konzentration der Lsg. u. der Konstitution der Verb. verschieden weit, bisweilen bis zum vollständigen Zutagetreten der Carboxylgruppe. — *Glykokoll*,  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , ist gegen n. Alkali schwach sauer, in Ggw. von Formaldehyd eine genau einbasische S. — *Phenylglykokoll*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , ist durch das negative Phenyl schon an sich eine einbasische S. — *Sarkosin* ist wegen der Gruppe  $NHCH_3$  deutlich basisch. — *Alanin*,  $H_2NCH(CH_3) \cdot CO_2H$ , ist schwach sauer. Der Einfluss der Verdünnung ist deutlich erkennbar. In Ggw. von mäßigen Mengen Formaldehyd wurden auch in konz. Lsgg. nur 8 Zehntel der Substanz als S. titriert. — *Methylenalanin*,  $C_4H_7O_2N = CH_2 : N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen der Lsg. von 1 T. Alanin in 2 Tln. Formaldehydsg. Unkrystallinische, weiße M. In W. sil. Zers. Carbonate. Wird durch W. leicht gespalten.  $Cu(C_4H_7O_2N)_2 + 2H_2O$ . B. Durch Zusatz von frisch gefälltem Kupferhydroxyd zu der weissen, konz., wss. Lsg. und Eindunsten. Tiefblaue Krystallblättchen. — *Taurin*,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , ist in konz. Lsg. deutlich sauer; in Ggw. von Formaldehyd eine genau einbasische S. — *Leucin*,  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . In konz. Lsg. deutlich sauer. Ist in Ggw. von Formaldehyd eine einbasische S., die Basizität nimmt mit der Verd. stark ab. — *Tyrosin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Ist in Ggw. von Formaldehyd eine einbasische S., bei starker Verd. schwächer.

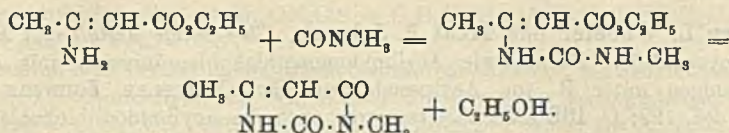
*Asparagin* ist in Ggw. von Formaldehyd eine einbasische S. und giebt ein krystallisierendes Methylenderivat. Im Gegensatz dazu ist die Methylenverb. der *Asparaginsäure*,  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , nicht fest zu gewinnen, u. die S. wird durch Formaldehyd nicht vollkommen zweibasisch. Das Natriumsalz ist bei 100° krystallinisch,  $C_4H_7O_3N \cdot NaOH$ , bei 150° glasig,  $C_4H_6O_3N \cdot Na$ ; reagiert neutral, die Lsg. wird durch Formaldehyd sauer, verbraucht aber nur 0,7 der berechneten Menge Kali. Vf. giebt daher dem glasigen Salz die Formel  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$ . Die auf Zusatz von Formaldehyd auch bei der freien Asparaginsäure zu Tage tretende zweite Säurefunktion nimmt bei der Verd. besonders schnell ab. — *Tetraspartsäure*,  $C_{16}H_{27}N_4O_8$ , (LIEBIG's Ann. 303. 183; C. 99. I. 188), titriert sich bei 50—55° als vierbasische S., in Ggw. von Formaldehyd ist sie nahezu fünfbasisch. — Die *Aminobenzoësäuren* sind schon an sich in Ggw. von Phenolphthalein einbasisch; Formaldehyd bewirkt keine Änderung.

Einfluss überschüssigen Formaldehyds. Wie durch Zusatz von viel W. der Einfluss des Formaldehyds aufgehoben werden kann, so daß die durch Kali neutralisierten Lsgg. beim Verdünnen alkal. werden, so kann man umgekehrt durch Zusatz von überschüssigem Formaldehyd die Hydrolyse bis zu einem gewissen Grade paralysieren. Vf. beweist das am Alanin u. Kaliumaspartat u. illustriert es durch Kurven.

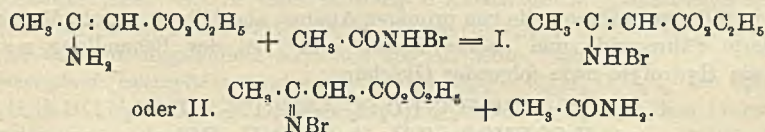
Formaldehyd und Ammoniaksalze. Da die Ammoniumsalze in wss. Lsg. meist weitgehend hydrolytisch dissociert sind, und das freie Ammoniak mit Formaldehyd neutral reagierendes Hexamethylentetramin liefert, kann man die SS. der Salze in Ggw. von Formaldehyd direkt acidimetrisch titrieren. Mit Alkylaminsalzen scheint es ebenso zu gehen. Umgekehrt kann man Formaldehyd in Ggw. von überschüssigem Salmiak alkalimetrisch bestimmen. — Aus *Ammoniumboratlösungen* fällt die S. durch Formaldehyd genau so nieder, als wenn eine starke S. zugesetzt wäre. — Wird, besonders zur Unters. von Eiweißverb., fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. 319. 59—76. 26/10. Florenz. Univ.-Lab.)  
RASSOW.

Robert Behrend u. Hermann Schreiber, *Über Brom- und Chloraminocrotonsäureester*. Nach Beobachtungen von A. W. HOFMANN giebt Acetbromamid bei Einw. von Basen Methylisocyanat, das seiner großen Reaktionsfähigkeit wegen in den meisten Fällen sofort mit anderen Körpern des Reaktionsgemisches in Wechselwirkung tritt. Vf. hielten es daher für möglich, daß auch Aminocrotonsäureester

auf Acetbromamid unter B. von Methylisocyanat wirke; dieses konnte sich mit unverändertem Aminocrotonsäureester zu Methyluraminocrotonsäureester vereinigen, der beim Verseifen ein Dimethyluracil mit bestimmter Stellung der Methylgruppen liefern sollte:



Sie fanden jedoch, daß die Rk. in ganz anderem Sinne verläuft; es wird nämlich unter Rückbildung von Acetamid ein an N gebundenes H-Atom des Aminocrotonsäureesters durch Brom ersetzt:



Bemerkenswert ist, daß der entstehende Bromaminocrotonsäureester gleich dem Aminocrotonsäureester in zwei außerordentlich leicht in einander überführbaren Formen auftritt. Eine interessante Umwandlung erleidet der Bromaminoester durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die ihn schon in der Kälte glatt in  $\alpha$ -Bromacetessigester u.  $\text{NH}_3$  spaltet.

Das zu den Verss. nötige *Acetbromamid* stellten Vf. durch Lösen von 10 g Acetamid in 27 g (1 Mol.) Brom und Eintropfen eiskalter KOH (1 Mol.; 1 : 1  $\text{H}_2\text{O}$ ) in die gut gekühlte Lsg. bis zum Umschlag der roten Farbe in hellgelb dar; aus dem sich abscheidenden Gemisch von KBr und Bromacetamid wurde letzteres durch Bzl. extrahiert. — *Bromaminocrotonsäureester* I. oder II. B. aus gleichen Molekülen Acetbromamid und Aminocrotonsäureester in trockner äth. Lsg., oder durch Einw. von NaBrO (8 g Br, 40 ccm 10%ige NaOH) auf (5 g) Aminocrotonsäureester. Wasserhelle Prismen oder seidenglänzende Nadelchen (aus PAe.), F. der ersteren 72—74°; das Gemisch mit den Nadelchen schm. schon zwischen 50 u. 60°, der F. der Nadelchen selbst liegt unscharf zwischen 60 und 70°. Gegen Alkalien ist der Ester recht beständig, erst durch längeres Kochen damit wird er zers.; um so unbeständiger ist er gegen SS., 10%ige k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt die schon erwähnte Spaltung in  $\alpha$ -Bromacetessigester,  $\text{Kp}_{35}$ . 124—127°, und  $\text{NH}_3$ .

Durch Einw. sowohl von Acetbromamid, wie von NaClO auf Aminocrotonsäureester läßt sich der entsprechende *Chloraminocrotonsäureester*, ebenfalls in zwei Formen, derbe Krystalle, F. 52—54°, und feine Nadelchen, F. 56—58° (das Gemisch beider wird bei 28—40° flüssig), erhalten. Durch Dest. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird der Chloraminocrotonsäureester glatt in  $\alpha$ -Chloracetessigester und  $\text{NH}_3$  zerlegt.

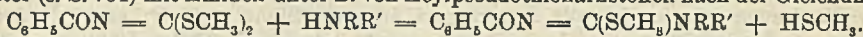
Aus Jodkaliumlg. machen beide Ester bei Ggw. von Essigsäure Jod frei, der Bromester die nahezu 2 Atomen, der Chlorester die etwa 1 $\frac{3}{4}$  Atomen Jod entsprechende Menge. (LIEBIG's Ann. 318. 371—81. 31/10. [15/9.] Hannover. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HELLE.

**Johann Plot**, *Zur Entstehung des Harnstoffs aus stickstoffhaltigen Körpern*. JOLLES hat aus seinen Beobachtungen über die B. von Harnstoff bei der Oxydation von Asparagin und Purinkörpern (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2119 u. 2834; C. 1900. II. 431 u. 1101) geschlossen, daß nur aus solchen Substanzen, welche bereits eine vorgebildete  $\text{CONH}_2$ -Gruppe enthalten, bei der Einw. von Permanganat in saurer Lsg. Harnstoff entsteht (vergl. auch S. 134). Nach dem Vf. weisen indessen die bei den Purinkörpern ermittelten Thatsachen darauf hin, daß hier nicht die bereits

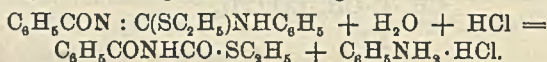
vorgebildeten Harnstoffgruppen bei der Oxydation den Harnstoff liefern, sondern daß erst nach erfolgter Zers. zu Ammoniak und Kohlensäure die B. des Harnstoffs durch die Ggw. naszierender  $H_2CO_3$  erfolge. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 485—87. 1/11. Brünn.)

BURIAN.

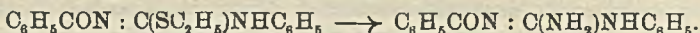
Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson, *Über einige Acetyl- und Benzoyl-pseudothioharnstoffe*. Ebenso wie Acylimidomonothioharnstoffester mit Aminen sich vereinigen unter B. von Acylpseudothioharnstoffen (WHEELER, JOHNSON, Amer. Chem. J. 24. 189; C. 1900. II. 853) reagieren auch die Acylimidodithioharnstoffester (s. S. 764) mit Aminen unter B. von Acylpseudothioharnstoffen nach der Gleichung:



Die so erhaltenen Verbb. besitzen anscheinend keine basischen Eigenschaften. Die von sekundären Aminen abgeleiteten lassen sich unter vermindertem Druck unzers. destillieren, während die von primären Aminen abgeleiteten sich in Merkaptan, substituierte Säureamide und andere Prodd. zers. Bei der Behandlung mit HCl erleiden sie Hydrolyse nach folgender Gleichung:



Mit alkoh.  $NH_3$ , nicht aber mit Anilin, entstehen Guanidinderivate:



Mit Phenylhydrazin reagieren die Acylpseudothioharnstoffe leicht unter B. von Aminotriazolen.

Experimenteller Teil. *Acetyldiisobutylthiolmethylpseudothioharnstoff*,  $C_{12}H_{24} \cdot ON_2S = CH_3CON : C(SCH_3)N(C_4H_9)_2$ , aus Acetylimidodithioharnstoffdimethylester und Diisobutylamin; gelbes Öl,  $Kp_{22}$ , 175—177°. — Aus dem Dimethylester und Anilin entsteht *Acetylphenylthiolmethylpseudothioharnstoff*,  $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3CON : C(SCH_3)NHC_6H_5$ , farblose Nadeln aus verd. A., F. 82—83°. — *Benzoyl-p-tolylthiolmethylpseudothioharnstoff*,  $C_{18}H_{16}ON_2S = C_6H_5CON : C(SCH_3)NHC_6H_4CH_3$ , aus Benzoylimidodithioharnstoffdimethylester und p-Toluidin; Prismen aus Alkohol, F. 130°. — *Benzoyl- $\alpha$ -naphthylthiolmethylpseudothioharnstoff*,  $C_{19}H_{18}ON_2S = C_6H_5CON : C(SCH_3)NHC_{10}H_7$ , entsteht analog mit  $\alpha$ -Naphthylamin; feine Nadeln aus A., F. 124°. — *Benzoyl-m-nitrophenylthiolmethylpseudothioharnstoff*,  $C_{15}H_{13}O_3N_2S = C_6H_5CON : C(SCH_3)NHC_6H_4NO_2$ , aus dem Dithioharnstoffester u. m-Nitranilin, nadelförmige Prismen aus A., F. 71—72°.

Aus dem Acetylimidodithioharnstoffdiäthylester entsteht mit Diäthylamin *Acetyldiäthylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_9H_{16}ON_2S = CH_3CON : C(SC_2H_5)N(C_2H_5)_2$ , gelbes Öl,  $Kp_{21}$ , 162—164°, und mit Methylanilin *Acetylmethylphenylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{12}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot CON : C(SC_2H_5)N(CH_3)C_6H_5$ , farblose Prismen aus PAe., F. 66°. — Analog wurden dargestellt: *Benzoyldiäthylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{14}H_{20}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)N(C_2H_5)_2$ , rechtwinklige Prismen aus PAe., F. 70°. — *Benzoyldipropylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{16}H_{22}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)N(C_3H_7)_2$ , gelbes Öl,  $Kp_{17}$ , 226—229°. — *Benzoyldiisobutylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{18}H_{28}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)N(C_4H_9)_2$ , Öl,  $Kp_{21}$ , 234—236°. — *Benzoyl-p-tolylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_4CH_3$ , Prismen aus A., F. 93°. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Dampfbad entsteht unter Merkaptanentw. Diphenyl-p-tolylaminotriazol. — *Benzoylpseudoecumylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{19}H_{32}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ , feine Nadeln aus A., F. 83—84°. — *Benzoyl-p-anisylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_4OCH_3$ , nadelförmige Prismen aus A., F. 99—100°. — *Benzoyldiphenylthioläthylpseudothioharnstoff*,  $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)N(C_6H_5)_2$ , Prismen aus Bzl. + PAe., F. 142°. — *Benzoylphenyl-*

*thiolpropylpseudothioharnstoff*,  $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_7)NHC_6H_5$ , aus Benzoyldithiokohlensäurepropylester und Anilin, Prismen aus A., F. 78—79°. — *Benzoyl-p-tolylthiolpropylpseudothioharnstoff*,  $C_{18}H_{20}ON_2S = C_6H_5CON : C(SC_2H_7)NHC_6H_4CH_3$ , Nadeln aus A., F. 81—81,5°. — *Benzoyl-m-chlorphenylthiolnormalpropylpseudothioharnstoff*,  $C_{17}H_{17}ON_2ClS = C_6H_5CON : C(SC_2H_7)NHC_6H_4Cl$ , farblose Prismen aus A., F. 59—59,5°.

Erwärmt man Benzoylimidodithiokohlensäurediäthylester, o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumäthylat auf dem Wasserbad, so entsteht *Benzoylphenylenguanidin*,  $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5CON : C(NH)_2C_6H_4$ , kleine farblose Prismen aus A., F. 237°, unl. in Chlf., Bzl. u. W. — *Diphenylendi(benzoylthioläthylpseudothioharnstoff)*,  $C_{32}H_{30}O_2N_4S_2 = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_4 \cdot C_6H_4NH(C_2H_5)S : NCOC_6H_5$ , bildet sich aus dem Benzoylimidodithiokohlensäureester und Benzidin; farblose Nadeln aus Bzl. + A., wl. in A., Chlf., Bzl. F. 179° unter schwachem Aufschäumen. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ein *Diiriazol*,  $C_{40}H_{30}N_8 = (C_6H_5)_2C_2N_2NHC_6H_4 \cdot C_6H_4NHC_2N_2 \cdot (C_6H_5)_2$ , schlecht ausgebildete Krystalle aus A., schm. nicht unter 265°. — *Dimethoxydiphenylendi(benzoylthioläthylpseudothioharnstoff)*,  $C_{34}H_{34}O_4N_4S_2 = C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_5OCH_3 \cdot C_6H_5OCH_3NH(SC_2H_5)C : NCOC_6H_5$ , aus dem Dithiokohlensäureester und o-Dianisidin, kleine farblose Nadeln aus Bzl. + A., F. 170—171°. — *Benzoylphenylthiolbenzylpseudothioharnstoff*,  $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)NHC_6H_5$ , wurde dargestellt: 1. Aus Anilin und Benzoylimidodithiobenzylcarbonat. — 2. Aus Benzoësäureanhydrid und Phenylpseudothioharnstoff. — 3. Aus Benzylchlorid und Benzoylphenylthioharnstoff in verd. NaOH-Lsg. — 4. Aus Benzylchlorid und Benzoylphenylthioharnstoff durch Einw. von alkoh. Na-Äthylat. In allen Fällen wurde dieselbe Verb., niemals, wie gehofft, ein isomeres Prod. erhalten. Der Pseudothioharnstoff bildet kleine Prismen aus A., F. 116—117°. Mit verd. HCl entsteht beim Erwärmen Benzoylthiobenzylcarbamit,  $C_6H_5CO \cdot NHCO \cdot SCH_2C_6H_5$ , bei Einw. von alkoh.  $NH_3$  neben Benzyldisulfid *Benzoylphenylguanidin*,  $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5CON : C(NH_2)NHC_6H_5$ , hellgelbe Prismen aus Bzl. + PAe., F. 90—91°, l. in A. und Bzl. Pikrat,  $C_{20}H_{16}O_8N_8 = C_6H_5CON : C(NH_2)NHC_6H_5 \cdot C_6H_7(NO_2)_3OH$ , gelbe Prismen aus A., F. 186°. — *Benzoylphenylthiol-m-xylylpseudothioharnstoff*,  $C_{23}H_{20}ON_2S = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_4CH_3)NHC_6H_5$ , aus Benzoylimidodithiokohlensäuredi-m-xylylester und Anilin, farblose Prismen, F. 110—111°. — *Benzoyl- $\alpha$ -naphthylthiol-m-xylylpseudothioharnstoff*,  $C_{28}H_{22}ON_2S = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_4CH_3)NHC_{10}H_7$ ; Prismen aus A., F. 133°. (Amer. Chem. J. 26. 408—18. 15/11. [30/5.] New-Haven, Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

C. Willgerodt u. Ehrhard Rampacher, *Über Derivate des p-Tertiärbutyljodbenzols mit mehrwertigem Jod*. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und *Isobutylalkohol* auf 230° gewann STUDER (LIEBIG's Ann. 211. 236) zu 20—25% der Theorie eine Base, die er für p-Isobutylanilin,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , hielt, die jedoch von SENKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2974) als *p-Tertiärbutylanilin*,  $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , erkannt wurde. Durch Zusatz von  $P_2O_5$  oder  $ZnCl_2$  läßt sich nach LOUIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 114) die Ausbeute bei dieser Rk. auf 40—50% erhöhen. Die Vf. nahmen die Darst. der Base in schmiedeeisernen Röhren vor, deren Deckel infolge des äußerst starken Druckes unter Verwendung gut ausgeglühter Kupferscheiben als Dichtungsmittel sehr fest aufgeschraubt werden mußten. Als 150 g Isobutylalkohol mit 190 g Anilin u. 275 g  $ZnCl_2$  6—8 Stunden auf 240° erhitzt wurden, bildete sich eine gelbe, krystallinische M., die in konz. Salzsäure gel. wurde. Natronlauge schied aus dieser Lsg. ein schwarzbraunes Öl ab, dessen Fraktion 227—247° die gesuchte Base enthält. Über das Sulfat gereinigt, wurde das p-Tertiärbutylanilin als unangenehm riechendes Öl vom Kp. 237° erhalten, das sich bald dunkel färbte. — Sulfat,  $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4$ . Seidengläuzende

Nadeln (nicht Blättchen, wie LOUIS angiebt) aus W.; F. 215° unter Zers.; zll. in A.; swl. in h. W.; unl. in Ä. — Aus der diazotierten Base wurde mittels Jodkalium das *p*-Tertiärbutyljodbenzol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$ , in einer Ausbeute bis zu 78% der Theorie erzielt. Aromatisch riechendes, hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl; Kp. 251°, bezw. 255–256° (korr.). — Das *p*-Tertiärbutylphenyljodidchlorid,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JCl}_2$ , bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Chlf.-Lsg. des *p*-Tertiärbutyljodbenzols und Eingießen der Lsg. in das 10fache Vol. Lg.; schwefelgelbe Nadelchen; zers. sich bei 74°; ll. in Chlf., Ä.,  $\text{CCl}_4$ , Eg. — Vereinigt sich mit *Pyridin* in Bzl. zu der *Doppelverbindung*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ; verfilzte Nadelchen; F. 124°. — Durch 8–10-stündiges Durchrühren mit 5% iger Sodalsg. geht das Jodidchlorid in *p*-Tertiärbutyljodosobenzol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JO}$ , über; weißes, körniges Pulver von starkem, eigentümlichem Geruch; zers. sich bei 189°; fast unl. in W.; etwas l. in Ä. — Wird von w. Eg. in *p*-Tertiärbutylphenyljodacetat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{J}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$ , umgewandelt; durchsichtige Prismen, die in der Wärme opak werden und bei 95° schm., ll. in Chlf.; schwerer l. in Ä.; unl. in Lg. — Fügt man zu einer gesättigten wss. Chlorkalkslg. so lange Soda, bis kein  $\text{CaCO}_3$  mehr ausfällt, und rührt das Filtrat mit frisch bereitetem Jodidchlorid unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure 48 Stunden durch, so erhält man gegen 90% der berechneten Menge *p*-Tertiärbutyljodbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JO}$ ; weiß, körnige M.; explodiert bei 201° mit lautem Knall; swl. in W.; ll. in Eg. — Eine stark alkal. reagierende Lsg. von *Di-p-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\cdot\text{OH}$ , bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen Jodoso- und Jodo-*p*-tertiärbutylbenzol bei 60° einige Tage mit W. +  $\text{Ag}_2\text{O}$  verrührt; die auch Jodat enthaltende Fl. wird mit KJ gefällt und das Jodid mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zerlegt. Beim Verdunsten der Lsg. hinterbleibt das Hydroxyd als halbf., schmierige M. — Chlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\cdot\text{Cl}$ . Mikrokristallinisch; F. 157°; wl. in h. W.; leichter l. in A.; unl. in Ä. — Bromid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{Br}$ . Weiß; amorph; F. 144°; l. in A.; unl. in Ä. — Jodid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{J}$ . Gelb, amorph; F. 142° unter starker Jodabscheidung; wl. in A.; ll. in Ä. — Perjodid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{J}_3$ . B. Aus dem Jodid + Jod in A.; schwarzbraune Nadelchen; F. 138° unter Entw. von Joddämpfen. — Nitrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{NO}_3$ . Mikrokristallinisches Pulver; F. 142° unter Zers.; swl. in W., leichter l. in A., Ä. — Pyrochromat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Gelb; amorph; zers. sich bei 105°; swl. in W., Ä. — Pt-Salz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Blättchen aus verdunstendem A.; beginnt bei 128° sich zu zers. u. schm. gegen 142°; unl. in W. —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}\cdot\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$ . Wasserhelle Prismen aus A.; F. 62°; bräunt sich an der Luft. — Das *Monojoddi-p-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{J})(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{J}\cdot\text{OH}$ , und dessen Salze sind sehr unbeständig; innerhalb 3–4 Tagen verwandeln sie sich in unansehnliche graue MM. Man erhält das Sulfat durch Verrühren von 5 g *p*-Tertiärbutyljodosobenzol mit 70 g k. konz. Schwefelsäure; bei der Umsetzung mit KJ liefert es das unl. Jodid, welches mit Silberoxyd eine stark alkal. reagierende, beim Einengen sich zers. Lsg. des Hydroxyds ergibt. — Chlorid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2\cdot\text{Cl}$ . Weiß; amorph; außerordentlich zers.; schm. bei 94° unter Zers.; ll. in A., Chlf.; schwerer l. in Ä. — Bromid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2\cdot\text{Br}$ . Fleischfarbener, flockiger Nd., der am Licht rasch in eine graubraune, feuchte M. übergeht; F. 89° unter Zers.: l. in A., Ä., Chlf. — Jodid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2\cdot\text{J}$ . Hellgelbe, sich am Licht schnell dunkler färbende Flocken; sintert bei 75°; schm. bei 86–87° zu einer dunklen Fl.; ll. in Ä., Chlf.; wl. in A. — Cyanid. Weißer Nd., färbt sich sofort grau und schließlich dunkelbraun. — Pyrochromat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Orangegelber Nd.; schwärzt sich bei 71°; schm. bei 118°; unl. in W. — Pt-Salz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Zers. sich bei 89°. —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{J}_2\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$ . Amorph; F. 56°; wl. — Die Salze des *Phenyl-p-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyds*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{J}\cdot\text{OH}$ , sind ziemlich beständig; die alkal. reagierende Lsg. des Hydroxyds bildet sich beim Verreiben äquimolekularer Mengen Jodosobenzol u. *p*-Tertiärbutyljodbenzol mit W. +  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

— Chlorid,  $C_{16}H_{18}J \cdot Cl$ . Krystallinische, halbkugelförmige Aggregate aus A.; F. 167°. — Bromid,  $C_{16}H_{18}J \cdot Br$ . MikrokrySTALLINISCHES Pulver aus A.; F. 157°, ll. in A.; wl. in W. — Jodid,  $C_{16}H_{18}J \cdot J$ . Hellgelb, amorph; F. 124°; swl. in W., Ä.; leichter l. in A. — Nitrat,  $C_{10}H_{16}J \cdot NO_3$ . Glänzende Nadelchen; färbt sich bei 141° gelb; schm. bei 164° unter Aufschäumen; sl. in W., A. — Pyrochromat,  $(C_{16}H_{18}J)_2Cr_2O_7$ . Orangefarbiges, krystallinisches Pulver; beginnt bei 81° sich zu verändern, schm. bei 121° zu einer schwarzen M.; swl. in W., A., Ä. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{18}JCl)_2PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen aus A.; zers. sich bei 152°. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_{16}H_{18}JCl \cdot HgCl_2$ . Nadelchen aus W.; F. 129°. — Durch Verreiben von p-Tertiärbutylphenyljodidchlorid mit Acetylsilbersilberchlorid und W. erhält man das *Dichloräthyl-p-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid*,  $(C_2H_5Cl)_2(C_6H_4 \cdot C_6H_4)J \cdot Cl$ ; wasserhelle, derbe Prismen aus W., die an der Luft verwittern u. sich gelb färben; F. 107°. — Bromid,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot Br$ . Kurze, derbe Nadeln aus A.; F. 123°; zll. in w. A. — Jodid,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot J$ . Gelblich; amorph; F. 91°. — Cyanid,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot CN$ . Weisse Flöckchen, die sich rasch gelb färben und verschmieren. — Nitrat,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot NO_3$ . Seidenglänzende Nadeln; F. 126°; sl. in A. — Pyrochromat,  $(C_{12}H_{16}Cl_2J)_2Cr_2O_7$ . Mkr. gelbe Nadeln; verwandelt sich beim Trocknen in eine zähe M. — Pikrat,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot C_6H_5O_2N_3$ . Gelber, krystallinischer Nd. aus A.; F. 158°. — Pt-Salz,  $(C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot Cl)_2PtCl_4$ . Krystallinischer Nd. aus A.; F. 64°. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_{12}H_{16}Cl_2J \cdot Cl \cdot HgCl_2$ . Amorpher, weißer Nd.; F. 73°; unl. in W.; zl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3664—78. 9/11. [19/10.] Freiburg i. Br.)

STELZNER.

C. Willgerodt und Kurt Dammann, *Über Derivate des p-Isoamyljodbenzols mit mehrwertigem Jod*. Das als Ausgangsmaterial dienende *p-Isoamylanilin*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (CALM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1642. Die Konstitution der Base wurde von BECKERHOFF, Inaug.-Dissertat., Bonn 1896, klargelegt), wurde auf ähnlichem Wege wie das p-Tertiärbutylanilin (vergl. das voranstehende Ref.) dargestellt: In einer schmiedeeisernen Röhre wurden 200 g Anilin, 170 g Isoamylalkohol und 200 g  $ZnCl_2$ , 8 Stdn. auf 280° erhitzt; die neben kleinen Mengen brennbarer Gase erhaltene, gelbe, am Licht bald milchfarbig werdende M. wurde in konz. Salzsäure gel., h. mit konz. Ammoniak übersättigt, das ausfallende Öl 24 Stdn. mit festem Ätzkali getrocknet und dann fraktioniert. Das von 240—270° Übergehende wurde in das Sulfat  $(C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$  (Seidenglänzende verfilzte Nadeln aus W.) verwandelt; durch Zerlegen des letzteren resultierte schliesslich die reine Base vom Kp. 258—260°. — Zur Darst. des *p-Isoamyljodbenzols*,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4J$ , wurden 40 g p-Isoamylanilinsulfat mit 15 cem konz. Schwefelsäure gut verrieben, 700 ccm W. allmählich hinzugefügt, mit 12,8 g Na-Nitrit in 128 g W. diazotiert und nach 1 stünd. Rühren die filtrierte Diazolsg. mit 35 g KJ, gel. in 100 ccm W., vermischt. Nach mehrstündigem Stehen wurde bis zur Beendigung der N-Entw. auf 60—80° erwärmt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das zu 77% der Theorie gewonnene p-Isoamyljodbenzol war optisch inaktiv; Kp. 272°, bezw. 281° (korr.). — Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte, gut durchgerührte Lsg. dieser Verb. in Chlf. + Eg. entstand das *p-Isoamylphenyljodidchlorid*,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ ; gelbe Tafeln oder Blättchen; F. 84° unter Aufschäumen; ll. in Bzl., Ä., Chlf.; wl. in Eg.; swl. in Lg.; giebt leicht Chlor ab. — Gab durch Verreiben mit 2,5% iger Natronlauge das *p-Isoamyljodosobenzol*,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot JO$ , schneeweißes, lockeres, amorphes Pulver; F. 162° unter Zers.; fast unl. in W., Ä.; verwandelt sich beim Aufbewahren in Isoamyljodo- + Isoamyljodbenzol. Von seinen Salzen war nur das beständige Acetat,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot J(O \cdot COCH_3)_2$ , rein zu erhalten; Nadeln aus Lg.; F. 78° unter Zers. — Beim Kochen der Jodosoverb. mit W. entstanden p-Isoamyljodbenzol und *p-Isoamyljodobenzol*,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$ ; letzteres bereitet man am besten durch Oxydation der Jodosoverb. mit unterchloriger S. oder Behandeln des Jodid-

chlorids mit einer Chlorkalklsg., die zum Teil mit Essigsäure neutralisiert ist; glänzende Täfelchen vom Explosionspunkt 200—203° aus W.

Die im folgenden beschriebenen Jodiniumverbb. werden analog den im voranstehenden Ref. erwähnten niederen Homologen dargestellt. — *Di-p-isoamylphenyljodidiniumhydroxyd*,  $(C_6H_{11} \cdot C_6H_4)_2J \cdot OH$ . Die wss. Lösung reagiert stark alkalisch und zers. sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Öltröpfchen. — Chlorid,  $C_{22}H_{30}J \cdot Cl$ . Derbe Nadeln aus A.; F. 74°; l. in h. W. — Pt-Salz,  $(C_{22}H_{30}J \cdot Cl)_2PtCl_4$ . Braunrotes, krystallin. Pulver aus W.; F. 178° unter Aufschäumen; wl. in W.; A. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_{22}H_{30}JCl \cdot HgCl_2$ . Glänzende Blättchen; zers. sich bei 163°; ll. in A., schwerer in W. — Bromid,  $C_{22}H_{30}J \cdot Br$ . Weißer Nd.; F. 127°; ll. in A., schwerer in W. — Das Jodid,  $C_{22}H_{30}J \cdot J$ , bildet sich durch Verreiben von Jodoso- und Jodo-p-isoamylbenzol mit Silberoxyd + W. und Fällen mit KJ; amorphes, weißes, sich bald gelb färbendes Pulver; schm. bei 68° unter Zerfall in 2 Mol. p-Amyljodbenzol. — Pyrochromat,  $(C_{22}H_{30}J)_2Cr_2O_7$ . Amorphes, gelbes Pulver; zers. sich bei 137°; swl. in W. — *Phenyl-p-isoamylphenyljodidiniumhydroxyd*,  $(C_6H_5)(C_6H_{11} \cdot C_6H_4)J \cdot OH$ . Nur in wss. Lsg. erhältlich. — Chlorid,  $C_{17}H_{20}J \cdot Cl$ . Nadeln aus A.; F. 159° unter Zers.; ll. in w. W., A. — Pt-Salz,  $(C_{17}H_{20}J \cdot Cl)_2PtCl_4$ . Orangefarbenes Krystallpulver; F. 165° unter Zers.; wl. in W., A. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_{17}H_{20}J \cdot Cl \cdot HgCl_2$ . Glänzende Nadeln aus A.; färbt sich bei 95° dunkel; schm. bei 132° unter Zers.; zll. in A., schwerer in W. — Bromid,  $C_{17}H_{20}J \cdot Br$ . Warzenförmige Krystallhäufchen aus W.; F. 145°; zll. in k. W., A. — Jodid,  $C_{17}H_{20}J \cdot J$ . Weißes Pulver, das sich bald gelb färbt; schmilzt bei 118° unter B. von Jod- und p-Isoamyljodbenzol; wl. in W., A. — Beim Neutralisieren einer Lsg. des Hydroxyds mit Trichloressigsäure fällt das Trichloracetat,  $C_{10}H_{17}J \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$ , als weißer, krystallin. Nd. aus; kurze Nadelchen aus verdunstendem A.; F. 85° unter Aufschäumen; wl. in W.; ll. in A. — Nitrat,  $C_{10}H_{17}J \cdot NO_3$ . Nadeln aus W.; F. 122°; zwl. in k. W.; ll. in A. —  *$\alpha$ -Naphthyl-p-isoamylphenyljodidiniumhydroxyd*,  $(C_{10}H_7)(C_6H_{11} \cdot C_6H_4) \cdot J \cdot OH$ . Nur in wss., alkal. reagierender Lsg. bekannt. — Chlorid,  $C_{21}H_{22}J \cdot Cl$ . Krystallin. Nd.; F. 152°; l. in h. W., A.; färbt sich am Licht wie  $AgCl$ . — Pt-Salz,  $(C_{21}H_{22}J \cdot Cl)_2PtCl_4$ . Rötlich gelb; F. 162° unter Aufschäumen; wl. in W., A. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $(C_{21}H_{22}J \cdot Cl) \cdot HgCl_2$ . Krystallin. Nd.; färbt sich bei 96° gelb; schm. bei 141° unter Zers.; wl. in W., A. — Bromid,  $C_{21}H_{22}J \cdot Br$ . Weißer, krystallin. Nd.; F. 156°; l. in h. W., A.; färbt sich beim Aufbewahren rosa. — Jodid,  $C_{21}H_{22}J \cdot J$ . Amorph; weiß; wird am Licht schnell gelb; F. 134° unter Zerfall in p-Amyljodbenzol und  $\alpha$ -Jodnaphtalin; wl. in W., A. — Pyrochromat,  $(C_{21}H_{22}J)_2Cr_2O_7$ . Gelbes, amorphes Pulver; schm. bei 74°, explodiert bei 90°; wl. in W., A. — *Dichloräthyl-p-isoamylphenyljodidiniumchlorid*,  $(C_2H_5Cl)_2(C_6H_{11} \cdot C_6H_4)J \cdot Cl$ , bildet sich durch Verreiben von p-Isoamylphenyljodidchlorid mit Acetylsilbersilberchlorid und etwas W.; kurze Nadeln aus W. oder A.; F. 132° unter Zers. — Bromid,  $C_{13}H_{18}Cl_2J \cdot Br$ . Glänzend-weiße, derbe Krystalle aus A., die sich beim Aufbewahren bald bräunen; F. 109° unter Zers.; wl. in W.; sll. in A. — Jodid,  $C_{13}H_{18}Cl_2J \cdot J$ . Unbeständiger, weißer, amorpher Nd.; schm. gegen 60° unter Zers.; wl. in W., A. — Nitrat,  $C_{13}H_{18}Cl_2J \cdot NO_3$ . Seidenglänzende, zu sternförmigen Krystalldrusen vereinigte Nadeln aus A.; F. 82°; sehr wenig haltbar. — Sulfat,  $C_{13}H_{18}Cl_2J \cdot HSO_4$ . Rhombische Blättchen; F. 56° unter Zers. — Pt-Salz,  $(C_{13}H_{18}Cl_2J)_2PtCl_6$ . Rotgelbe Krystalle aus A.; F. 124° unter Aufschäumen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3678—88, 9/11. [19/10.] Freiburg i. Br.)

STELZNER.

Arthur W. Palmer u. William M. Dehn, *Über primäre Arsine*. Durch geeignete Reduktion von Dimethylchlorarsin,  $(CH_3)_2AsCl$ , oder Kakodylsäure,  $(CH_3)_3 \cdot AsO \cdot OH$ , erhält man das Dimethylarsin,  $(CH_3)_2HAs$  (PALMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1878); in analoger Weise ist auch das primäre *Methylarsin*,  $AsH_2 \cdot CH_3$ , durch Reduktion von Methylchlorarsin,  $CH_3 \cdot AsCl_2$ , oder besser, *Methylarsensäure*,



$\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , zugänglich. Für die Darst. der Verb. mischt man methylarsensaures  $\text{Na}$  (KLINGER, KREUTZ, LIEBIG's Ann. 249. 147) mit amalgamiertem Zinkstaub, überschichtet mit A. und läßt Salzsäure zutropfen. Der Kolben steht mit Waschflaschen in Verbindung, die behufs Absorption der mitgerissenen  $\text{HCl}$ - u. A.-Dämpfe mit W. gefüllt sind; nachdem dann das Gas ein langes, mit Natronkalk gefülltes Rohr passiert hat, geht es durch den in Fig. 53 abgebildeten Kondensationsapparat,

an den sich eine mit ammoniakalischer Silbernitratlg. gefüllte Waschflasche anschließt. Da die Arsine Kautschuk sehr schnell angreifen, ist der Kondensationsapparat ausschließlich aus Glas hergestellt. Das Gefäß ist während der ganzen Dauer der Rk. in dem Holzkasten *E* von festem Kohlendioxyd umgeben. Das Prod. kondensiert sich in *A* und sammelt sich in der untersten Kugel *B* an, aus welcher es in *C* abgelassen wird. Mit Hilfe des Vorstopfes *D* wird das Methylarsin dann in mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Röhren übergefällt. Tritt Luft in den App., so oxydiert sich das Gas momentan unter Abscheidung einer glänzend roten Substanz. Das Monomethylarsin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, widerwärtigem Geruch;  $\text{Kp}_{755.} +2^\circ$ ; sd. unter  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären Druck bei  $+17^\circ$ ; bildet an der Luft dicke, weißse Nebel, entzündet sich aber, im Gegensatz zum Dimethylarsin, nicht von selbst; wird von Sauerstoff zu *Methylarsinoxyd*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}$ , u. dann langsam weiter zu

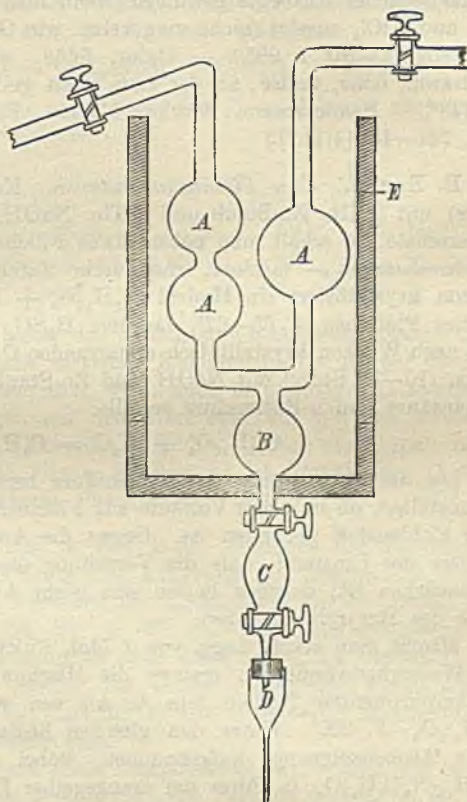


Fig. 53.

*Methylarsensäure*, oxydiert; mit konz. Salpetersäure entstehen letztgenannte  $\text{S}$ . und  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; mit alkoh. Jodlg. bildet sich *Arsinmethyljodid*,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ . — *Monophenylarsin*,  $\text{AsH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das As-haltige Analogon des Anilins, gewinnt man innerhalb einiger Stunden durch Reduktion von *monophenylarsensaurem* Ca (Darstellung nach MICHAELIS, LOESNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 264) mit amalgamiertem Zinkstaub + Salzsäure. Durchsichtiges, sehr stark lichtbrechendes Öl;  $\text{Kp}_{10.} 93^\circ$ ;  $\text{Kp}_{760.} 148^\circ$ ; ll. in A., Ä.; riecht phenylisonitrilähnlich, in der Verdünnung jedoch sehr angenehm nach Hyazinthen; oxydiert sich an der Luft zu einem gelben Körper, aus welchem  $\text{Chlf}$ . eine bei  $195\text{--}208^\circ$  schm. Substanz (*Arsenobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ?) extrahiert; mit konz. Salpetersäure bildet sich unter lebhafter  $\text{NO}_2$ -Entw. *Phenylarsensäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3594—99. 9/11. [11/10.] Univ. of Illinois. Urbana.)

STELZNER.

TANRET durch Spaltung des Piceïns gewonnene *Piceol* (C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 80; C. 94. II. 327) ist, wie die Vff. nachzuweisen vermochten, identisch mit dem *p-Oxyacetophenon*. Letzteres stellten sie durch Verseifung von *p*-Acetylanisol dar, indem sie gasförmige HBr in ein w. Gemisch von Acetylanisol und W. einleiteten, die Operation jedoch unterbrachen, wenn höchstens die Hälfte verseift war, um eine Verharzung des Reaktionsprod. zu vermeiden. Das *p*-Acetylanisol läßt sich in theoretischer Ausbeute gewinnen, wenn man das Acetylchlorid dem Gemisch von  $\text{CS}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  zusetzt (nicht umgekehrt. wie GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1202; C. 90. I. 995.). — Oxim, feine, weiße Nadeln aus Bzl.; F. 143°. — Hydrazon, feine, weiße, an der Luft rasch gelb werdende und verharzende Nadeln, F. 148°. — Semicarbazon, farblose Nadeln, F. 199°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 741—43. [4/11.\*].) DÜSTERBEHN.

R. Boehm, *Über Filicinsäurebutanon*. Kocht man Filixsäure (oder Flavaspidsäure) mit 2 Tln. Zn-Staub und 5 Tln. NaOH (15%ig) fünf Minuten lang in einer Silberschale, so erhält man neben etwas Filicinsäure eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , das *Filicinsäurebutanon* — farblose, rhombische Tafeln (aus Xylol), F. 95—97°; aus wss. Aceton krystallisiert ein Hydrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in perlmutterglänzenden, rhombischen Plättchen, F. 65—67°, das über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abgabe von W. bald zu einem erst nach Wochen krystallinisch erstarrenden Öl zerfließt —, das bei längerem Digestieren (10—12 Stdn.) mit NaOH und Zn-Staub bei Wasserbadwärme quantitativ in Filicinsäure und *n*-Buttersäure zerfällt:

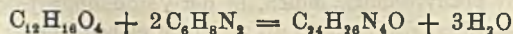


Da die Konstitution der Filicinsäure bereits aufgeklärt ist, so war nur noch festzustellen, ob in dieser Vorstufe zur Filicinsäure der Buttersäurerest an Sauerstoff oder Kohlenstoff gebunden ist. Gegen die Auffassung als Butyryläther spricht besonders der Umstand, daß die Verseifung durch Alkalien schwierig oder gar nicht zu bewirken ist; dagegen ließen sich leicht Anhaltspunkte für die ketonartige Bindung des Butyryls erbringen.

Mischt man alkoh. Lsgg. von 1 Mol. Filicinsäure und 2 Mol. Diazoamidobenzol bei Wasserbadwärme, so erstarrt die Mischung nach dem Erkalten zu einem Brei dunkelpurpurröter Nadeln (aus h. A.) von *Filicinsäurediazobenzol*,  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_3$ , F. 209°. Unter den gleichen Bedingungen wird von dem Butanon nur eine Azobenzolgruppe aufgenommen, wobei das *Benzoloxofilicinsäure-n-butanon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}_4$ , in Form tief orange-gelber Prismen (aus h. A.), F. 137°, entsteht.

Wie die Filicinsäure, so hat auch das Butanon die Eigenschaften einer S., es ist aber im Gegensatz zu dieser titrimetrisch bestimmbar. Experimentell liefs sich von den für Filicinsäure charakteristischen zwei Hydroxylgruppen nur eine im Butanon nachweisen, und das auch nur mittels Phenylisocyanat, welches den bei 115° schm. Phenylcarbaminsäureäther  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{O}_3$  liefert.

Phenylhydrazin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die äth. Lsg. des Butanons ein; das dabei sich bildende, bei 183—184° schmelzende Prod., schiefe abgeschnittene, farblose Prismen (aus h. Holzgeist), löst sich selbst in kochender Alkalilauge nicht mehr und dürfte nach der Gleichung:

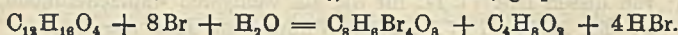


entstanden sein.

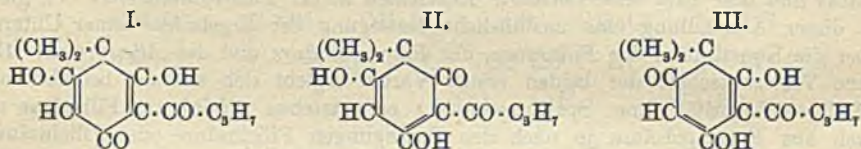
Brom wirkt lebhaft auf Filicinsäurebutanon ein, es ist aber schwierig, krystallisierte Bromderivate zu erhalten. Läßt man in die absolut äth. Lsg. des wasserfreien Butanons so lange Brom eintropfen, bis ganz schwache Rotfärbung auftritt, so krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels das *Monobromfilicinsäurebutanon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrO}_4$ , farblose Platten (aus h. Lg.), F. 85°; dieses löst sich in Sodalsg. unter

CO<sub>2</sub>-Entw. und giebt beim Versetzen seiner ammoniakalischen Lsg. mit AgNO<sub>3</sub> ein sehr unbeständiges Ag-Salz. Manchmal verläuft jedoch die Einw. von Brom auch in anderer Weise; nach Zugabe einiger Tropfen Brom scheiden sich plötzlich farblose Nadeln, F. 154°, ab, die ebenfalls die Zus. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrO<sub>4</sub> haben, aber sich beim Umkrystallisieren zersetzen. Aus der von diesem Bromid abfiltrierten äth. Lsg. krystallisiert dann das bei 85° schmelzende Monobromderivat.

Versetzt man eine Lsg. des Filicinsäurebutanons in sehr verd. KOH mit Brom bis zur intensiven Braunfärbung, so wird es in Buttersäure und *Tetrabromfilicinsäure* (LIEBIG's Ann. 307. 270; C. 99. II. 427), F. 139—140°, gespalten:



Für das Filicinsäurebutanon kann daher nach des Vf.'s Meinung nur eine der folgenden drei Formeln in Betracht kommen:



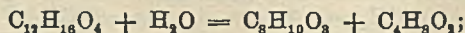
In pharmakologischer Hinsicht bietet das Filicinsäure-n-butanon insofern besonderes Interesse, als es als die spezifisch wirksame Komponente der Körper der Filixsäuregruppe anzusehen ist; es kommen ihm, wenn auch in geringerer Intensität, die gleichen charakteristischen Wirkungen auf den Tierkörper zu, wie den Muttersubstanzen: Filixsäure, Flavaspidsäure, Albaspidin, Aspidin. Durch die Abspaltung des Butyryls geht die Wirkung verloren, denn Filicinsäure ist unwirksam. (LIEBIG's Ann. 318. 230—45. 31/10. [15/7.] Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) HELLE.

R. Boehm, *Über Aspidinol*. Das in den äther. Auszügen der Rhizome von *Aspidium filix mas*, *Aspidium spinulosum* und *Athyrium filix femina* neben Filixsäure und Flavaspidsäure enthaltene *Aspidinol* hat thatsächlich die ihm früher schon (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38. 35; C. 96. II. 1036) zugeschriebene Zus. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. In ganz reinem Zustande schm. es aber etwas höher, als ehemals (s. auch HAUSMANN, Arch. der Pharm. 237. 544; C. 99. II. 919) angegeben wurde, nämlich erst bei 156—161°; charakteristisch ist, daß der F. bei wiederholter Bestimmung an demselben Präparate immer etwas höher geht.

Aspidinol besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften u. ist einer der wenigen Körper der Filixsäuregruppe, die eine Methoxylgruppe besitzen und in sd. W. etwas löslich sind; seine Lsgg. werden durch FeCl<sub>3</sub> nicht rot, sondern dunkelgrün gefärbt.

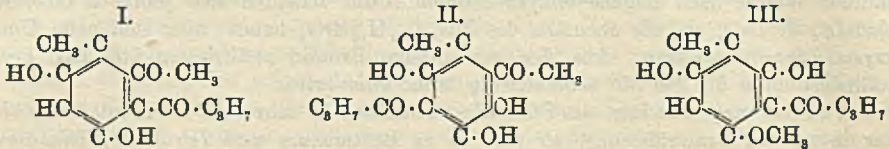
Durch Benzoylierung lassen sich in ihm zwei Hydroxylgruppen nachweisen; das *Dibenzoylaspidinol*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OCO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, farblose Prismen (aus h. A.), F. 108 bis 109°, ist alkaliunlöslich und reagiert nicht mehr mit FeCl<sub>3</sub>. Mit Brom verbindet sich Aspidinol zu *Monobromaspidinol*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>4</sub>, Tafeln oder Prismen (aus sd. PAe.), F. 95—96°, mit Diazosamidobenzol liefert es scharlachrote Krystalle von *Benzolazoaspidinol*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>(N:N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O<sub>4</sub>, Nadeln (aus h. A.), F. 132°; mit Phenylhydrazin hingegen reagiert es nicht.

Durch zehnstündiges Digerieren mit NaOH (15%/ig; 5 Tle.) u. Zinkstaub (2 Tle.) wird Aspidinol quantitativ in *Methylphloroglucinmonomethyläther* und n-Buttersäure gespalten:



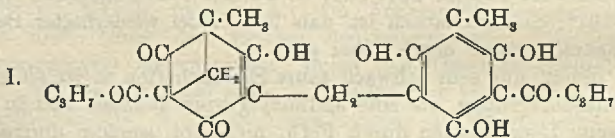
der bei dieser Spaltung auftretende Methyläther des Methylphloroglucins ist identisch mit demjenigen, welcher aus Aspidin (LIEBIG's Ann. 302. 187; C. 98. II. 919) entsteht.

Aspidinol ist daher als *Methylphloroglucinmonomethyläther-n-butanon* zu bezeichnen, und es muß ihm eine der nachstehenden Konstitutionsformeln:

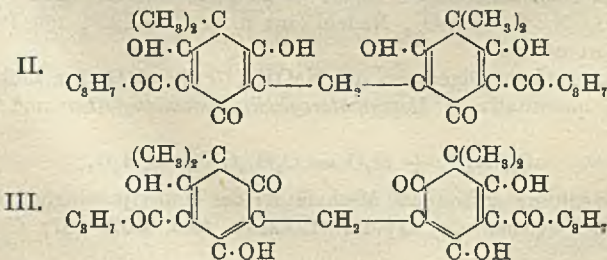


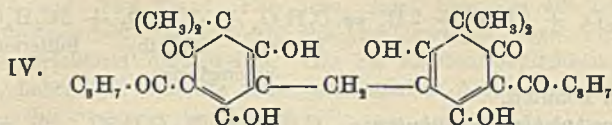
zukommen; von diesen hält Vf. II. für die am wenigsten wahrscheinliche. (LIEBIG'S Ann. 138. 245—52. 31/10. [15/7.] Leipzig. Pharmakol. Inst. der Univ.) HELLE.

**B. Boehm, Über die Konstitution der Flavaspidsäure, der Filixsäure, des Albaspidins und über zwei bemerkenswerte Reaktionen in der Phloroglucinreihe.** Vf. giebt in dieser Abhandlung eine ausführliche Darlegung der Ergebnisse seiner Unterss. über die Konstitution der *Filixsäure*, der *Flavaspidsäure* und des *Albaspidins*. Die nahe Verwandtschaft der beiden ersten Verbb. ergibt sich aus der beinahe vollständigen Identität ihrer Spaltungsprod.; es entstehen sowohl aus Filixsäure als auch aus Flavaspidsäure je nach den Bedingungen Filicinsäure oder Filicinsäurebutanon, aber aus beiden Substanzen in wesentlich verschiedener Menge. Aus Filixsäure erhält man außerdem stets Phloroglucin und seine sämtlichen tertiären Homologen. Bei der Spaltung der Flavaspidsäure tritt niemals normales Phloroglucin auf; abgesehen davon erhält man aber die gleichen Phenole wie bei Filixsäure. Albaspidin giebt keine tertiären Phloroglucine. Aus Flavaspidsäure u. Albaspidin werden je 2, aus Filixsäure 3 Moleküle n. Buttersäure abgespalten. Ferner zwingen einige Thatsachen zu der Annahme, daß in der Filixsäure der Komplex des Phloroglucinbutanons, in der Flavaspidsäure derjenige des Methylphloroglucinbutanons vorgebildet und in nicht allzu fester Bindung mit dem Rest des Moleküls verknüpft ist. Von dieser Bindung nimmt Vf. an, daß sie vom Typus des Diphenylmethans ist, d. h. daß die Reste durch Methylen miteinander verbunden sind. Er gelangt so für die Flavaspidsäure, für die er die empirische Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$  bevorzugt, zur Konstitutionsformel I., aus der sich in einfacher Weise die B. sämtlicher beobachteten Spaltungsprod. der Flavaspidsäure erklären läßt.

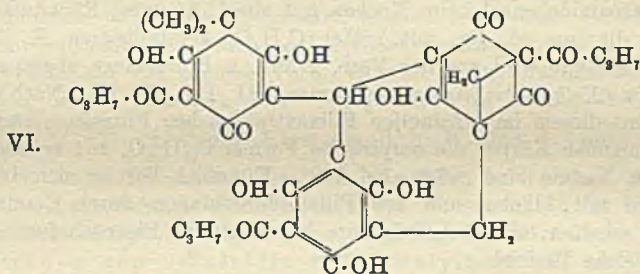
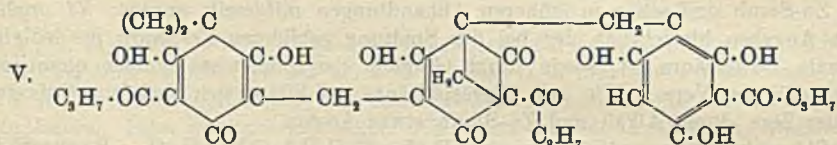


Da sich Albaspidin synthetisch durch Einw. von Formaldehyd auf Filicinsäurebutanon darstellen läßt und also nichts anderes ist als Methylenebisfilicinsäurebutanon, so lassen sich für dieses je nach der noch fraglichen Stellung der Substituenten im Filicinsäurebutanon die Konstitutionsformeln II., III. und IV. ableiten.





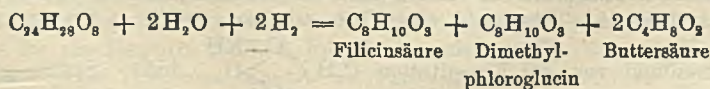
Filixsäure muß, wie schon erwähnt, den Komplex des Phloroglucinbutanon vorgebildet enthalten, außerdem geht sie beim Kochen mit Alkohol in Albaspidin über; daraus ergeben sich für die Filixsäure die beiden Formeln V. und VI., von denen Vf. die Formel VI. — wonach Filixsäure als kombiniertes Di- und Triphenylmethanderivat erscheint — für die wahrscheinlichere ansieht.

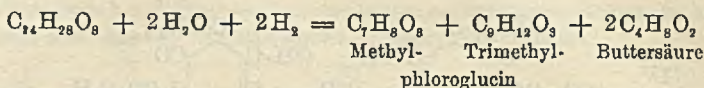


In dieser seiner Auffassung, daß die Stoffe der Filixsäuregruppe Methylenderivate seien, wurde Vf. bestärkt durch das Verhalten des Methylendisdimethylphloroglucins gegenüber NaOH und Zn-Staub. Wegen der Einzelheiten der Begründung sämtlicher Formeln muß auf das Original verwiesen werden.

*Flavaspidssäure*,  $C_{24}H_{28}O_8$ , I, ist ein steter Bestandteil der äth. Auszüge aus den Rhizomen von *Aspidium filix mas*, *Athyrium filix femina* und *Aspidium spinulosum*. Sie krystallisiert in intensiv zitronengelben Prismen oder breiten Tafeln, die Unterschiede im F. zeigen. Aus Holzgeist oder Alkohol krystallisiert, schm. sie bei  $92^\circ$ , erstarrt und schm. alsdann wieder bei  $156^\circ$ ; die aus Bzl., Xylol oder Eg. umkrystallisierte S. schm. nur einmal bei  $156^\circ$ . Beide als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Flavaspidssäure unterschiedene Modifikationen haben gleiche Zus. Durch Acetanhydrid läßt sich in schlechter Ausbeute die krystallisierende, farblose, in Alkalien lösliche *Acetylflavaspidssäure*,  $C_{24}H_{28}(COCH_3)_2O_8$ , Nadeln (aus A.), F.  $142-143^\circ$ , gewinnen. Benzoylchlorid liefert mit beiden Modifikationen geringe Mengen eines ebenfalls farblosen, alkalilöslichen Prod.; unter bestimmten Bedingungen entsteht aus der  $\beta$ -Flavaspidssäure ein amorphes, alkaliuml. Benzoylderivat mit 3 Benzoylgruppen.

Bei der Behandlung der Flavaspidssäure mit NaOH und Zinkstaub entstehen als Spaltungsprod. Buttersäure, Filicinsäure, resp. Filicinsäurebutanon, und tertiäre homologe Phloroglucine; die, soweit zugänglich, quantitative Bestimmung dieser Stoffe ergab eine genügende Übereinstimmung in den Mengen, die nach den Gleichungen:





erwartet werden konnten.

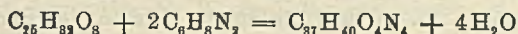
*Benxolaxomethylphloroglucinbutanon*,  $C_{11}H_{13}(N:N \cdot C_6H_5)_2O_4$ . B. aus gleichen Molekülen Flavaspidsäure und Diazoamidobenzol in absol. Alkohol bei Wasserbadwärme; scharlachrote Nadeln, F. 181—182°. Liefert bei der Reduktion mittels  $SnCl_2$  in saurer Lsg. *Aminomethylphloroglucinchlorhydrat*,  $C_7H_7O_8 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$ , neben Anilinchlorhydrat.

*Filixsäure*,  $C_{85}H_{88}O_{12}$ , V. oder VI. Schmilzt in völlig reinem Zustande bei 184—185°. Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Zers. der Filixsäure durch  $NaOH$  und  $Zn$ -Staub sind schon in früheren Abhandlungen mitgeteilt worden; Vf. ergänzt seine Angaben hinsichtlich der bei der Spaltung gebildeten Fettsäure, die lediglich normale Buttersäure ist, sowie durch Angabe der Ergebnisse einiger quantitativ durchgeführter Verss. Wie aus Flavaspidsäure, so bildet sich auch aus Filixsäure bei der Zers. durch Alkali und  $Zn$ -Staub etwas Aceton.

*Phloroglucinbutanondisaxobenzol*,  $C_6H_5(N:N \cdot C_6H_5)_2(CO \cdot C_3H_7)_2O_8$ . B. aus Filixsäure und Diazoamidobenzol beim Kochen mit absol. A. unter Rückfluß; scharlachrote Nadeln, die aus sd. Eg. mit 1 Mol.  $C_4H_4O_2$  krystallisieren, F. 235°. Durch  $NaOH$  und Zinkstaub wird aus der Verb. 1 Mol. n.-Buttersäure abgespalten.

*Albaspidin (Methylenbisfilicinsäurebutanon)*, II., III. oder IV. Nach den neueren Unterss. kommt diesem im officinellen Filixextrakt neben Filixsäure und Flavaspidsäure vorkommenden Körper die empirische Formel  $C_{25}H_{32}O_8$  zu; er bildet farblose, seidglänzende Nadeln und schm. bei 148°. Künstlich läßt er sich durch Kochen von Filixsäure mit Alkohol und aus Filicinsäurebutanon durch Kondensation mit Formaldehyd erhalten; alle drei Präparate haben gleiche Eigenschaften, gleiche Zus. und liefern gleiche Derivate.

Albaspidin reagiert in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin; das dabei entstehende farblose *Derivat*  $C_{37}H_{40}O_4N_4$ , rhombische Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 242°, zeichnet sich durch große Beständigkeit aus und ist offenbar nach der Gleichung:



entstanden.

Ganz reines Albaspidin wird, wie Flavaspidsäure und Filixsäure, in alkoh. Lsg. durch Diazoamidobenzol unter B. von *Benxolaxofilicinsäurebutanon*, F. 137°, gespalten. Beim Behandeln mit  $NaOH$  und  $Zn$ -Staub entstehen aus Albaspidin 2 Mol. n.-Buttersäure, keine Spur eines tertiären Phloroglucins, etwas mehr als 1 Mol. Filicinsäure und außerdem 25—28% einer ölig-harzigen, amorphen M., die wahrscheinlich das sekundäre 1,1,3-Trimethylphloroglucin enthält.

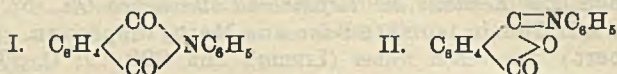
*Methylenbisdimethylphloroglucin*,  $[(OH)_2C_6(CH_3)_2]_2CH_2$ . B. durch Kondensation von Dimethylphloroglucin und Formaldehyd mittels  $HCl$ ; farblose Nadeln oder prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol), F. 252° (Zers.). Es liefert beim Aufkochen mit  $Zn$ -Staub und  $NaOH$  neben Dimethylphloroglucin, F. 163°, das bei 185° (wasserfrei) schmelzende Trimethylphloroglucin. — *Benxolaxodimethylphloroglucin*,  $C_9H_9(N:N \cdot C_6H_5)_2O_8$ . B. aus 1 Mol. Methylenbisdimethylphloroglucin und 2 Mol. Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg.; dunkelbraune Nadeln, F. 200°. (LIEBIG's Ann. 318. 253—308. 31/10. [15/7.] Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

HELLE.

M. Kuhara u. M. Fukui, *Einwirkung aromatischer Amine auf Phtalylchlorid bei verschiedenen Temperaturen*. Bei Einw. von wss.  $NH_3$  auf Phtalylchlorid hatte KUHARA früher neben Phtalimid eine Verb. erhalten, welche er für ein unsymmetrisches Phtalimid von der Konstitution  $C_8H_4 \begin{matrix} \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  hielt. Später gelang es

HOOGWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 93) Methyl- und Benzylsubstitutionsprodd. dieser Verb. aus Phtalomethyl-, bezw. Phtalobenzylaminsäure und Acetylchlorid darzustellen. Um die Existenzmöglichkeit solcher Verb. festzustellen, haben Vff. nun die Einw. aromatischer Amine auf Phtalylchlorid bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Einw. von Anilin auf Phtalylchlorid. Während hierbei bei gewöhnlicher Temperatur das bekannte *s*-Phenylphtalimid (I.) entsteht, bildet sich, wenn man die äther. Lsgg. beider Verb. bei  $-10^{\circ}$  vereinigt,  $\alpha$ -Phenylphtalimid,  $C_{14}H_9O_2N$  (II.). Weißse, mikroskopische, nadelförmige Krystalle aus viel A., F.  $218^{\circ}$ , unl. in W., wl.



in A., ll. in h. Eg. Die Verb. geht, in ganz trockenem Zustand erhitzt, in *s*-Phenylphtalimid über, feucht zersetzt sie sich teilweise in Anilin und Phtalsäureanhydrid. Mit W. im Einschlußrohr auf  $140^{\circ}$  erhitzt, liefert sie *s*-Phenylphtalimid, Anilin und Phtalsäure. Beim Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  geht ein Teil in Anilin u. Ammoniumphtalat über, ein Teil bleibt unverändert zurück. Dieses Verhalten bietet ein Unterscheidungsmerkmal von *s*-Phenylphtalimid, welches bei gleicher Behandlung phenylphtalaminsäures Ammonium liefert. — Bei Einw. von Barytwasser auf *s*-Phenylphtalimid, nicht aber auf die isomere Verb., entsteht Phenylphtalaminsäure, welche in äther. Lösung durch salpetrige Säure übergeführt wird in *Oxyphthalylnitrosoanilin*,  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CON(NO)C}_6H_5 \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$ . Hellgelbe Krystalle, ll. in W. und A., weniger l. in Äther. Giebt LIEBERMANN's Nitrosork. Zers. sich allmählich beim Stehen, explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag. Beim Kochen mit W. entsteht unter N-Entw. Phenol und Phtalsäure, daneben in kleiner Menge salpetrige S. und *s*-Phenylphtalimid.

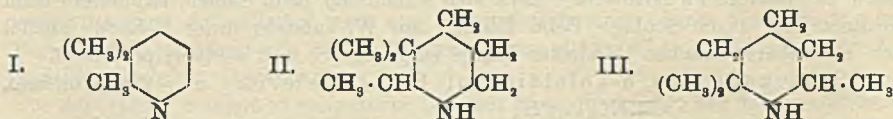
Einwirkung von *o*-Toluidin auf Phtalylchlorid.  $\alpha$ -*o*-Tolylphtalimid,  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}=\text{NC}_6H_4CH_3 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ , entsteht analog der Phenylverb. Es bildet seidige Nadeln aus A., F.  $201^{\circ}$ , unl. in W., ll. in h. A. Hält man die Verb. drei Stunden in geschmolzenem Zustande, so geht sie in *s*-*o*-Tolylphtalimid über. Gegen W. verhält sie sich wie die Phenylverb., von Barytwasser wird sie in *o*-Toluidin und Phtalsäure zersetzt. — *Oxyphthalylnitroso-o-toluidin*,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CON(NO)C}_6H_4CH_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$ , aus *o*-Tolylphtalaminsäure und salpetriger S. Verhält sich ganz wie die entsprechende Verb. aus *s*-Phenylphtalaminsäure, ist nur weniger explosiv.

Theoretischer Teil. Vff. legen zum Schluß der Arbeit ausführlich die Gründe dar, welche zur Annahme der angeführten Konstitution der neuen Verb. führen. Die Existenz zweier isomeren Phtalimide läßt darauf schließen, daß auch Phtalylchlorid in zwei verschiedenen Formen, einer normalen und einer unsymmetrischen, existiert, von denen die zweite bei niedriger Temperatur anzunehmen ist. (Amer. Chem. J. 26. 454—63. 15/11. [12/4.] Kyoto. Imperial University.) FAHRENH.

J. Boes, Zur Kenntnis der organischen Quecksilberverbindungen. Die Fähigkeit, mit Merkurisalzen additionelle Verb. zu bilden, wie sie u. a. bei einer Reihe von Ketonen von VOLHARD (LIEBIG's Ann. 267. 178; C. 92. I. 885) zuerst beobachtet wurden, kommt auch allgemein Körpern, die eine Äthylenbindung enthalten, und so auch dem *Cumaron* und *Inden*, zu. Die Hg-Verb. sind zur quantitativen Bestimmung und Abscheidung des *Cumarons* und *Indens* aus Benzollsgg. geeignet. Man verwendet die von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 628; C. 95. I. 832) zur Abscheidung des Thiophens benutzte Merkurisulfatlsg. Es entstehen gelbe Ndd. von

der Zus.  $C_8H_8O \cdot 2HgSO_4 \cdot 2HgO \cdot H_2O$ , bezw.  $C_8H_8 \cdot 2HgSO_4 \cdot 2HgO \cdot H_2O$ , unl. in den üblichen Lösungsmitteln, einschließl. W., verlieren bei  $100-110^\circ$  das Krystallw., zers. sich oberhalb  $200^\circ$  und regenerieren beim Erwärmen mit HCl und bei der Einw. von  $H_2S$  die KW-stoffe. Ebenso lassen sich die Verb.  $C_8H_8O \cdot HgSO_4 \cdot 2HgO$ , bezw.  $C_8H_8 \cdot HgSO_4 \cdot 2HgO$ , die entstehen, wenn man mit reinem Methylalkohol verd. Lsgg. von Cumaron, bezw. Inden in bestimmtem Mengenverhältnis mit Merkurisulfatlagg. schüttelt, unter geeigneten Bedingungen zu analytischen Zwecken verwenden. (Pharm. Ztg. 46. 915. 16/11.) DÜSTERBEHN.

**O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.** 52. Abhandlung. I. Über eine mit Coniin isomere Base aus Methylheptenon. (Mitbearbeitet von Ad. Gilbert.) Die schon früher (LIEBIG's Ann. 309. 29; C. 99. II. 948) beschriebene, aus Methylheptenonoxim durch Wasserabspaltung mittels  $P_2O_5$  entstehende Base von der Zus. eines *Dihydrocollidins*,  $C_8H_{13}N$ , ist weiter untersucht worden. Kp.  $186-189^\circ$  (nicht  $183^\circ$ , wie früher angegeben),  $D^{19}$  0,925,  $n_D = 1,501$ . — Mit Na und A. läßt sie sich zu einem *Trimethylpiperidin*,  $C_8H_{17}N$ , reduzieren, Kp.  $166^\circ$ ,  $D^{19}$  0,859,  $n_D = 1,4596$ . Pt-Doppelsalz,  $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , Nadeln, F.  $173^\circ$  unter Zers. Au-Doppelsalz,  $C_8H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallinischer Nd. vom F.  $118^\circ$ . — *Nitrosoverbindung*,  $C_8H_{15}N \cdot NO$ , schwach gelblich gefärbtes, angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>18</sub>  $134^\circ$ . Wenn man die Ausgangsbasis  $C_8H_{13}N$  als ein Dihydrocollidin (I.) anspricht und ferner annimmt, was das wahrscheinlichste ist, daß das Methylheptenonoxim,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$ , von  $P_2O_5$  zunächst durch eine BECKMANN'sche Umlagerung in eine Verb.  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(OH) \cdot CH_3$  übergeführt wird, und daß erst jetzt Wasserabspaltung unter B. des Dihydrocollidins



eintritt, so hat man der Base  $C_8H_{13}N$  die Formel II. zuzuschreiben; als möglich ist aber auch Formel III. in Betracht zu ziehen.

Mit Bromcyan,  $NH_3$  und  $H_2S$  liefert die neue Base einen *Thioharnstoff*, der sich durch Umkrystallisieren aus W. in zwei Isomere zerlegen läßt: Blättchen vom F.  $171-172^\circ$ , swl. in k. W., u. Nadeln vom F.  $154-155^\circ$ . — Durch erschöpfende Methylierung der Base erhält man gleichfalls zwei isomere quaternäre Jodide,  $C_8H_{16} \cdot N(CH_3)_3J$ , die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. trennen lassen.  $\alpha$ -Jodid, Krystalle aus A., wl. in A. und k. W., F.  $238^\circ$ .  $\beta$ -Jodid, ll. in W. und A., Nadeln vom F.  $159-160^\circ$ . — Au-Salz der  $\alpha$ -Verb.,  $C_8H_{16}N(CH_3)_3Cl \cdot AuCl_3$ , F.  $105^\circ$ . Au-Salz der  $\beta$ -Verb., F.  $99^\circ$ . — Die freien Hydroxyde gehen bei der trockenen Dest., eben wie es A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 494. 659; C. 81. 348. 349) für die vom Piperidin ableitbaren Ammoniumbasen gezeigt hat, unter Wasserabspaltung in neue tertiäre Basen über; die aus der  $\alpha$ -Verb. sd. bei  $167-169^\circ$ , die aus der  $\beta$ -Verb. bei  $171-173^\circ$ . Mit  $CH_3J$  vereinigen sich diese wiederum zu quaternären Ammoniumjodiden,  $C_8H_{16}N(CH_3)_3J$ .  $\alpha$ -Verb. ll. in W. und A., Schuppen vom F.  $231^\circ$ ; die  $\beta$ -Verb. läßt sich durch Umkrystallisieren aus W. in Tafeln vom F.  $217^\circ$  und Nadeln vom F.  $201^\circ$  zerlegen. Die entsprechenden Ammoniumhydroxyde geben, trocken destilliert, Trimethylamin und *Kohlenwasserstoffe*,  $C_8H_{14}$ , von der Zus. des Conylens. Der KW-stoff aus der  $\beta$ -Verb. sd. bei  $107-110^\circ$ .

II. Über gebromtes Methylheptenon und dessen Abwandlungsprodukte. (Mitbearbeitet von A. Blömbel.) Da die direkte Halogenierung ungesättigter Fettketone kaum durchführbar ist, so haben die Vf. das Oxim des Methylheptenons der Einw. von Br unterworfen. Bromiert man in essigsaurer Lsg. und kocht



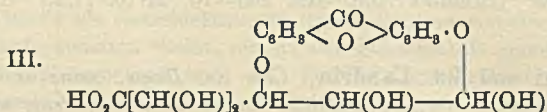
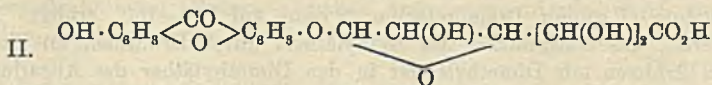
nach beendeter Rk. die saure Fl., so erhält man kein Bromketon, sondern eine noch nicht näher untersuchte Base. Dagegen läßt sich durch Bromieren des Methylheptenonoxims in essigsaurer oder besser methylalkoh. Lsg. und Behandlung des Reaktionsprod. mit NaOH einheitliches *Monobrommethylheptenon*,  $C_8H_{13}BrO$ , gewinnen, das durch das Semicarbazon hindurch gereinigt wird; Ausbeute 30% der Theorie.  $Kp_0$ . 96°,  $D^{20}$ . 1,2715,  $n_D = 1,4913$ . Farblos, zers. sich aber nach einigen Tagen unter Braunfärbung. — Semicarbazon,  $C_8H_{13}Br : N_2HCONH_2$ , weiße Blättchen aus A., F. 184°. — Oxim,  $C_8H_{13}BrNOH$ , F. 58°,  $Kp$ . 140°, ll. in Ä., A., PAe., Eg. — Benzylidenverbindung,  $C_8H_{11}BrO : CHC_6H_5$ , entsteht durch Umsetzen des Ketons mit Benzaldehyd in A. unter Zusatz von etwas NaOH, weiße Blättchen aus h. A., F. 155°. — Ein Austausch des Br-Atoms im freien Keton gegen andere Atomgruppen ist nicht gelungen.

Mit Na und A. reduziert, liefert das Keton gewöhnliches Methylheptenol, das Bromketoxim geht, in derselben Weise reduziert, in gewöhnliches Methylheptenylamin über.  $KMnO_4$  u.  $CrO_3$  oxydieren das Keton zu Lävulinsäure. Hieraus folgt, daß die doppelte Bindung im bromierten Keton sich noch an derselben Stelle befindet wie im Ausgangskörper. Kocht man das Semicarbazon des Bromketons längere Zeit mit verd.  $H_2SO_4$ , so erhält man unter Entw. von  $CO_2$  ein Xylidin und zwei weitere bromfreie Basen. Das Xylidin erwies sich als *4-Amino-1,3-xylol*; Pikrat,  $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , gelbes, krystallinisches Pulver, F. 209° unter Zers.; Oxalat,  $C_8H_{11}N \cdot C_2O_4H_2$ , F. 162—163°. Die anderen Basen zeigen beide die Zus.  $C_8H_{14}N_2$ , die eine hat  $Kp_{13}$ . 95—110°, die zweite  $Kp_{16}$ . 175°; ihre nähere Unters. steht noch aus. Statt das Semicarbazon des Bromketons mit  $H_2SO_4$  zu kochen, kann man auch das Keton selbst mit Semicarbazidsulfat und  $H_2SO_4$  oder auch mit Hydrazinsulfat und  $H_2SO_4$  behandeln, man erhält in allen Fällen die gleichen Reaktionsprodd. Hiernach ist folgender Reaktionsverlauf anzunehmen: Das Bromketon giebt beim Kochen mit  $H_2SO_4$  zunächst ein gebromtes Hydroxylol, dies tauscht sein Br-Atom gegen das Hydrazinradikal aus, und das gebildete Hydrazinderivat zerfällt schließlich in  $NH_3$  und Xylidin. Für das bromierte Methylheptenon folgt aus diesen Rkk. die Formel  $(CH_3)_2C : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . — Bei der Oxydation mit NaOBr liefert das bromierte Keton *Bromheptylsäure*,  $(CH_3)_2C : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , deren Br-Atom ebenso wie das des Ketons durch Mangel an Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die S. nimmt in Eg.-Lsg. zwei weitere Atome Br auf und giebt *Tribromheptylsäure*,  $(CH_3)_2CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Krystalle aus h. A. vom F. 161°.

III. Über eine Base,  $C_8H_{15}N$ , von neuem Typus und über ein neues, isomeres Methylheptenon. (Mitarbeitet von Heinr. Meyer u. E. Mittelsteinscheid.) Die Unters. der aus Methylheptenylamin durch Anlagerung von Br und Wiederabspaltung von HBr gewonnenen Base,  $C_8H_{15}N$  (LIEBIG's Ann. 309. 27; C. 99. II. 947) ist weiter geführt worden und hat zu verschiedenen ganz unerwarteten und auffallenden Resultaten geführt. Mit Benzaldehyd giebt die Base ein Additionsprodukt,  $C_{15}H_{21}NO$ , Krystalle aus Ä., F. 99—100°. — Mit Benzoylchlorid entsteht nicht die entsprechende Benzoylverb., sondern eine um 1 Mol. W. reichere Verbindung,  $C_{15}H_{21}NO_2$ , Krystalle aus A. oder Eg. vom F. 86°. — Salpetrige Säure liefert weder eine Nitroverb. noch einen Alkohol, sondern ein mit Methylheptenon isomeres Keton,  $C_8H_{14}O$  (s. u.). — Bei vorsichtiger Methylierung erhält man eine tertiäre Base  $C_8H_{14}NCH_3$ ,  $Kp$ . 164—166°,  $D^{20}$ . 0,852,  $n_D = 1,4663$ . Jodid,  $C_8H_{14}NCH_3 \cdot HJ$ , Nadeln aus h. A., F. 200—205°. Pikrat,  $C_{15}H_{20}O \cdot N_4$ , all. in W. und A., F. 86°. Pt-Doppelsalz,  $(C_8H_{13}NCl)_2PtCl_4$ , wl., zers. sich bei 194—195°. — Ein quaternäres Ammoniumjodid war nicht rein zu erhalten. Läßt man auf die tertiäre Base Jodmethyl einwirken, behandelt das Methylierungsprod. mit feuchtem  $Ag_2O$  und destilliert die vom  $AgJ$  abfiltrierte Fl., so erhält man Trimethylamin und neutrale, O-haltige Prodd.,



verd. alkoh. Lsg. stark ( $[\alpha] = -110^\circ$ ) linksdrehend. Charakteristisch ist für sie, daß sie häufig gelatinös erhalten wird. Diese amorphe Modifikation unterscheidet sich von der krystallisierten dadurch, daß sie durch eine Lsg. von Jod in Jodkalium blau gefärbt wird; die Blaufärbung verschwindet aber, sobald die S. krystallinisch wird.



Eine h. alkoh. Lsg. von Euxanthinsäure färbt sich mit verd. Jodjodkaliumlsg., ebenso wie die längere Zeit auf  $130-140^\circ$  erhitze S. gleichfalls blau; läßt man jedoch die Anhydroeuxanthinsäure längere Zeit mit W. stehen, so färbt sie sich mit Jod nicht mehr. Kaliumsalz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_{11}\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ .  $[\alpha] = -90^\circ$  (in wss. Lsg.). — Bariumsalz,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{H}_{11})_2\text{Ba} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Gelatinöser, gelber Nd., l. in sd. W. — Silbersalz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\text{Ag}$ , zl. in h. W.

Die aus letzterem Salze und durch direkte Esterbildung — Einleiten von HCl in die gekühlte alkoh. Lsg. von Euxanthinsäure — erhaltenen Methyl- und Äthylester sind identisch; dieselben Ester entstehen auch, wenn an Stelle der krystallisierten Euxanthinsäure die Anhydroeuxanthinsäure verwendet wird. Sie werden durch Alkalien sehr leicht verseift und gehen mit Jod viel beständigere Verb. ein als Euxanthinsäure. Diese bilden sich aber nicht nach bestimmten Verhältnissen und sind somit der Jodstärke an die Seite zu stellen; es hat sich nicht entscheiden lassen, ob in ihnen eine Lsg. von Jod in den Estern vorliegt, doch ist dies sehr wahrscheinlich. — Äthylester (anhydroeuxanthinsäures Äthyl),  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Gelbe Krystalle (aus A.), F.  $198^\circ$ . — Methyl ester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10} \cdot \text{CH}_3$ , F.  $218^\circ$ .

Beim Acetylieren der Euxanthinsäure mittels Acetylchlorid, sowie beim Behandeln mit Benzoylchlorid und überschüssiger NaOH werden immer nur Derivate der Anhydroeuxanthinsäure erhalten, und zwar bilden sich dabei Gemische verschiedener Körper, die schwer voneinander zu trennen sind. Am leichtesten wird das *Monoacetylderivat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10} \cdot \text{COCH}_3$ , Tafeln (aus A.), F.  $241^\circ$  erhalten, das durch W. bei  $120-130^\circ$  noch nicht angegriffen, bei  $172-180^\circ$  aber unter Abscheidung von Euxanthon zers. wird. — *Tetraacetylexanthinsäureäthylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_{10}(\text{COCH}_3)_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$ . B. aus Euxanthinsäureester und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur; Nadeln (aus A.), F.  $216^\circ$ . — *Benzoylderivat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_5$ . B. aus Euxanthinsäure und Benzoylchlorid bei  $25^\circ$  u. Ggw. von überschüssiger NaOH; farblose Verb. (aus Chlf. + Lg.), F.  $194^\circ$ . (LIEBIG'S Ann. 318. 345—65. 31/10. [1/8.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.)

HELLE.

C. Graebe und R. H. Aders, *Über Methylierung von Euxanthon und Alizarin mittels Dimethylsulfat*. Euxanthon giebt, in einem Übersusse verd. NaOH gel., beim Schütteln mit etwas mehr als 2 Mol. Dimethylsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur aufer dem gelben 7-Methyläther des Euxanthon, F.  $130,5^\circ$  (v. KOSTANECKI giebt F.  $129^\circ$  an), auch den Dimethyläther, jedoch nur in geringer Menge. Reichlicher erhält man ihn, wenn man das durch Fällen einer Lsg. des 7-Methyläthers in h. A. mit der berechneten Menge in A. gel. Natriums zu erhaltende, bei  $100^\circ$  getrocknete Natriumsalz,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$ , mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbade erwärmt; farblose Krystalle (aus Lg.), F.  $149,5^\circ$ . Durch Verseifen mittels 90%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt sich aus ihm der bisher

nicht bekannte *farblose Euxanthonmethyläther* erhalten, Krystalle (aus A. oder Chlf.), F. 240°; beim Glühen mit Zn-Staub liefert er hauptsächlich Xanthen.

Gleich dem Euxanthon läßt sich auch Alizarin mittels Dimethylsulfat methylieren. Man erhält den *2-Methyläther des Alizarins*, F. 230—231° (korr.), wenn man trocknes Alizarinnatrium (1 g) mit Dimethylsulfat (2 ccm) auf 150—160° erhitzt. Dagegen blieben Verss., das Natriumsalz des Methyläthers durch Erwärmen mit Jodmethyl oder durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in den Dimethyläther des Alizarins umzuwandeln, erfolglos. (LIEBIG's Ann. 318. 365—70. 31/10. [1/8.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.)

HELLE.

J. Dybowski und Ed. Landrin, *Über das Iboga, seine existierenden Eigenschaften, seine Zusammensetzung und über das in ihm enthaltene, neue Alkaloid, das Ibogain*. In der Rinde, dem Holz und besonders den Wurzeln von Tabernanthe Iboga (Baillon), einer Pflanze des französischen Congogebietes, die von den Eingeborenen *Iboga* und *Aboua* genannt und als Anregungsmittel gebraucht wird, sind 2 Alkaloide enthalten, ein amorphes, über das Vf. später berichten werden, und ein krystallinisches, das *Ibogain*. Zur Gewinnung des letzteren mischten die Vf. die pulverisierte Wurzel mit Kalkmilch, trockneten das Gemisch, extrahierten es mit Ä., entzogen diesem die Alkaloide durch schwefelsäurehaltiges W., fällten sie aus der sauren Lsg. durch NaOH und trennten sie durch A., in dem das amorphe Alkaloid leichter l. ist, als das krystallinische. Ausbeute 6—10 g pro kg Wurzel.

Das Ibogain,  $C_{15}H_{15}N_3O_2$ , krystallisiert in langen, durchscheinenden, orthorhombischen, schwach gelb gefärbten Prismen vom F. 152°,  $[\alpha]_D = -48,32^\circ$  (1 g gel. in 50 ccm 95% ig. A.), fast unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; 1 g braucht 28 g 95% ig. A. von 15° und 4 g sd. A. zur Lsg. Der Geschmack ist zusammenziehend, ein wenig dem des Cocains gleichend. Das Ibogain oxydiert sich leicht an der Luft unter Braunfärbung; seine Salzsgg. werden durch MAYER's Reagens, Tannin, Sublimat und Phosphorantimonsäure weiß, durch Jodjodkalium braunrot, durch Kaliumwismutjodid goldgelb gefällt. Das Chlorhydrat krystallisiert gut, die gegen Lackmus neutralen Salze der übrigen SS. (Sulfat, Nitrat, Acetat, Benzoat) dagegen sind amorph. — Das Ibogain wirkt energisch auf das Zentralnervensystem, in geringen Dosen anregend, in starken Dosen berauschend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 748—50. [4/11.\*.]

DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

Henri Lecomte, *Über die Bildung des Parfüms der Vanille*. Die Vanillefrucht besitzt bei der Ernte fast gar keinen Vanillegeruch, sondern erhält ihn erst durch eine besondere Präparierung. Da die hierzu benutzten Verff. rein empirischer Natur sind, hat Vf. die Bedingungen, unter denen sich das Vanillin in der Frucht bildet, näher untersucht und zunächst gefunden, daß die verschiedenen Teile der Pflanze eine Oxydase enthalten. Aufser dieser Oxydase findet sich im Saft der Vanille aber noch ein zweites, und zwar hydrolysierend wirkendes Ferment. Ferner fand Vf. im gesamten, ihm zur Verfügung stehenden Material Mangan, welchem nach BERTRAND die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zukommt. — Der Sitz der Oxydase sind das innere Parenchym des Pericarps u. in diesem die dem primären Holzbündel zunächst liegenden Zellen. Die geschätzten Vanillesorten des Handels enthalten die Oxydase in reichlicher Menge, die minderwertigen wenig oder nichts von diesem Ferment. — Die auf Réunion übliche Präparierung beginnt damit, daß die Früchte 20 Sek. lang in W. von 80—85° getaucht werden. Aus den Verss. des Vf.'s kann jedoch gefolgert werden, daß das Innere der Früchte hierbei eine Temperatur von 50° nicht erreicht,

dafs also die Oxydase bei diesem Prozeß nicht nur nicht verändert wird, sondern vielmehr in eine für sie sehr günstige Temperatur versetzt wird.

Die B. des Vanillins in den Früchten während der Präparierung wird vermutlich in der Weise erfolgen, dafs zunächst das Coniferin durch das hydrolysierende Ferment in Coniferylalkohol und Glucose gespalten und ersterer darauf durch die Oxydase zu Vanillin oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 745—48. [4/11.\*])

DÜSTERBEHN.

P. P. Dehérain und C. Dupont, *Über den Ursprung der Stärke im Getreidekorn.* Während der N-Gehalt des Getreidekorns in dem Zeitraume von der beginnenden bis zur vollendeten Reife konstant bleibt, nimmt sein Stärkegehalt gerade in den letzten Wochen der Reifung besonders stark zu. Da die Getreideblätter in keiner Vegetationsperiode Reservelager von Stärke enthalten, so muß es sich hierbei um eine intensive Neubildung von Stärke handeln, obzwar in den letzten Reifungswochen die Blätter des Getreides bereits größtenteils verdorrt und gelb sind. Diese Stärkebildung kann nur durch die Ährenblättchen oder die Halmspitzen bewirkt werden, d. h. durch jene Teile, welche zur Zeit der Reifung allein noch grün sind und somit allein noch die CO<sub>2</sub>-Assimilation u. Stärkebildung zu besorgen vermögen. Vf. haben deshalb Ähren und Halmspitzen von Korn in eine abgeschlossene CO<sub>2</sub>-reiche Atmosphäre gebracht, sie daselbst einige Stunden lang im Sonnenlichte verweilen lassen und dann die Zus. des abgeschlossenen Luftquantums untersucht. Die Ähren zeigten bloß das Phänomen der Respiration: Vermehrung der CO<sub>2</sub> und Abnahme des O<sub>2</sub>; dagegen bewirkten die Halmspitzen unter Verbrauch von CO<sub>2</sub> eine entsprechende Erhöhung des O<sub>2</sub>-Gehalts des abgeschlossenen Luftquantums. Es sind demnach die Halmspitzen, welche während der Ährenreifung die Stärkebildung für das Korn besorgen. Dies geht auch aus dem Umstande hervor, dafs, wie Vf. zeigen konnten, Halme, welche in der Zeit der Reifung, ihrer Ähren beraubt, einige Zeit auf dem Felde stehen bleiben, in sich Stärke aufstapeln, während ährentragende Halme, aus welchen die Stärke in die Ähre abströmen kann, nur einen ganz geringfügigen Stärkegehalt aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 774 bis 778. 18/11.)

BURIAN.

Zd. Černý, *Versuch einer Trennung der Verdauungsalbumosen mit Metallsalzen.* Vf. hat sowohl in Wittepeptonlsg. als auch in solchen Albumosenlsgg., welche durch peptische Verdauung von krystallisiertem Eieralbumin erhalten worden waren, fraktionierte Fällungen mit Metallsalzen, nämlich mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Uranylsulfat, ausgeführt. Da sich in Vorversuchen ergab, dafs in den Albumosenlsgg. das Silbersalz am wenigsten und das Uransalz am meisten fällt, während das Kupfersalz zwischen beiden die Mitte hält, so wurden die Albumosenlsgg. zunächst mit Silbernitrat gefällt; der Endpunkt liefs sich in Proben des Filtrats leicht feststellen. Das durch (NH<sub>4</sub>)Cl vom Silber befreite Filtrat des Silbernd. wurde mit Kupfersulfat unter genauer Neutralisation gefällt, und zwar so lange, als Proben des Filtrats noch eine Abnahme der Drehung der Polarisationsebene zeigten. Das durch H<sub>2</sub>S entkupferte Filtrat endlich wurde mit Uranylsulfat abermals unter genauer Neutralisation gefällt, wobei der Endpunkt der Fällung wiederum durch Polarisation festgestellt wurde. Zur Reinigung wurden die Ndd. durch Suspension in einer gröfseren Menge W. und Zusatz einer der ursprünglichen Fällung entsprechenden Quantität des betreffenden Metallsalzes umgefällt. — Aus den Metallndd. wurden die Albumosen selbst durch Zerlegung der Metallverb., Aussalzen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mehrfaches Umfällen gewonnen. Die durch Silberfällung erhaltenen Albumosefraktionen enthielten stets, auch wenn ihre Lsgg. mit HCl oder Chloriden keine Spur einer Trübung mehr gaben, noch Silber, das sich erst nach dem Veraschen nachweisen liefs.

Die Rkk. der nach dem angegebenen Verf. dargestellten Albumosefraktionen, sowie die Ergebnisse einer fraktionierten Fällung derselben mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nach PICK beweisen, daß alle drei Fraktionen sowohl primäre Albumosen (keine Heteroalbumose!), als auch die sekundären Albumosen A u. B enthalten; doch überwiegen in der Silberfraktion die Deuteroalbumose A, in der Kupferfraktion die primären Albumosen und in der Uranfraktion die Deuteroalbumosen A und B. Die durch keines der angewandten Metalle fällbare Albumosenfraktion ist frei von primären Albumosen und enthält auch nur wenig Deuteroalbumose A; sie besteht vielmehr hauptsächlich aus Deuteroalbumose B.

Vf. hat ferner in einer Wittepeptonlg. die vier Fraktionen von PICK dargestellt und jede der Albumosefraktionen durch sehr häufiges Umfällen gereinigt. Hierbei ergab sich, daß nach dem Umfällen jede der Fraktionen auch die Albumosen der niedrigeren Fraktionen enthielt. Es ließen sich in Fraktion I die Fraktionen II, III, IV, in Fraktion II die Fraktionen III und IV und endlich in Fraktion III die Fraktion IV nachweisen. Es hat also den Anschein, als machte das Umfällen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die Albumosen allmählich weniger leicht fällbar, als veränderte das Ammonsulfat somit die Albumosen in der Weise, daß sie sich immer mehr von dem ursprünglichen Eiweiß entfernen. (PFLÜGER's Arch. 87. 614—33. 13/11. Prag. Physiol.-chem. Inst. d. deutschen Universität.)

BURIAN.

**Jokichi Takamine**, *Adrenalin, das aktive Prinzip der Nebennieren, und sein Herstellungsverfahren*. Das Adrenalin (vergl. S. 1026) wird auf folgende Weise dargestellt. Die Nebennieren werden wiederholt mit angesäuertem W. 5 Stdn. lang bei 50—80° C. digeriert — und zwar, da das Adrenalin leicht durch Oxydation in eine unwirksame Substanz übergeführt wird, am besten in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre; zum Schlusse wird die Temperatur für 1 Stde. auf 90—95° C. erhöht, wodurch die Hauptmenge der Eiweißkörper koaguliert wird. Der wss. Extrakt wird nun im Vakuum eingengt und dann mit dem 2—3-fachen Vol. A. versetzt und filtriert. Hierauf wird von dem alkoh. Filtrat der A. im Vakuum abdestilliert u. zu dem Destillationsrückstande  $\text{NH}_3$  bis zur deutlich alkal. Rk. hinzugefügt; in einigen Stunden scheidet sich ein undeutlich krystallinischer Nd. von unreinem Adrenalin ab. Das letztere wird in angesäuertem A. gel. u. die Lsg. zur Ausfällung der Verunreinigungen mit viel Ä. versetzt; das alkoh.-äth. Filtrat wird abermals in vacuo abgedampft u. mit  $\text{NH}_3$  gefällt. Die Reinigungsprozedur wird, wenn nötig, 2—3 mal wiederholt. — Man erhält das Adrenalin auf diese Weise in Form von farblosen Prismen, Nadeln oder Rhomben oder von boot- oder blattartigen Krystallen. Die Zus. entspricht annähernd der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ , während v. FÜRTH für sein Suprarenin die Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5$  oder  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_5$ , und ALDRICH (Amer. Journ. of physiology 5. 457) für ein aus der Nebenniere erhaltenes gleichfalls krystallisiertes sehr wirksames Prod. die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_5$  aufstellt.

Die Base Adrenalin ist wl. in k., leichter l. in w. W., die wss. Lsg. reagiert alkal. und oxydiert sich an der Luft leicht unter Rotfärbung. Das Adrenalin ist in SS. u. den Lsgg. fixer Alkalien (nicht in  $\text{NH}_3$  u. Alkalicarbonatlsgg.) ll.; die dabei gebildeten Salze sind noch nicht krystallisiert erhalten; die Verb. mit Alkalien oxydieren sich leicht an der Luft. 100 Teile Adrenalin neutralisieren ca. 19 Teile HCl: für eine Verb. von 1 Mol. Adrenalin mit 1 Mol. HCl berechnen sich (unter Zugrundelegung der oben angegebenen Formel) 18,5 Tle. HCl auf 100 Tle. Adrenalin. — Durch Eisenchlorid wird Adrenalinlg. smaragdgrün gefärbt; die Färbung geht bei Alkalizusatz in rot über, um bei Neutralisation mit S. wieder in grün umzuschlagen. Jod,  $\text{HNO}_3$ , Kaliumdichromat und Ferricyankalium bewirken Rotfärbung; ebenso Goldchlorid unter Abscheidung von metallischem Gold. — Die Alkaloidreagenzien fällen das Adrenalin nicht. Beim Benzoylieren von Adrenalin nach BAU-

MANN-SCHOTTEN entsteht in nur geringer Menge ein krystallisiertes, in Ä. l. Prod., hauptsächlich aber ein noch nicht zur Krystallisation gebrachtes Öl. — Beim Schmelzen des Adrenalins mit Ätzkali bilden sich zwei in W., A. u. Ä. l., krystallisierte Körper, welche sich der wss. Lsg. der Schmelze durch Ä. entziehen lassen, u. von denen der eine bei 100°, der andere bei 190°, schm.; die wss. Lsg. dieser beiden Körper reduziert Silbernitrat und FEHLING'sche Lsg.; giebt mit Bleiacetat einen voluminösen Nd. und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, die grüne Farbe geht durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in rot über. Wahrscheinlich handelt es sich demnach um Protocatechusäure und Brenzkatechin. — Die physiologische Wirkung des Adrenalins als blutdrucksteigerndes, adstringierendes und hämostatisches Mittel ist sehr groß, mehr als 1000 mal so groß, wie jene der frischen Drüsen. (Amer. J. Pharm. 73. 523—31. 15/11.)

BURIAN.

Claudio Fermi, *Über die Verdaulichkeit der Speisen im Magen in Beziehung zur Hygiene.* Zur Unters. der „Magenverdaulichkeit“ der Speisen hat Vf. mehrere Methoden kombiniert. Erstens wurden die verschiedensten Nahrungsmittel einer großen Anzahl von Hunden verfüttert, die letzteren 5 Stunden nach der Nahrungsaufnahme getötet u. die im Magen noch vorhandenen Speisereste bei 110° getrocknet und gewogen. Zweitens wurde auf ganz ähnliche Weise bei Hunden und Schweinen die Verdaulichkeit je zweier Speisen, die als Gemisch verabreicht wurden, die sich aber mechanisch leicht trennen ließen, verglichen. Drittens wurden durch Umfrage die Ansichten einer großen Anzahl von Personen über die Verdaulichkeit der verschiedenen Speisen eingeholt. Die an Hund und Schwein gewonnenen Versuchsergebnisse stimmten mit wenigen Ausnahmen mit den Selbstbeobachtungen der befragten Personen überein. Viertens endlich hat Vf. die zur vollständigen Auflösung gleicher Mengen der verschiedenen animalischen Nahrungsmittel in künstlichem Magensaft erforderlichen Zeiten untersucht, obzwar der Grad der Löslichkeit einer Speise durch Magensaft an sich kein verlässliches Maß für deren Verdaulichkeit abgiebt. Die nach den vier verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate verwertet Vf. zur Aufstellung einer sehr umfassenden Tabelle, in welcher die Nahrungsmittel nach ihrer „Magenverdaulichkeit“ geordnet erscheinen.

Vf. untersuchte ferner, ob sich im Mageninhalte von Hunden nach Amylaceenaufnahme Zucker findet, der durch die Wirkung des Speichels aus der aufgenommenen Stärke entstanden ist. Die Ergebnisse waren durchaus negativ, was darauf beruhen dürfte, daß die saccharifizierende Kraft des Hundespeichels geringer ist als jene des menschlichen Speichels. — Weiter prüfte Vf. die Einw. verschiedener Nährstoffe auf die B. der HCl im Hundemagen. Es ergab sich, daß Fette, allein verabreicht, die HCl-B. beim Hunde gänzlich aufheben, und daß zwar gleichzeitige Verfütterung von Fleisch u. Knochen, nicht aber solche von Gewürzen oder NaCl die inhibierende Wirkung verabfolgten Fettes zu paralysieren vermag. — Durch eine übermäßige Quantität getrunkenen Wassers wurde bei Hunden die „Magenverdauung“ von Fleisch etwas beeinträchtigt. Durch Laufen im Tretrade hervorgerufene starke Ermüdung der Hunde, sowie längeres Fasten vor der Nahrungsaufnahme setzte die „Magenverdauung“ von Fleisch sehr beträchtlich herab. — Durch Zusatz von Pepsin (FINZELBERG) zum verfütterten Fleische wurde eine Beschleunigung der „Magenverdauung“ des letzteren nicht erzielt. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. Supplementband. 1—83. 6/11. Sassari. Hygien. Inst. d. Univ.)

BURIAN.

Siegfried Rosenberg, *Über die Beziehungen zwischen Galle und Eiweißverdauung.* Da die Galle bekanntlich die Wirkung des Trypsins auf Eiweißstoffe unterstützt, erscheint es merkwürdig, daß trotzdem die Eiweißausnutzung im Darne von Hunden bei Gallenmangel — nach RÖHMANN und C. VOLT — nicht schlechter ist,

als bei Anwesenheit der Galle. Die diesbezüglichen Verss. sind bisher allerdings nur mit mittleren Fleischrationen durchgeführt. Vf. zeigt indessen, daß auch bei Verabreichung exorbitant großer Mengen von Fleisch die Ausnutzung des letzteren im Darmkanale des Hundes bei Vorhandensein und bei Abwesenheit der Galle die gleiche ist. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 528—31. 6/11. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landw. Hochschule.) BURIAN.

E. Rost, *Über den Einfluß des Natronsalpeters auf den Stoffwechsel des Hundes.* (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 534—41. — C. 1901. II. 864.) BURIAN.

L. Spiegel, *Beiträge zur Kenntnis des Schwefelstoffwechsels beim Menschen.* Vf. teilt die folgenden drei Beobachtungen mit: 1. Ein operativ entfernter menschlicher Nierenstein, den Vf. zu analysieren Gelegenheit hatte, bestand zu ca. 75% aus elementarem Schwefel, der vermutlich aus der Zers. von Hyposulfiten hervorgegangen war. — 2. In einem Falle von *Cystinurie* fand sich im Harn neben dem Cystin: a. ein schwefelreicher Riechstoff, der bei der Dest. des Harns mit Wasserdampf ins Destillat überging, sich aus dem letzteren mit Ä. ausschütteln ließ und nach dem Abdampfen des Ä. in Form farbloser Nadeln hinterblieb, und b. unterschweflige S., deren Ggw. durch die bei der Dest. des Harns mit HCl auftretenden Zersetzungsprod. (s. unten) nachgewiesen wurde. — 3. Versetzt man eine ammoniakalische Lsg. von *Cystin* mit einem Überschuß von 100%igem  $H_2O_2$  (MERCK) und läßt bis zum Aufhören der Gasentw. bei Zimmertemperatur stehen, so enthält das Reaktionsprod. unterschweflige S.; bei der Dest. des zum Sirup eingedampften Reaktionsprod. mit HCl bildet sich nämlich einerseits ein sehr starker Schwefelbelag im Kühlrohr, andererseits entwickelt das Destillat bei der Einw. von Zn und  $H_2SO_4$  Schwefelwasserstoff.

Aus diesen drei Befunden schließt Vf., daß im normalen menschlichen Stoffwechsel beim Abbau der Eiweißkörper Cystin und, als dessen nächstes Oxydationsprod., unterschweflige S. entstehe. Während diese Stoffe aber de norma größtenteils weiter oxydiert werden, können sie in Fällen, in welchen das Oxydationsvermögen des Körpers gegenüber den genannten Schwefelverb. herabgesetzt ist, als solche zur Ausscheidung gelangen (*Cystinurie*, *Hyposulfaturie*). (VIRCHOW'S Arch. 166. 364—71. 6/11. Berlin. Pharmakol. Inst.) BURIAN.

Johannes Frentzel u. Nasujiro Toriyama, *Verbrennungswärme und physiologischer Nutzwert der Nährstoffe.* II. Abhandlung. *Der Nutzwert des Fleischextraktes.* Vff. bestimmen den physiologischen Nutzeffekt des Fleischextraktes in ähnlicher Weise, wie FRENTZEL u. SCHREUER (S. 316) jenen des Fleisches bestimmt haben. Eine Hündin wurde in einer ersten Versuchsperiode mit Fett und Kohlehydraten ernährt und diesem Futter in einer zweiten Versuchsperiode Fleischextrakt hinzugefügt; in beiden Versuchsreihen wurde der Brennwert sowohl der Nahrung, als auch des Harns und Kots bestimmt. In der Fleischextraktperiode nahm die Verbrennungswärme der Ausscheidungen infolge der Ggw. der teilweise unverbrannt abgehenden Bestandteile des Extraktes zwar zu; immerhin aber wurden ungefähr 63,5% von dem im zugelegten Fleischextrakt enthaltenen Kraftvorrat im Organismus verwertet. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 499—512. 6/11. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule; ferner: Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 551. 6/11. [24/5\*].) BURIAN.

Herm. Hildebrandt, *Über eine Beziehung zwischen chemischer Konstitution, physiologischer Wirkung, Schicksal im Tierkörper.* (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 533—34. — C. 1901. II. 316.) BURIAN.



## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Arthur Harden u. Sydney Rowland**, *Selbstvergärung und Verflüssigung von Prefshefe*. Vf. haben den Einfluss der Temperatur auf die beim Stehen von Prefshefe nach einiger Zeit eintretende Verflüssigung und die begleitende Kohlensäure-entw. und Sauerstoffabsorption an einer englischen Oberhefe studiert.

Die Verflüssigung (Autoplasmolyse) der Hefe hängt sehr ab von der Temperatur und der vorangegangenen Behandlung. Eine 4 Tage nach dem Abschäumen gepresste brauchte in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei  $14^\circ$  16 Tage, bei  $50^\circ$  nur  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden zur Verflüssigung. Bei Aufbewahrung von Hefe tritt eine Entw. von  $\text{CO}_2$  u. A. ein, veranlasst durch Selbstvergärung des in den Zellen enthaltenen Glykogens. A. und  $\text{CO}_2$  entstehen wie bei der wahren alkoh. Gärung im Verhältnis  $1:0,96$ . Die Gärung setzt bei höheren Temperaturen schneller ein, als bei niedrigen, wird aber in jedem Fall durch die eintretende Verflüssigung unterbrochen.

Setzt man die Hefe einem Strom von Luft oder O aus, so geht mit der  $\text{CO}_2$ -Entw. eine Oxydation Hand in Hand. Wenn hierbei das Glykogen völlig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxydiert würde, so müßte die Differenz zwischen der in Ggw. und in Abwesenheit von O entwickelten  $\text{CO}_2$   $\frac{2}{3}$  des Volums des absorbierten O betragen. Dies erwies sich als nicht zutreffend, und es scheint daher, als ob  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht die einzigen Oxydationsprodd. wären.

Vf. beschreiben zum Schluss die unter dem Mikroskop beobachteten bei der Verflüssigung eintretenden Veränderungen der Hefezellen. (J. Chem. Soc. London 79. 1227—35. November. Jenner Institute of Preventive Medicine.) FAHRENHORST.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**B. M. Margosches**, *Über das Bayer'sche Verfahren zur Reinigung und Verwertung von Abfallwässern*. Das unter HÖNING's Leitung vom Vf. geprüfte Verf. besteht darin, daß Abwässer mit Zinkstaub in Verb. mit Kohle und Kalk versetzt werden (DRP. 117151; C. 1901. II. 288). Das Verf. wurde an Kanalwässern der Stadt Brünn, welche hauptsächlich von industriellen Betrieben herstammten, geprüft, wobei Vf. zu den nachstehenden Ergebnissen gelangte: 1. Das Verf. liefert stets ein vollkommen klares, farb- und geruchloses W., frei von Fäulnisbakterien, das nach wochenlangem Stehen, auch wenn es mit Flußwasser vermischt wird, nicht in Fäulnis übergeht. Die gelösten organischen Stoffe werden bei der Reinigung nur zum Teil entfernt, aber der Vergleich mit den anderen bisher bekannt gewordenen chemisch-mechanischen Reinigungsverfahren zeigt, daß auch in dieser Richtung das Verf. von keinem anderen übertroffen wird, da im ungünstigsten Falle  $\frac{1}{5}$ , im günstigsten Falle mehr als  $\frac{4}{5}$  des organ. N entfernt werden. Die Klärung des Rohwassers vollzog sich nach dem Zusatz der Reagenzien derart rasch, daß zum Sedimentieren der Hauptmenge des Schlammes nur wenig Zeit erforderlich ist. Dadurch wird es möglich, die Reinigung des W. in verhältnismäßig kleinen Sedimentierbassins, die einen geringen Raum und Kostenaufwand beanspruchen, durchzuführen. — 2. Das Verf. ermöglicht eine rationelle Nutzbarmachung der in dem Schlamme zur Absonderung gebrachten organischen Stoffe durch trockene Dest. Hierbei wird ein gut brauchbares Heiz- u. Leuchtgas (von mindestens  $8\frac{1}{2}$  Kerzen Lichtstärke) und 78% des in den Schlamm übergegangenen organischen N als Ammoniak gewonnen. — 3. Die bei dem Verf. zur Anwendung kommenden Reagenzien lassen sich zum Teil regenerieren, ohne an ihrer Wirkungsfähigkeit eine erhebliche Einbuße zu erleiden. Bei wiederholter Ver-

wendung (5—6 mal) reichert sich der Gehalt an Phosphorsäure bis zu 1,5% an, wodurch diese Kohle, die durchschnittlich auch noch 1% N enthält, einen gewissen Düngewert gewinnt, der ihr eine Verwertung für landwirtschaftliche Zwecke sichert. — 4. Als die für die Reinigung geeignetste organische Kohle hat sich bei den Verss. die aus einem Gemisch von Blut und Sägespänen durch trockene Dest. hergestellte erwiesen. Der Wert der gleichzeitig mit der Gewinnung dieser Kohle zu erhaltenden Nebenprodd. (Leuchtgas u. Ammoniak) deckt die Herstellungskosten. — 5. Dadurch, daß einerseits die in dem Schlamm enthaltenen organischen Stoffe als Heiz- und Leuchtgas, sowie Ammoniak zum Teil wieder nutzbar gemacht werden, andererseits die Reinigungskohle kostenfrei durch die Verwertung der bei ihrer Herst. resultierenden Nebenprodd. gewonnen werden kann und die zur Reinigung verwendete Kohle sowohl, wie der Kalk und Zinkstaub zum Teil wieder gewonnen werden können, lassen sich die Kosten des Verf., zum allergrößten Teile, durch die Verwertung der gewonnenen Prodd. decken. (Polytechn. Beilage z. Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1901. Nr. 6. Brünn. Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

T. Hill, *Über Abwässerkläranlagen, insbesondere Kontaktfilter.* Der Verfasser schildert die Abwässerklärung in einer englischen Stadt, deren Wasserverbrauch pro Kopf und Tag ca. 45 Liter beträgt. Die Filter sind nach den DBDIN'schen Grundsätzen konstruiert. Nachdem die Abwässer in ein großes Becken geflossen sind, wo sie ihre Sink- und Schwimmstoffe abgegeben haben, kommen sie zunächst auf „Grobfilter“, welche mit Koks und Klinker im Korne von 2,5 cm bis Hühnereigröße gefüllt sind. Von da gelangen sie auf Feinfilter, deren Füllung 6—25 mm Korngröße besitzt. Das Füllmaterial ist in den Grobfiltern 1,5, in den Feinfiltern 1 m hoch geschüttet. In dem Sammelbecken bleibt die Fl. 2—3 Stdn. Der Reinigungsgrad der Schmutzwässer war ein höherer, wenn man (bei trockenem Wetter) die Fl. 8—12 Stdn. in den Filtern liefs, als wenn man, wie in Sutton es üblich ist, sie nur 2—3 Stunden darin stehen lassen konnte. Bei nassem Wetter findet eine häufigere Füllung und Entleerung statt. Schwebestoffe u. Schlamm des Hilfsbeckens sind sehr gering an Menge und lassen sich ohne die geringste Schädigung leicht auf anstoßendem Felde ablagern. Im Sommer ist der Kohlenstaubgehalt so groß, daß die M. nach kurzem Liegen an der Luft verbrannt werden kann. Es dauerte drei Monate, bis sich die Filter eingearbeitet hatten; die Abflüsse von den Feinfiltern waren klar, frei von Geruch und faulten nicht, auch wenn sie eine Zeitlang standen. Auf 1 Acre (4047 qm) Filterfläche kommen bei trockenem Wetter 100 000 Gallons (454,3 cbm). Da die Schmutzwässer 8—14 Stdn. in den Filtern belassen werden müssen, ist das große Fassungsvermögen notwendig gewesen. Die aus den Grobfiltern abfließenden Massen sind infolge des Gehaltes sehr feiner, darin suspendierter Partikel organischer Materie, die beim Stehen sich absetzen, fast schwarz, enthalten sehr wenig Sauerstoff, dagegen H<sub>2</sub>S und haben den charakteristischen Geruch. Nitrate in meßbarer Menge sind in ihnen nicht enthalten, wohl aber in den Abflüssen aus den Feinfiltern. Der Vf. giebt auch die Gesamtkosten der Anlage an, die für unsere Verhältnisse ziemlich groß, für englische aber als niedrig anzusehen sind. (Public Health 13. 600. Juni; Ztschr. f. Med.-Beamte 14. 647—49.)

PROSKAUER.

Franz Ballner, *Zur Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlorkalk und Brom.* Vf. hat das Verf. von LODE, BASSENGE-TRAUBE (Hygien. Rdsch. 9. 859; C. 99. II. 725) mit dem von SCHUMBURG angegebenen Bromverf. zur Sterilisierung von W. (Dtsch. med. Wchschr. 23. 145; Z. Hyg. 33. 52; C. 97. I. 713; 1900. I. 563) verglichen, ohne jedoch pathogene Bakterien bei seinen Verss. zu verwenden. Er kam zu dem Resultat, daß das Chlorkalkverf. in bakteriologischer

Hinsicht vor der Sterilisierung mit Brom den Vorzug verdient. Außerdem läßt sich das erstere unter allen Verhältnissen auch ohne vorherige Vorbereitung durchführen. (Wien. Med. Wchschr. 1901. Nr. 31—33. Hyg. Inst. Innsbruck. Sep. v. Vt.) PROSK.

**Ohlmüller, Gutachten, betreffend die Verunreinigung von Quellen im Innerstale und der Innerste.** Das vorliegende Gutachten erörtert die Frage, ob die Einleitung der Endlaugen der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Hercynia bei Vienenburg im Kreise Goslar in die Erdspalten bei Langelsheim die Verunreinigung der Quellen bei Baddickenstedt u. Altwallmoden verursacht habe, ob ferner voraussichtlich bei der Fortdauer der Einleitung noch andere Quellen im Thale der Innerste und ihrer Nachbarschaft von der Verunreinigung ergriffen werden würden, und schließendlich, ob die Befürchtung, welche der Magistrat zu Hildesheim für den Fall hegt, daß künftig die Endlaugen direkt in die Innerste abgeführt werden, begründet erscheinen. Diese Fragen werden durch Unterss. der Quellen im Innerstehale und von Grundwasser, sowie unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse beantwortet. Bei den Unterss. über das Eindringen der Endlaugen in die Quellen leistete das Fluoresceïn gute Dienste. Bei Benutzung eines konvergierenden Lichtbündels im dunklen Raume liefs sich der Farbstoff noch in einer Verd. von 1 : 1 Milliarde nachweisen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 169—93. November. Berlin.) PROSKAUER.

**Ohlmüller, Ergänzungsgutachten, betreffend die Verunreinigung der Innerste.** Mangels zureichender Angaben über die Wasserführung der Innerste mußte in dem ersten Gutachten (s. vorst. Ref.) die Frage, ob die Einleitung der Endlaugen aus der Langelsheimer Chlorkaliumfabrik in den Fluß angängig sei, zunächst noch offen gelassen werden. Die vorliegende Abhandlung füllt diese Lücke aus. Das Gutachten kommt zu dem Schlusse, daß die Einleitung der Endlaugen aus der Langelsheimer Chlorkaliumfabrik in die Innerste vom hygienischen Standpunkte aus nicht für zulässig erachtet werden kann. (Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 194—205. November. Berlin.) PROSKAUER.

**F. Bordas und de Raczkowski, Wirkung des Gefrierens auf die Milch.** Die Ausdehnung der Verss. von BORDAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 805; C. 1900. I. 841) auf Milch (Zus.: 13,97% Extrakt bei 100°, 0,83% Asche, 4,80% Butter, 4,60% Laktose, 3,72% Casein) ergab folgendes. Die Milch, welche 48 Stunden einer Temperatur von  $-10^{\circ}$  ausgesetzt worden war, hatte sich in 4 Schichten geschieden. Die oberste Schicht war weich und schien nur aus Fett zu bestehen, die Peripherie hatte ein blätteriges Gefüge und war durchscheinend, das Zentrum bildete einen vollständig weissen Kern und bestand zum größten Teil aus Casein, der unterste Teil endlich schien ausschließlichs Casein zu sein. Die einzelnen Teile, möglichst sorgfältig getrennt und langsam verflüssigt, zeigten pro 100 ccm folgende Zus.:

	Peripherie	Oberer Teil	Zentrum	Unterer Teil
Extrakt . . . . .	6,53	32,21	26,75	41,53
Asche . . . . .	0,46	0,61	2,10	2,78
Butter . . . . .	1,54	21,68	1,58	0,79
Laktose . . . . .	2,81	3,52	10,64	18,65
Casein . . . . .	1,72	6,40	12,43	19,31

Die Trennung der einzelnen Bestandteile ist beim Gefrieren von Milch bei weitem nicht so scharf, wie beim Gefrieren von salzhaltigem W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 759—60. [4/11.\*]) DÜSTERBEHN.

**Uhlenhut, Die Unterscheidung des Fleisches verschiedener Tiere mit Hilfe spezieller Sera und die praktische Anwendung der Methode in der Fleischschau.** Vf. hatte

früher gefunden, daß in den verschiedensten,  $1\frac{1}{2}$  Jahre lang ausgetrockneten Organen von Ferkeln die biologische Rk. noch positiv ausfiel (S. 744). Weitere Unterss. führten zu dem Ergebnis, daß es durch Anwendung spezifischer, durch Bluteinspritzungen bei Kaninchen erzeugter Antisera gelingt, die betreffenden Fleischsorten zu erkennen. So z. B. liefert ein mit Schweineblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, welches nur in einem Schweinefleischauszuge, ein mit Katzenblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, welches nur in einem Auszuge aus Katzenfleisch einen Nd. erzeugt. Ein Hammelblutkaninchen liefert ein Serum, welches eine starke Trübung in einer Hammelfleischlsg., eine nahezu ebenso starke in einer Ziegenfleisch- u. eine schwächere in Rinderfleischlösung hervorruft. Bei der Differentialdiagnose zwischen Hammel-, Ziegen- und Rindfleischlsg. ist diese Thatsache von beachtenswerter Bedeutung. Vf. gelang es ferner, mit Hilfe derartiger Sera minderwertige Fleischsorten im Hackfleisch nachzuweisen. In Wurst und Räucherwaren läßt die Rk. im Stiche, wenn es sich um gekochte Fleischwaren handelt.

Die Rk. wird so angestellt, daß das zerkleinerte Fleisch mit Leitungsw. oder physiologischer Kochsalzlsg. k. ausgezogen, die Lsg. filtriert wird, u. daß man dann das Serum zusetzt. Der Zusatz einiger Tropfen Chlf. soll die Lsg. der fällbaren Stoffe des Fleisches beschleunigen. (Dtsch. med. Wchschr. 27. Nr. 45. Hyg. Inst. Greifswald. Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

L. Portes und A. Desmoulières, *Salicylsäure, ein normaler Bestandteil der Erdbeeren, und hierdurch ermöglichte Analysenfehler*. Bei Unters. einer größeren Zahl frischer Erdbeerproben haben Vf. gefunden, daß Salicylsäure, vermutlich als Methyl-ester, ein regelmäßiger Bestandteil dieser Frucht ist. Es gelang ihnen, die Salicylsäure in Substanz zu gewinnen. Durch kolorimetrischen Vergleich wurde der Gehalt der frischen Beeren an Salicylsäure zu etwa 1 mg im kg festgestellt. Dieser Befund ist für die Frage der Salicylierung von Erdbeerkonfitüren fortan sehr wichtig. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 401—7. 15/11.)  
Woy.

## Medizinische Chemie.

F. Blum, *Über Nebennierendiabetes*. Vf. weist nach, daß bei subkutaner Injektion von Nebennierenextrakt bei Tieren verschiedener Art, auch bei kohlehydratfreier Nahrung, Zucker im Harn, und zwar meist in recht beträchtlichen Mengen, auftrat. Die Zuckerart wurde als Glucose identifiziert. Man kann wohl annehmen, daß alle Säugetiere gegen jene Glucosurie erzeugende Nebennierensubstanz empfindlich sind. Auch im Hunger und sogar im Hunger zu Zeiten, in denen längst alles Glykogen aus der Leber verschwunden ist, kann recht beträchtliche Glucosurie erzeugt werden. (D. Arch. f. klin. Med. 71. 146—67. 30/10. Frankfurt a/M.) PROSK.

R. Kobert, *Beiträge zur Kenntnis der Giftspinnen*. Die Monographie behandelt die Symptomatologie und Toxikologie der *Vergiftung durch Spinnenbiss* und enthält außer einer Zusammenstellung alles bisher hierüber Bekanntes auch zahlreiche vom Vf. selbst über das Spinnengift angestellte Verss. In den letzteren erwiesen sich die russische Tarantel (*Trochosa singoriensis*), sowie viele bei uns einheimische Spinnen (*Tegenaria*, *Drassus*, *Agalena*, *Eucharja*, *Argyroneta*) als ungiftig; wenigstens entfalteten Auszüge, welche aus diesen Tieren mit physiologischer NaCl-Lsg. oder verd. A. hergestellt waren, keinerlei Giftwirkung. Dagegen enthalten die Kochsalzauszüge aus Karakuren (*Lathrodectus Erebus*) und aus unserer Kreuzspinne (*Epeira diadema*) Stoffe, welche vom Blute aus erheblich giftig wirken. Bei intravenöser Injektion wirken nicht bloß die Auszüge aus den Kephalo-

thorax der Karakurten, sondern auch jene aus dem Abdomen u. den Beinen dieser Tiere auf Hunde und Katzen tödlich, wenn der injizierte Auszug auch nur einen Gehalt von 0,3 mg organischer Substanz für 1 kg Versuchstier besitzt. Das Gift ist also nicht auf die (im Kephalthorax befindliche) Giftdrüse beschränkt, sondern im ganzen Körper verbreitet. Noch stärker toxisch wirken die Auszüge aus neugeborenen (noch im Cocon eingeschlossenen) Karakurten und aus Karakurteneiern. Die Giftwirkung tritt auch bei subkutaner Injektion, nicht aber bei innerlicher Verabfolgung von Karakurten u. ihren Eiern hervor. — Die giftigen Auszüge verursachen in defibriniertem Blute — selbst noch bei einer Verdünnung von 1 Tl. organischer Substanz auf 127 000 Tle. NaCl-Lsg. — Hämolyse, und in nicht defibriniertem Blute — selbst noch in einer Verdünnung von 1 Tl. Organischem in 60 000 Tln. Fl. — eine Beschleunigung der Gerinnung. Wahrscheinlich ist also das Karakurtengift ein Blutgift. Daneben wirkt es aber auch abtötend auf das überlebende Fröscherz. — Ganz ähnlich, wenngleich ein wenig schwächer, wirken die Auszüge aus erwachsenen und neugeborenen Kreuzspinnen.

Durch Kochen entweißte Auszüge aus Karakurten und Kreuzspinnen sind unwirksam; ebenso wird das aktive Prinzip durch einen Überschufs von A. und durch eiweißfällende Mittel (Bleisalze), durch welche es niedergeschlagen wird, stark abgeschwächt. Trockenes Erhitzen schädigt wenig. Durch Verdünnung mit W. läßt sich aus den Auszügen ein Globulin fällen; der Nd. ist aber ungiftig, und der Giftstoff bleibt im Filtrat. Höchst wahrscheinlich handelt es sich demnach um ein *Toxalbumin* oder ein *toxisches Enzym*. (Stuttgart. Verlag von F. ENKE 1901. — Sep. v. Vf.)  
BURIAN.

## Pharmazeutische Chemie.

L. Schmidt, *Praktisches Verfahren zur Herstellung einer purgierend wirkenden, gashaltigen Limonade mit Magnesiumcitrat*. Man stellt zunächst eine Lsg. von Magnesiumcitrat aus 18 g  $MgCO_3$ , 30 g Citronensäure in 170 g destilliertem W. her, die man nötigenfalls filtriert und hierauf in eine 210 ccm fassende Flasche einfüllt. Man sterilisiert sie durch Kochen, nachdem man die Flasche mit Kautschukstöpseln verschlossen hat, wie solche z. B. für Milchsterilisierungsfaschen verwendet werden. Beim Erhitzen entweichen die Wasserdämpfe mit der Luft durch die Öffnung dieser Stopfen, und beim Erkalten bilden sie einen hermetischen Verschluss. Will man die Limonade nun bereiten, so führt man in die Flasche, in dem Augenblick des Gebrauchs, 2 g Natriumdicarbonat u. aromatisierten Sirup ein. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 389—91. 1/11. [2/10.])  
PROSKAUER.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Eubiose* ist ein durch Behandeln mit  $CO_2$  haltbar gemachtes, glycerinfreies, konz. Hämato-gen der Firma FRIEDR. HAUSSEN in Altona. — *Dr. Klopfer's Kindermehl* wird nach SÜSS (Pharm. Central-H. 42. 663) in folgender Weise dargestellt: Feines Weizenmehl wird mit dem gleichen Teil W. in einem Rührapp. mit 200 Touren in der Minute gerührt, der salbenartig gewordene Teig 10 Minuten lang in einer undurchlochten Zentrifuge mit 1200 Umdrehungen in der Minute geschleudert, der nach dieser Zeit nach der Mitte der Zentrifugentrommel zu liegende, sog. Kleberteig aus der Trommel herausgenommen, mit W. verd. u. bei etwa 55° mit einem Grünmalzauszug unter Rühren vereinigt. Nachdem die gesamte Stärke in Dextrin u. Maltose verwandelt ist, wird die dicke Fl. im Vakuum unterhalb 60° eingetrocknet u. die zurückbleibende Kruste gemahlen. — *Lanolinum oxygenatum sterile (Dermoxon)*, ein von RADLAUER'S Kronenapotheke, Dr. HOMEYER in Berlin, in den Handel gebrachtes, durch Behandlung mit Sauerstoff keimfrei gemachtes Wollfettpräparat ist nach der Unters.

von AUFRECHT thatsächlich völlig keimfrei. — *Septoforma* nennt Apotheker M. DOENHARDT in Köln ein für Tierarzneizwecke bestimmtes Antiseptikum etc., welches aus einem „Kondensationsprod. des Formaldehyds, gel. in einer alkoh. Kaliumlinoleatseife“ bestehen soll und ein dem Lysoform oder Lysiform analoges Präparat zu sein scheint. (Pharm. Ztg. 46. 869. 30/10.) DÜSTERBEHN.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Brannolin* ist ein von C. W. BARENTHIN, Berlin W., in den Handel gebrachtes Wundheilmittel, das aus Arnika-tinktur, Walrat, Talg, Wachs, Öl und Myrrhenauszug besteht. — *Crato's Muttermilchersatz* von Dr. CRATO & Co. in Bielefeld, soll im wesentlichen aus aufgeschloss-nem Weizenmehl bestehen u. 17,5% Eiweiß u. 10% Fett enthalten. — *Korpylin* = Corpulin (S. 734). — *Oxonoforn* nennt Apotheker S. RADLAUER eine „Kombination des Ozonsauerstoffs mit einem Destillat der Edeltanne.“ — *Sangostol* (Liquor calcii jodo-ferrati) ist ein von der Kreuzbergapotheke, Berlin SW., dargestelltes, angenehm schmeckendes Kalkeisen-Präparat. — *Teuton-Präparate*. Unter diesem Namen bringt die Apotheke „Zur Krone“ in Prag 4, bei einer bestimmten Temperatur gewonnene und mit sterilisierter Molke, wenig Salicylsäure, Alaun und Milchsäure versetzte Auszüge von Rad. bardanae, Cort. chinae succirubr., Herb. u. Rad. urticae, Allium cepa, Rad. petroselini, sowie eine Seife als Mittel gegen Haarausfall in den Handel. (Pharm. Ztg. 46. 898. 9/11.) DÜSTERBEHN.

**Neue Arzneimittel, und pharmazeutische Spezialitäten.** *Essigsäures Beta-Eucain* ist neuerdings von P. COHN an Stelle des Hydrochlorids in 2% ig. wss. Lsg. als Anästhetikum in der Augenheilkunde mit Erfolg angewendet worden. — *Lysulfol* nennt E. RUMPF eine in W. l. „chemische Schwefelverb.“ des Lysols, eine dicke, schwarze Fl. von nahezu Salbenkonsistenz, die mindestens 10% S enthält. — *Serum gegen Schlangengift*, dargestellt von Prof. CALMETTE, Lille, ist in letzterer Zeit in Indien wiederholt mit Erfolg angewendet worden. (Pharm. Ztg. 46. 915—16. 16/11.) DÜSTERBEHN.

**M. C. Schuyten, Über Nitroprussidantipyrin, Antipyrinferro- und Antipyrin-ferricyanid.** Diese Salze lassen sich leicht durch doppelte Umsetzung darstellen. *Nitroprussidantipyrin* ist ein hellbrauner, amorpher Körper; F. 77—78°, l. in W., von saurer Rk. Die Lsg. in W. wird an der Luft blau, die Lsg. in Aceton wird grün. Formel:  $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot H_2(NO)(CN)_2Fe \cdot H_2O$ . — *Antipyrinferrocyanid* ist weiß, wird bei ca. 150° bläulich, ist ll. in W. und hat die Zus.  $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot H_4(CN)_6Fe$ . — *Antipyrinferricyanid* bildet gelbe, nadelförmige Krystalle, ist ll. in W. und hat die Zus.  $(C_{11}H_{12}N_2O)_3 \cdot H_3(CN)_6Fe$ . (Handelingen van het vijfde Vlaamsch Natuur - en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge of 29 September 1901; 3 SS. [Dezember 1900.] Antwerpen. Privatlaboratorium. Sep. v. Vf.) HENLE.

**M. C. Schuyten, Über die Ferrihalogenverbindungen des Antipyrins.** Vf. hat das bereits von HASSE (Pharm. Centr.-H. 36. 59; C. 95. I. 497) unter dem Namen Ferropyrin beschriebene *Antipyrinferrichlorid* näher untersucht. Dies Doppelsalz entsteht durch Zusammenfügen der Komponenten in äther. oder wss. Lsg. und stellt ein helles, orangegelbes Pulver dar, das sich bei ca. 150° braun färbt u. bei ca. 205° schm.; ll. in W. mit saurer Rk., beim Erwärmen der wss. Lsg. entsteht ein rotbrauner Nd. der sich beim Abkühlen teilweise wieder auflöst. Zus.  $(C_{11}H_{12}N_2O)_3 \cdot FeCl_3$ . Die Einw. der verschiedenartigsten Reagentien auf die wss. Lsg. des Doppelsalzes wird vom Vf. ausführlich beschrieben, dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. — Antipyrinferribromid und Antipyrinferrijodid sind weder durch doppelte Umsetzung, noch durch direkte Vereinigung der Komponenten zu gewinnen, diese Salze sind demnach unter gewöhnlichen Bedingungen nicht beständig. (Hande-

lingen van het vijfde Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge of 29 September 1901; 4 SS. [Juli.] Antwerpen. Privatlaboratorium. Sep. v. Vf.)  
HENLE.

## Agrikulturchemie.

**H. Snyder**, *Über den vorteilhaften Gehalt an Pflanzennährstoffen im Boden.* Der Gehalt an Pflanzennährstoffen im Boden wurde nach DYER (Extraktion mit 1%ig. Citronensäure) und nach GOSS (Extraktion mit  $\frac{1}{5}$  n. Chlorwasserstoffsäure) ermittelt u. Weizenpflanzen in dem mit den SS. behandelten Boden gezogen. Beide Extraktionsmethoden erwiesen sich als unzureichend, namentlich wenn die Nährstoffe großenteils in organischen Verb. vorhanden waren. Böden mit bekanntermaßen zu wenig Kali lieferten mehr l. Kali als solche, die erfahrungsgemäß diesen Stoff hinreichend enthalten. Normale kräftige Weizenpflanzen wurden nach Zusatz von ein wenig Natron in Boden gezogen, der 3 Monate lang mit 1%ig. Citronensäure behandelt worden war. (Minnesota Agr. Expos. State Rep. 1900. 57—67; Geolog. Centr.-Bl. 1. 645—46. Ref. BEAL.)  
ETZOLD.

**C. Beger, P. Doll, G. Fingerling, E. Hancke, H. Sieglin, W. Zielstorff** und **A. Morgen**, *Fütterungsversuche mit Milchschaafen und Ziegen über den Einfluss des Nahrungsfettes auf Menge und Zusammensetzung der Milch.* Zur Klärung der Frage, welchen Einfluss das im Futter enthaltene Fett auf die Milchproduktion ausübt, speziell auf den Fettgehalt, haben Vff. den umgekehrten als bisher meist üblichen Weg eingeschlagen. Sie haben die Normalration nicht mit der gleichen Ration unter Beigabe von Fett, also mit einer fettreichen Ration verglichen, sondern die Normalration mit einer extrem fettarmen Ration in Vergleich gestellt. Die Resultate der über 2 Jahre ausgedehnten Verss. fassen Vff. dahin zusammen. — 1. Das Nahrungsfett, verabreicht in Form von Sesamkuchen oder als Erdnußöl, übt unter gewissen Bedingungen einen sehr erheblichen Einfluss auf den Fettgehalt der Milch aus, woraus zu schließen ist, daß es wenigstens bis zu einem gewissen Grade als Material für die B. des Milchfettes dienen kann. — 2. Wird in einer Ration mit einem Nährstoffverhältnis von 1:3,6 — 3,7 und einem Gehalt von rund 1 g Fett pro 1 kg Lebendgewicht die Fettmenge, unter Ersatz durch die äquivalente Menge Kohlehydrate bis auf  $\frac{1}{6}$  also 0,2 g pro 1 kg Lebendgewicht vermindert, so bewirkt dies eine Verminderung des produzierten Milchfettes um rund 14 g pro Tag und Tier, entsprechend 34% der bei Normalfutter produzierten Fettmenge (bezw. 8,8 g = 19% der bei gleichem Mischfutter unter Beigabe von Fett produzierten Menge). — 3. Durch Verminderung des Nahrungsfettes wird der Fettgehalt der Trockensubstanz der Milch im Mittel um 7,1% vermindert, während der Gehalt an Zucker, Asche und Stickstoff nicht nur keine Verminderung, sondern bei allen Verss. eine Erhöhung erfuhr. Die Wirkung des Nahrungsfettes ist also eine einseitige, eine Vermehrung desselben bis zu einer gewissen Grenze, erhöht allein die Menge des Milchfettes, nicht aber die der anderen Bestandteile. — 4. Es scheint, als ob der Einfluss des Nahrungsfettes auf die B. des Milchfettes sich nur bis zu einer gewissen Grenze in dem unter 1—3 erwähnten Sinne geltend macht, dagegen eine Vermehrung des Nahrungsfettes über diese Grenze hinaus eine ganz verschiedene, durch die Individualität des Tieres bedingte Wirkung ausüben kann. Darauf deutet das verschiedene Verhalten der beiden Versuchstiere bei der hohen Fettgabe von ca. 1,5 g pro 1 kg Lebendgewicht, während bis zu der Grenze von 1 g Fett beide Tiere in gleichem Sinne auf das Futter reagierten. (Chem.-Ztg. 25. 951—53. 30/10. Versuchstation Hohenheim.)  
Wox.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**G. Steiger**, *Die Löslichkeit einiger natürlicher Silikate in Wasser*. CLARKE zeigte, daß viele natürliche, in Wasser gelegte Silikate dasselbe so stark alkalisch machen, daß man mit Phenolphthalein eine deutliche Rk. erhält. Vf. schüttelte während eines Monats gelegentlich 0,5 g in 50 ccm W. gebrachtes Mineralpulver um und titrierte die Fl. mit einer Normallsg. von Chlorwasserstoff, Methylorange als Indikator. In den folgenden Resultaten ist der Gesamtalkaligehalt des Minerals in Prozenten angegeben, daneben steht in Klammern das als Natron berechnete in der Lsg.: Pektolith (Bergen Hill, N. J.) 9,11% (0,57% Alkali als  $\text{Na}_2\text{O}$  berechnet in der Lsg.), Muscovit 10,00% (0,32%), Natrolith, N. J., 15,79% (0,30%), Lintonit, Lake Superior, 5,92% (0,29%), Phlogopit, Edwards N. Y., 9,32% (0,22%), Laumontit 1,00% (0,18%), Lepidolith, Maine, 13,00% (0,18%), Eläolith, Lichfield, 21,17% (0,16%), Heulandit, Neuschottland, 2,00% (0,13%), Orthoklas 16,00% (0,11%), Analcim 14,00% (0,10%), Oligoklas, Bakerville, N. C., 9,18% (0,09%), Albit 12,10% (0,07%), Wernerit, St. Lawrence County, N. Y., 11,09% (0,07%), Leucit, Vesuv, 21,39% (0,06%), Stilbit, Neuschottland, 1,00% (0,05%), Chabasit, Neuschottland, 7,10% (0,05%). (United States Geological Survey, Bulletin Nr. 167. 159—60; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 342. Ref. BAYLEY.)

HAZARD.

**G. Tschermak**, *Bemerkungen über das Mischungsgesetz der Turmaline*. Vf. bleibt gegenüber PENFIELD u. FOOTE (Am. J. Science, SILLIMAN 10. 19; Z. Krystall. 31. 321; C. 1900. II. 348) bei der Überzeugung, daß die Turmaline eine Mischungsreihe darstellen, deren einem Endglied die von RIGGS ermittelte Formel  $\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{18}\text{Na}_4\text{H}_8\text{O}_{88}$  zukommt, während das andere die von WÜLFING berechnete Formel  $\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{10}\text{Mg}_{12}\text{H}_8\text{O}_{88}$  aufweist. Für die vom Vf. (TSCHERMAK's Mitt. 19. 157; C. 1900. I. 217) betonte Verwandtschaft von Turmalin und Glimmer werden weitere Belege angeführt. (Z. Krystall. 35. 209—19.)

ETZOLD.

**E. Döll**, *Pyrit nach Epidot von St. Lorenzen; Lasur nach Lasur, Limonit nach Lasur und Malachit von Chessy, vier neue Pseudomorphosen*. Epidot in Quarz oder Calcit bei St. Lorenzen im Paltenthale zeigt das Eindringen von sehr feinkörnigem bis dichtem Pyrit längs der Spaltungsflächen. Die von letzterem umschlossenen Epidotreste sind von eckiger Form. Es sind aber auch ganze kompakte Partien von Pyrit nach Epidot vorhanden. Manche Stengel sind innen Pyrit, während außen eine Hülle von unverändertem Epidot ist. In dem umschließenden Quarz liegen zuweilen Lamellen von Pyrit. Durch ihre Form, ferner durch die Formen des umschließenden Quarzes erweisen sich dieselben als Pyrit, welcher in Epidot gebildet wurde, der später die Umänderung in Quarz erfuhr. — Von den aus Chessy stammenden Pseudomorphosen liefert Vf. eine Beschreibung und faßt die an der beschriebenen Stufe eingetretenen Veränderungen in folgender Weise zusammen: 1. Zuerst Entstehung von Kupferlasur in einer Kluft und Auskrystallisierung in Drusen; 2. hierauf Umbildung in strahligen Malachit; 3. teilweise Veränderung desselben in Lasur von der Oberfläche aus; 4. Umänderung von Malachit und Lasur in Limonit; 5. der jüngsten Periode gehört die an manchen Lasurkrystallen der zweiten Generation bemerkbare Umänderung in Fasermalachit an. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1899. 88—89; Z. Krystall. 35. 308. Ref. DÜLL.)

ETZOLD.

**H. Stadlinger**, *Über die Bildung von Pseudophit in granitischen Gesteinen*. Im Granit am Strehlerberg (Miedelmühle) bei Markt Redwitz im Fichtelgebirge finden sich „Orthoklas“-Einsprenglinge, die u. Mkr. Mikroklingitterung aufweisen und die



Zus. I. besitzen. Der Mikroclin enthält Kalknatronfeldspat u. andere Einlagerungen. Bei beginnender Umwandlung werden die Feldspäte glanzlos, später erscheint randlich eine grünliche Färbung, bei völliger Kaolinisierung ist die Peripherie graugrün geworden, alsdann werden die Einsprenglinge dunkelgraugrün und endlich dunkelolivengrün, schliesslich deuten nur noch Härte- und geringe Farbenunterschiede auf noch unvollständige Zers. hin. U. Mkr. zeigt sich folgende Sequenz der Neubildungen: Völlige Kaolinisierung der eingeschlossenen Plagioklasleistchen, beginnende Trübung des Mikroklins, B. von sekundärem Quarz und Muscovit, Verschwinden der Gitterstruktur, randliche Grünfärbung und Aufblätterung eingelagerten Li-Fe-Glimmers, Häufung von Rutilnadeln, Auftreten von Zirkon, schliesslich Abnahme der Kaolinkörnchen, Verschwinden der Feldspatreste, während grüne Glimmerfetzen sich verhältnismässig lange resistent erweisen. Die Zus. einer ganzen Pseudomorphose (Kern und Schale) von der Miedelmühle ergab II. Die Pseudomorphose war frei von unzersetztem Feldspat, und das Analysenergebnis wird auf eine chloritische Substanz gedeutet, und zwar auf eine Zwischenstufe von Pennin und Klinochlor bezüglich des Umwandlungsproduktes des Granits von der Miedelmühle und auf ein Gemenge von 52,71 Tln. Amesitsilikat mit 47,29 Tln. Antigoritsilikat bezüglich der analysierten Pseudomorphose. — *Nontronit* als Zersetzungsprod. eines schieferigen Amphibolits von einem südöstlichen Ausläufer des Strehlerberges hatte die Zus. III. und war mit unzersetzter Hornblende, wenig Glimmer, Magnetit, sowie Quarz vergesellschaftet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O bei 100°	Glüh- verl.	D.
I.	62,96	19,36	0,40	1,18	0,90	0,86	—	11,94	2,51	0,09	0,24	2,559
II.	30,30	20,06	1,63	5,30	0,87	28,28	—	1,32	1,40	0,74	11,89	2,6397
III.	45,80	6,52	18,03	6,13	4,63	1,76	1,52	1,17	1,39	9,90	3,95	—

(Sitz.-Ber. phys.-med. Soc. Erlangen 31. 1—63; Z. Krystall. 35. 313—15. Ref. DÜLL.)  
ETZOLD.

J. Parkinson, *Die hohlen Sphärolithe vom Yellowstone und aus Grosfbritannien.* Vom Obsidian Cliff werden hohle *Sphärolithe* beschrieben, deren sphärolythische M. weißlich und krümelig ist und aus Feldspat, Tridymit und Quarz besteht. Die Höhlungen der Sphärolithe haben bald keine bestimmte Form, bald scheinen sie durch Gestalt und Struktur der Sphärolithe, die öfters Lithophyaen enthalten, bestimmt zu sein. Vf. kann sich nicht dafür entscheiden, daß die Sphärolithmasse durch h. W. in ihrem Inneren leichter angegriffen werden sollte, als die Umgebung, und hält im großen ganzen IDDING's Erklärung, daß die sphärolithische Ausbildung durch eine Eigenschaft des ursprünglichen Magmas bedingt sei, aufrecht. Zu den nämlichen Ergebnissen führt die Unters. der englischen Spärolithe. Allgemein dürften also die Höhlungen in solchen Gebilden vielleicht eine Folge des mit W. Durchtränkenseins des Magmas sein. (Quart. Journ. Geol. Soc. 57. 211—25; Geolog. Centralblatt 1. 674. Ref. C. V. C.)  
ETZOLD.

K. Busz, *Mitteilungen über Manganosphärit, Schwefel, Brookit, Augit und Pyrit.* *Manganosphärit* bildet traubige oder nierenförmige Aggregate oder auch chrysotilartige Schnüre im Limburgit bei Horhausen, welch letzterer das im devonischen Grauwackenschiefer auftretende Eisenspatvorkommen begleitet. Farbe rehbraun mit einem Stich ins Rötliche. Chemische Zus.:

FeO	MnO	CO <sub>2</sub>	Summe
37,03	24,57	38,40	100,00.

Demnach sind die Carbonate genau im Verhältnis 3 : 2 gemischt, und die Zus. ist vollkommen die von BRETHAÜPT's Oligonspat, doch dürfte die Art des Auf-

tretens u. der hohe Mangan Gehalt die Abtrennung von demselben rechtfertigen, und der Mangano sphärit zum Oligonspat in demselben Verhältnis stehen, wie der Sphärosiderit zum Eisenspat. Härte  $4\frac{1}{2}$ —5.  $D^4$ . 3,630. — *Schwefel* von Girgenti erwies sich an ein u. derselben Stufe nach den beiden Gesetzen: Zwillings ebene (101) und (011) verzwillingt. — *Brookit* weist manchmal hemimorphen Habitus auf, doch sprechen das pyroelektrische Verhalten, sowie die Ätzfiguren gegen wirklichen Hemimorphismus. — *Augit* vom Laacher See wies neben anderen die neue Form (431), *Pyrit* von Muso, Columbia (Südamerika) die gleichfalls neue (11·3·3) auf. (N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 129—40.) HAZARD.

W. F. Hillebrand, *Mineralogische Notizen*. *Calaverit* aus dem Cripple Creek-bezirk bildet Prismen, die nach PENFIELD wahrscheinlich triklin sind. D. 9. Zus. 1. Von HOBBS' Goldschmidt ist das Mineral verschieden. — Von Telluriden aus dem Mother Lode distrikt in Californien bildet *Melonit* (?) rötlichweiße, metallische, wismutartig glänzende Körner im Kalkspat und Quarz. Die Analyse 2. führt auf die Formel  $NiTe_2$ , während GENTH's *Melonit*  $Ni_2Te_3$  ist. — *Petzit* von der Norwegian Mine hat Zus. 3., demnach  $Au_2Te \cdot 3Ag, Te$ .  $D^{23}$ . 8,925. — *Hessit* von San Sebastian, Falisco, Mexiko, hat Zus. 4. und D. 8,24.

	Te	Au	Ag	Ni	Se	Mo	Pb	S + Fe + Zn (Diff.)	Summe
1.	57,60	39,17	3,23	—	—	—	—	—	100,00
2.	81,40	—	—	18,60	—	—	—	—	100,00
3.	33,21	25,16	41,87	—	Sp.	0,08	—	—	100,32
4.	36,11	—	61,16	—	—	—	1,90	0,83	100,00

Stark metamorphosierter Kalk bei Philippsburg, Maine, beherbergt neben Granat und Augit fast schwarzen, stark glänzenden, axinitähnlichen *Epidot* (5.), sowie *Anorthit* (6.). — *Mariposit* von der Josephine-Mine, Bear Valley, Mariposa (Californien) hatte in einer grünen Varietät Zus. 7., in einer weißen Zus. 8. Erstere hatte D. 2,817, letztere 2,787. Unter  $300^\circ$  ging kein W. fort.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.	38,54	—	28,39	—	6,89	0,50	—
6.	45,62	—	35,29	—	—	—	—
7.	55,35	0,18	25,62	0,92	0,63	—	0,18
8.	56,79	—	25,29	—	—	1,59	0

	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O (Li, Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (bez. Glühverl.)	Summe
5.	24,12	Sp.	—	—	2,26
6.	17,31	—	—	—	98,22
7.	0,07	3,25	9,29	0,12	4,52
8.	0,07	3,29	8,92	0,17	4,72

(United States Geological Survey. Bulletin Nr. 167. 57—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 345—46. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

R. H. Solly u. H. Jackson, *Sulfarsenide von Blei aus dem Binnenthal*. JACKSON giebt folgende Analysen (1.—3. *Sartorit*, 4.—6. *Rathit*, 7.—8. *Jordanit*):

	Pb	S	As	Sb	Fe	Summe	D.
1.	43,24	25,81	30,80	—	—	99,85	4,980
2.	43,93	25,60	30,46	—	—	99,99	—
3.	43,72	25,12	30,12	—	—	98,96	—
4.	51,51	23,41	24,62	—	—	99,54	5,412
5.	51,62	23,62	24,91	—	—	100,15	5,421

	Pb	S	As	Sb	Fe	Summe	D.
6.	52,43	24,12	21,96	0,43	0,33	99,27	—
7.	68,61	18,19	12,32	—	—	99,12	6,413
8.	68,63	18,42	12,46	—	—	99,71	—

(Min. Magaz. London 12. 282—97; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 348—49. Ref. BUSZ.)  
HAZARD.

F. Zambonini, *Anorthit von S. Martino (Viterbo)*. Die Krystalle stammen aus den vulkanischen Blöcken jener Gegend u. sind nicht gut meßbar. Das Mittel aus zwei Analysen ist:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Unl. <sup>1)</sup>	Mn	Summe	D.
46,25	34,62	1,20	17,16	0,50	0,95	0,12	Sp.	100,80	2,73.

<sup>1)</sup> Grüner Pyroxen.

(Rivista di min. e crist. ital. 24. 11 SS. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 353 bis 354. Ref. BAUER.)  
HAZARD.

R. Köchlin, *Über Simonyit- und Glauberitkrystalle von Hallstatt*. In Gemengen mit Polyhalit, Anhydrit nebst Steinsalz, Gips und Glauberit ist der *Simonyit* fein- und grobkörnig, farblos bis rötlichgelb, auf Drusen aber sitzen prächtige wasserklare oder durch Poren etwas trübe Krystalle. BREZINA fand folgende Zus.:

SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
47,45	12,16	19,79	20,99	100,39.

Etwas mehr als  $\frac{3}{8}$  des H<sub>2</sub>O geht nahe über 100° weg, der Rest erst nahe 200°, demnach ist die Formel: 2MgSO<sub>4</sub>·2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O·3aq. Krystallographisch ergab sich: 1,3492 : 1 : 0,67194,  $\alpha = 100^\circ 48,8'$ . — *Glauberit* wurde jetzt zum erstenmal in Hallstatt beobachtet und war stets von Gips, gewöhnlich auch von Simonyit begleitet. (Annalen k. k. naturhist. Hofmus. 15. 103—10. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 359—60. Ref. BAUER.)  
HAZARD.

L. Silberberg und M. Weinberg, *Zur Frage über die Bakterien der Salzsoole und des Schlammes des Kujalnik-Limans*. Die Bakterienflora der Limane ist im Frühling am reichsten, im Winter am ärmsten, im Sommer (bei Konzentration der Soole) in ungünstigen Lebensbedingungen; demnach wird im Frühjahr auch der meiste Schlamm gebildet, mit zunehmender Konzentration aber keiner mehr. Andererseits scheint der Konzentrationsprozents unbedingt für die Erhaltung der heilsamen Eigenschaften des Schlammes notwendig zu sein. Die im Schlamm nachgewiesenen 12, in der Soole 15 (im ganzen 18 verschiedenen) Bakterienarten zerfallen beim Prozents der Schlamm-Bildung in drei verschiedene Gruppen. Die erste Gruppe (meist Stäbchenbakterien) bewirkt die Reduktion des Schlammes (Entbindung von H<sub>2</sub>S u. NH<sub>3</sub>). Dabei sind Mikroben mit thätig, welche nur H<sub>2</sub>S oder nur NH<sub>3</sub> bilden, die letzteren unterstützen die ersteren insofern, als sie das für die B. des Schwefeleisens erforderliche alkalische Medium erzeugen. Der im Überschufs ausgeschiedene H<sub>2</sub>S gewährt der 2. Gruppe, den Schwefelbakterien, günstige Existenzbedingungen, dieselben oxydieren den H<sub>2</sub>S zu S und SO<sub>3</sub>, bilden beim Zusammentreffen mit Carbonaten Sulfate, die im Verein mit organischen Substanzen als Quelle für wiederholte H<sub>2</sub>S-Bildung dienen. Die 3. Gruppe, die Aëroben, welche freien O bedürfen, regulieren, an der Wasseroberfläche ein Häutchen bildend, den schwachen O-Diffusionsstrom, den die Schwefelbakterien zur Oxydation des H<sub>2</sub>S brauchen. So ist das ganze eine Art Symbiose, alle 3 Bakteriengruppen müssen zusammenwirken, um dem Limanschlamm seine Eigenschaften zu verleihen.

Die erwähnten Thatsachen erklären auch die auffällige Erscheinung, dafs, während

das Tiefenwasser des Schwarzen Meeres durch  $H_2S$  infiziert ist (651 ccm auf 100 l W.), sich im Marmarameer und im östlichen Mittelmeer kein  $H_2S$  nachweisen läßt. Im wenig konzentrierten Schwarzen Meer wachsen eben die reduzierenden Bakterien, während sie im konzentrierteren Marmara- und Mittelmeer ihre Lebensthätigkeit sistieren. Auffallenderweise ist der Grund des Schwarzen Meeres grau, der der Limane schwarz. Ein kommaähnlicher Limanbacillus scheidet  $H_2S$  aus, färbt aber den eisenhaltigen Schlamm nicht schwarz, ähnlich mag sich im Schwarzen Meer eine Gärung abspielen, bei welcher Sulfate und organische Substanzen unter Entw. von  $H_2S$  zersetzt werden, ohne daß sich gleichzeitig  $NH_3$  bildet (oder wenigstens bloß in ganz geringer Menge).  $NH_3$  ist bisher weder frei, noch in Salzen im Schwarzen Meer nachgewiesen worden, im Gegensatz zum Mittelländischen und Marmarameer. Unter solchen Bedingungen können aber die im Schlamm des Schwarzen Meeres vorhandenen  $FeO$ - und  $Fe_2O_3$ -Salze nicht in Eisensulfid übergeführt werden. (Mém. soc. natur. d. l. Nouv. Russie 22. II. 1—28; 23. I. 119—28; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 382—84. Ref. DOSS.) HAZARD.

**B. Doss**, *Über den Limanschlamm des südlichen Rußlands, sowie analoge Bildungen in den Ostseeprovinzen und die eventuelle technisch-balneologische Ausbeutung derselben*. Limane, d. h. buchtenähnliche Küstenseen, die mit dem Meere in keinem direkten Zusammenhang mehr stehen, sind zwischen Donau und Aow'schem Meere in großer Zahl vorhanden. An ihrem Grunde setzen sich teils schwarze, teils grau gefärbte, alkalisch reagierende Schlammmassen ab; der schwarze Schlamm geht bei Luftzutritt in grauen über, ist aber bei Luftabschluß der beständige, so daß in diesem Falle auch der graue schwarz wird. Diese umkehrbare Umwandlung ist hauptsächlich Mikroorganismen zuzuschreiben, die bei Luftabschluß  $H_2S$  liefern, das Eisenhydroxyd des grauen Schlammes in Schwefeleisen verwandeln und dadurch Schwarzfärbung bewirken. Bei Luftzutritt wird das Sulfid wieder zum Hydroxyd, der hierbei frei werdende  $H_2S$  liefert die Existenzbedingungen für die Schwefelbakterien, die aus ihm S abscheiden und in sich aufspeichern. Ihre Lebensenergie gewinnen diese Bakterien durch Oxydation eines Teiles ihres S zu Schwefelsäure. Letztere wird als Sulfat von höheren Pflanzen aufgenommen, bei deren Fäulnis von neuem  $H_2S$  entsteht, so daß ein vollkommener Kreislauf stattfindet. Sowohl das Binnenwasser wie der Schlamm werden zu Heilzwecken verwendet (Moorbäder). Vielleicht ließe sich für analoge Schlammablagerungen in den Ostseeprovinzen die nämliche Verwendung ermöglichen, da auch sie reich an fein verteiltem Schwefeleisen sind, und das W.  $H_2S$  enthält. Speziell den Kangersee hält Vf. in dieser Beziehung für aussichtsvoll. (Korresp.-Bl. d. Naturforscher-Vereins zu Riga. Heft 43. 18 SS. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 384—86. Ref. SOMMERFELDT.) HAZARD.

## Analytische Chemie.

**J. W. Mellor**, *Die Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander*. (The Analyst 26. 286—89. November. — C. 1901. I. 854.) Woy.

**A. Partheil** und **J. A. Rose**, *Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure*. Die Borsäure verflüchtigt sich mit den Dämpfen von W., Methyl- und Äthylalkohol, sowie Äther; übergießt man aber ein gewogenes Quantum Borsäure mit Äther und saugt den letzteren im Vakuum über Schwefelsäure ab, so tritt kein Verlust an  $H_3BO_3$  ein. — 100 g reiner, völlig trockener Äther lösen nur 0,0077 g Borsäure, während 100 g mit W. gesättigter Äther 0,188 g der S. aufnehmen; das Teilungsverhältnis der Borsäure beim Schütteln gleicher Vol.  $\frac{1}{10}$ -n. Borsäurelsg. und Äther ist bei  $26^\circ = 34,2:1$ . — Unter Benutzung dieser Thatsachen läßt sich die

*gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure* mit Hilfe des in Fig. 54 abgebildeten App. wie folgt ausführen: In das spiralförmig gewundene Rohr wird die mit Salzsäure sauer gemachte Borsäurelsg. gebracht, die höchstens bis zur Kugel reichen darf; dann wird so viel Äther hinzugefügt, daß die Kugel nahezu gefüllt ist; nachdem dann noch etwa 20 ccm des gleichen Äthers in das gewogene Kölbchen eingegossen waren, wurde 18 Stdn. bis zu flottem Sieden des Äthers erhitzt. Dann wurde das Kölbchen durch ein anderes ersetzt und nochmals 2 Stdn. extrahiert, damit sicher alle Borsäure herausgelöst war. Die Lösung wurde dann im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand ( $H_2BO_3$ ) bis zu konstantem Gewicht getrocknet, gewogen und durch Abdampfen mit Methylalkohol auf seine Reinheit geprüft. — Das Verf. gab bei einer Reihe von Analysen borhaltiger Mineralien, sowie bei der Bestimmung von Borsäure in Nahrungsmitteln recht genaue Resultate; bei Ggw. von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorzink, arseniger S., sowie größerer Mengen Eisen in der Lsg. ist es nicht anwendbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3611—12. 9/11. [23/10.] Bonn.)

STELZNER.

**Thos. B. Stillman**, *Die Bestimmung der Alkalien in Portlandcement und natürlichen Cementen*. KLEIN und PECKHAM besprechen im Etatsbericht der Stadt New-York vom 20. Mai 1901 die von ihnen zur Bewertung von Cement angewandten Methoden u. entscheiden sich für Vf.'s Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 15. 181; C. 93. II. 626). Auf die Bestimmung der Alkalien verzichten sie jedoch, weil sie zu zeitraubend u. dabei nicht sonderlich wichtig sei. Solches ist nach Vf.'s Ansicht vielleicht bei Portlandcement zulässig, wo der Alkaligehalt meist unter 3% liegt, nicht aber bei natürlichen Cementen mit 5 bis 9% Alkali. Zur Abkürzung der Analyse dampft Vf. das Filtrat der Kalkfällung mit Schwefelsäure ein, glüht bis zur Gewichtskonstanz, wägt die Summe der Sulfate der Magnesia und der Alkalien, bestimmt in ihnen die Magnesia als Pyrophosphat und erhält die Summe der Alkalien als Differenz.

Unter Berücksichtigung dieser Abänderung giebt Vf. ein neues Schema für die Cementanalyse, deren Resultate auf Cement bei 105° getrocknet bezogen werden. Quarz und gebundene  $SiO_2$  trennt er nach FRESSENIUS. (Sep. Abdruck aus STEVEN'S Institute Indicator. Oktober. Hoboken.)

**Albert Neumann**, *Über eine einfache Methode der Eisenbestimmung bei Stoffwechselversuchen*. Das Verf. beruht darauf, daß aus Eisenoxydsalzlsg. durch  $ZnO$  sofort sämtliches  $Fe_2O_3$  ausgefällt wird (VOLHARD). Die Substanz wird nach dem vom Vf. früher (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1900. 159; C. 1900. I. 571) angegebenen Verf. mit einem Gemisch von  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  verascht. Dann wird die Fl. zuerst mit  $NH_3$  ammoniakalisch und hierauf mit verd.  $H_2SO_4$  schwach sauer gemacht; nunmehr wird  $ZnO$  zugefügt, bis bei völlig neutraler Rk. ein Überschuß von  $ZnO$  anwesend ist. Der durch Dekantieren gewaschene  $ZnO$ -Nd. wird dann in 30 ccm W. suspendiert u. durch tropfenweises Zufügen von  $HCl$  gerade gel.; dann wird  $NH_3$  bis zur beginnenden Ausscheidung von Zinkhydroxyd u.  $HCl$  bis zur deutlichen Lsg. des letzteren hinzugefügt. Zu der Fl. werden hierauf 1–2 g KJ und etwas Jodzinkstärkelsg. hinzugesetzt; das durch die Einw. des Eisenchlorids



Fig. 54.

Wox.

ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{200}$  n.-Thiosulfatlsg. titriert. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1901. 541—43. 6/11. [10/5.]\* Berlin.) BURIAN.

G. Fleury, *Eine charakteristische Reaktion des Morphins*. Giebt man zur schwefelsauren Lsg. von Morphin etwas Bleisuperoxyd und schüttelt 6—8 Minuten, so entsteht eine schwache Rosafärbung. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt infolge B. von Protocatechusäure tief kastanienbraun, weniger dunkel bei Sodaverwendung. Ein Nd. entsteht nicht, die Färbung hält sich mehrere Stunden unverändert. Steht nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung, so verrührt man sie auf einem Porzellandeckelchen mit einem Tropfen Schwefelsäure und einer Spur Bleisuperoxyd obige Zeit, läßt dann etwas stehen, läßt einen klaren Tropfen auf die Seite laufen und erhält auf Ammoniakzusatz sofort die Braunfärbung. Die von LEFORT zur Oxydation vorgeschlagene Jodsäure ist nicht so gut, da sie, wie nötig, im Überschufs angewendet, einen weissen Nd. von Ammonjodat giebt. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 417—18. 15/11.) Woy.

J. de Brevans, *Prüfung auf Benzoësäure und Alkalibenzoate in Nahrungsmitteln*. Vf. fand in konservierten Früchten, welche für die Ausfuhr bestimmt waren, Benzoësäure, deren Anwendung, ebenso wie das Saccharin, in Frankreich verboten ist. Zum Nachweis desselben wird die feingepulverte Substanz mit W. ausgezogen, filtriert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zers. und mit einer Mischung gleicher Teile von PAe. und Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der äth. Lsg. verbleibt ein Rückstand, welcher Saccharin, Salicylsäure oder Benzoësäure enthalten kann. Das Saccharin macht sich durch den nachhaltigen süßen Geschmack bemerkbar; Salicylsäure läßt sich in bekannter Weise durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  erkennen. Bei Ggw. von Benzoësäure beobachtet man einen besonderen aromatischen Geruch u. die Entw. reizender Dämpfe, wenn man einen Teil des Rückstandes in einem Platinschälchen erhitzt. Außerdem kann man bei Beobachtung mit der Lupe die für die Benzoësäure charakteristischen Krystalle erkennen. Schliesslich läßt sich auch zum Nachweis der S. ein Verf. verwenden, welches von GIRARD angegeben worden ist und darin besteht, dafs man in einem trockenen Röhrchen ungefähr 0,5 ccm Anilin, welches 0,2% Rosanilinchlorhydrat enthält, mit dem verdächtigen Objekt zusammenbringt. Man erhitzt ca. 20 Min. lang bei ca.  $184^\circ$ , wobei sich nach und nach eine intensiv blaue bis blauviolette Farbe bildet, sobald Benzoësäure vorhanden ist. Dieselbe tritt deutlicher hervor, wenn man den Überschufs des Anilins mit Salzsäure neutralisiert. Den blauen Farbstoff kann man nach dem Auswaschen der Reaktionsmasse in A. lösen. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 438—40. 15/11. [18/10.] Paris.) PROSK.

Duyk, *Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols in Formol*. Bei der Überführung des Methylalkohols in Formaldehyd entgeht meist ein Teil der Oxydation. Zu dessen Nachweis versetzte Vf. die mit der Hälfte W. verd. Formaldehydlsg. tropfenweise mit Ammoniak unter guter Kühlung bis zur alkal. Rk., fügt schliesslich noch etwas Soda hinzu, destilliert dann etwa 100 ccm ab, neutralisiert das Destillat mit verd. Schwefelsäure und wiederholt die Dest. Zur Bestimmung führt man den Methylalkohol durch Jod und rotem Phosphor in Jodmethyl über, erhitzt schliesslich am Rückfluskühler, destilliert dann das Jodmethyl ab und misst sein Vol. im Destillat. Handelsprodd. hatten meist 3—10% Methylalkohol. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 467—69. 15/11. [Oktober] Chem. Lab. d. Zollverwaltung in Brüssel.) Woy.

V. Génin, *Über die Berechnung der gleichzeitigen Wässerung und Entrahmung der Milch*. Man kann die gleichzeitige Wässerung u. Entrahmung einer verfälschten Milch ziemlich genau berechnen, wenn man das spezifische Volum der Butter berücksichtigt, welches im Vergleich zu den anderen Charakteristiken der Milch recht

konstant ist. Wegen der Einzelheiten der Berechnung selbst muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 743—45. [4/11.\*]) DÜSTERBEHN.

**Proelss**, *Über Methoden zur schnellen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch unter Benutzung von möglichst billigen Apparaten*. Vf. skizziert die einfachsten Methoden der Milchunters., Bestimmung von D., Trockensubstanz und Fett. (Pharm. Ztg. 46. 908—9. 13/11.) Woy.

**X. Rocques** und **G. Sellier**, *Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein*. Vf. haben (Ann. Chim. anal. appl. 3. 202) einen App. angegeben, der auf demselben Prinzip beruht, welches CURTEL (S. 1217) zur Bestimmung der flüchtigen SS. im Wein vorschlägt. Ohne die von CURTEL angegebene Fehlerquelle, die Zers. neutraler Salze flüchtiger SS. bei der Dest. bestreiten zu wollen, weisen Vf. auf eine weitere Zers. hin. Bei Weinen, welche freie Weinsäure und viel Sulfat enthalten, bei denen also die Möglichkeit der Ggw. von Kaliumdisulfat vorliegt, kann das Disulfat unter B. von Ketonensäuren einwirken, welche sich bei der Dest. in Aldehyde und CO<sub>2</sub> spalten, was Verss. bestätigten. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 414—17. 15/11.) Woy.

**Walther Bräutigam**, *Quantitative Bestimmung des Harnstoffs vermittelt Calciumhypochlorid*. Harnstoff wird durch eine wss. Chlorkalklg. in der Kälte fast augenblicklich unter B. von Stickstoff und CO<sub>2</sub> zers. Die CO<sub>2</sub> scheidet aus einem Überschuss von Chlorkalklg. CaCO<sub>3</sub> ab. Harnsäure und Kreatinin wurden in der Kälte dagegen nur sehr langsam zers. Hierauf gründet Vf. folgende Methode: Ein Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt wird mit 150 ccm konz. frisch bereiteter Chlorkalklg. gefüllt und durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, dessen eine Öffnung einen Tropftrichter aufnimmt, während durch die andere Öffnung der kurze Schenkel eines zweifach gebogenen Rohres geht, dessen langer Schenkel in einen gleichen Erlenmeyerkolben mit 100 ccm Chlorkalklg. eintaucht. Durch den Scheidetrichter wird der zu prüfende Harn tropfenweise eingelassen. Der Harn ist von etwa vorhandenem Zucker durch Vergärenlassen, von Eiweiß durch vorsichtige Fällung mit Essigsäure zu befreien. Carbonate, Sulfate und Phosphate werden durch Bariumnitrat-Bariumhydratlg. gefällt, der Überschuss dieser und Chlormagnesium durch Soda ausgeschieden, filtriert, mit verd. HCl neutralisiert, erwärmt und die Fl. ev. auf dem Wasserbade eingengt. Der so präparierte Harn dient zur Harnstoffbestimmung. (Pharm. Ztg. 46. 907—8. 15/11.) Woy.

## Technische Chemie.

**J. Piccard**, *Plastizität und Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur*. *Diamantschnitt*. Dafs das Glas nicht nur in der Hitze, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Grad von *Plastizität* (Verschiebbarkeit der Moleküle über die Elastizitätsgrenze hinaus) besitzen würde, durfte als sicher gelten; dagegen war es noch fraglich, ob dem Glase auch die Eigenschaft der *Adhäsivität* (Wiedervereinigung räumlich getrennter Teile, Schweißbarkeit) zukommen würde. Beide Fragen liefsen sich durch die folgenden Verss. über das *Verhalten des Glases beim Diamantschnitt* bejahen. Macht man mit einem Diamanten einen leichten Strich in einer Glasscheibe, so entsteht oberflächlich, teils durch Absplitterung, teils durch plastische Verschiebung der Glasmasse eine etwa 0,002 mm breite und 0,01 mm tiefe Rinne; unterhalb derselben zieht sich bis in eine Tiefe von 0,05—0,1 mm ein kapillarfeiner Sprung senkrecht in die Glasmasse hinein. Diesem nicht mefsbar breiten Sprung kommt die Hauptbedeutung für ein glattes Auseinanderbrechen der Tafel zu. — Bei zu starkem Druck führt der Diamant nur ein *Zerkratzen* der Fläche herbei. Der Druck, unter welchem der Diamant einen möglichst schwachen Zertrümmerungs-

strich, andererseits aber einen möglichst tief gehenden Kapillarsprung erzeugt, hängt von seinem Korn, der Art der Führung, sowie von der Natur des Glases ab; er schwankt zwischen 0,5—1,5 kg. Bei einer Belastung des Diamanten von 950 g erreicht der Druck bereits die ungeheure Höhe von 150 000 kg pro Quadratcentimeter; hierdurch wird natürlich eine sehr hohe Temperatur erzeugt, die eine Lichterscheinung hervorruft u. es möglich erscheinen läßt, daß der Diamant neben der mechanischen auch eine Wirkung nach Art der Sprengkohle ausübt. — Durch eine Reihe von Belastungsproben mit geritzten und unversehrten, gleichartigen Scheiben hat der Vf. ermittelt, daß durch den Diamantschnitt die zum Abbrechen einer Glastafel erforderliche Belastung auf 30% herabgesetzt wird; überläßt man eine geritzte Tafel unter schwacher Belastung 1—3 Tage sich selbst, so erfolgt gewissermaßen eine Selbstheilung des Kapillarsprunges, und der Widerstand gegen das Abbrechen erhöht sich auf 36, also um 20%. Auch durch vorsichtiges Abschleifen der geritzten Platte um 0,12—0,15 mm, wonach jede sichtbare Spur des Schnittes verschwunden ist, erlangt die Platte genau dieselbe Festigkeit wie eine ungeritzte Platte derselben Dicke; es erfolgt in diesem Falle eine „Heilung durch Amputation“. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3635—39. 9/11. [9/10.] Basel.)

STELZNER.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 126601 vom 3/11. 1900. [28/11. 1901].

**R. Haack**, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure*. Um das in der Schwefelsäurefabrikation abfallende Natriumbisulfat in einer einzigen Operation glatt in *Schwefelnatrium* unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure als Nebenprod. überzuführen, erhitzt man das Bisulfat mit Chlornatrium u. Kohle. Die Ausbeute an Schwefelnatrium (80 bis 85%) ist größer als bei der Verarbeitung von fertigem, neutralem Sulfat (30—40% Ausbeute), wahrscheinlich, weil das neutrale Sulfat in statu nascendi leichter und glatter reduziert wird, denn die B. von Salzsäure u. Kohlensäure erfolgt gleichzeitig.

Kl. 12i. Nr. 126317 vom 4/12. 98. [26/11. 1901].

**Josiah Wyckliffe Kynaston**, Liverpool, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode*. Neben den vertikal angeordneten Anoden sind mehrere horizontale Platten übereinander angeordnet, die, wie der Boden der Zelle, eine dünne und weit ausgebreitete Schicht von als Kathode dienendem Quecksilber tragen, so daß es ermöglicht wird, die Anoden mit einer Kathode von sehr großer Oberfläche zu umgeben.

Kl. 12o. Nr. 126421 vom 14/12. 99. [28/11. 1901].

**Küchler & Buff** mit beschränkter Haftung, Krefeld, *Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzol*. Während durch Einw. von Kohlenoxyd und Salzsäure auf *Benzol* bei Ggw. von Kupferchlorür u. Aluminiumchlorid (Pat. 98706; C. 98. II. 952) *Benzaldehyd* nicht dargestellt werden kann, verläuft dagegen die erwähnte Rk. glatt, wenn man das Aluminiumchlorid durch Aluminiumbromid oder Aluminiumjodid ersetzt.

Kl. 12o. Nr. 126443 vom 12/8. 1900. [28/11. 1901].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Dioxy-carbonylmethylendinaptylamindisulfosäure*. Wenn man 1 Mol.



*Chloracetylchlorid* oder dessen Ersatzmittel, wie *Chloracetyl bromid* etc., auf 2 Mol.  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_2$ -naphthol- $\beta_4$ -sulfosäure einwirken läßt, so entsteht eine als Ausgangsmaterial für die Darst. von Azofarbstoffen verwendbare *Dioxy carbonylmethylendina nphthylamindisulfosäure*. Man stellt zunächst durch Einw. von *Chloracetylchlorid* oder dessen Ersatzmittel auf 1 Mol. der genannten *Amidonaphtholsulfosäure* ein Zwischenprod., das *Halogenacetyl*derivat dieser S., her und bringt dies *Zwischenprod.* dann weiter mit einem 2. Mol.  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_2$ -naphthol- $\beta_4$ -sulfosäure in Rk. Man kann aber auch das 2. Mol. der *Amidonaphtholsulfosäure* von vornherein zusetzen. In der neuen *Dioxy carbonylmethylendina nphthylamindisulfosäure* sind 2 Mol.  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_2$ -naphthol- $\beta_4$ -sulfosäure zu einer freie Hydroxylgruppen enthaltenden Verb. verkettet, welche die wertvolle Eigenschaft besitzt, sich sowohl mit 1 wie mit 2 Mol. *Diazoverbb.* zu gut ziehenden substantiven *Baumwollfarbstoffen* zu vereinigen.

Die *Dioxy carbonylmethylendina nphthylamindisulfosäure*,  $(\text{SO}_3\text{H})^+(\text{OH})^-\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})^2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 (\text{SO}_3\text{H})^+(\text{OH})^-$ , bildet ein graues Pulver, swl. in k. W., ll. in h. W. Das *Natronsalt* ist in W. sl. und aus der wss. Lsg. nicht aussalzbar. Mit *Natriumnitrit* entsteht in saurer Lsg. eine gelbe *Nitrosoverb.*

Kl. 12 q. Nr. 126197 vom 28/11. 1900. [28/11. 1901].

**Adolf Gutensohn**, London, *Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure*. Das zu nitrierende *Phenol* wird in erhitztem *Paraffinöl* oder ähnlichem *Mineralöl* aufgel. und diese Lsg. nach u. nach mit der vorher mit einer *Deckschicht* des verwendeten Öles überdeckten *Salpetersäure* vermischt. Zweckmäßig stellt man den App. in ein *Wasserbad* von 27° und verd. die *Salpetersäure* (D. 1.420) mit  $\frac{1}{8}$  W., event. versetzt man die *Salpetersäure* auch mit  $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{8}$  Tl. *Schwefelsäure*.

Kl. 12 q. Nr. 126542 vom 9/9. 1900. [26/11. 1901].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, *Elberfeld*, *Verfahren zur Darstellung von Mononitralphylidoanthrachinonen*. Die Überführung von *Dinitroanthrachinonen* in *Dialphylidoanthrachinone* durch Einw. von *Aminen* kann man in zwei Phasen ausführen. Es entstehen *Mononalphylidomononitroanthrachinone*, wenn man die auf die *Dinitroanthrachinone* einwirkenden *Amine* durch ein *Lösungsmittel*, wie *Pyridin* oder A., verd. oder bei Vermeidung von *Lösungsmitteln* die *Schmelze* nicht oder nur kürzere Zeit bis zum *Kp.* des *Amins* erhitzt und in beiden Fällen die Rk. sofort abbricht, wenn kein unverändertes *Dinitroanthrachinon* mehr nachzuweisen ist, und die B. des zweifach substituierten Prod. beginnt. Aus *1,5-Dinitroanthrachinon* und *p-Toluidin* entsteht beim *Kochen* mit *Pyridin* am *Rückfluskühler* *Mononitromono-p-toluidoanthrachinon*,  $(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , derbe, glänzende, violettschwarze *Prismen* (aus *Aceton*), bräunlich violette *Nädelchen* (aus *Eg.*), ll. in *Aceton* mit violetter Farbe, mit *Borsäure* und *Schwefelsäuremonohydrat* im *Wasserbade* erwärmt, schwach rötlich, während *1,5-Di-p-toluidoanthrachinon* eine prachtvoll violettblaue Färbung giebt. Aus *1,8-Dinitroanthrachinon* u. *Anilin* erhält man beim Erhitzen auf 130° *1,8-Nitroanilidoanthrachinon*, bläulich violette *Nädelchen* (aus *Eg.*). *1,8-Dinitroanthrachinon* giebt mit *p-Toluidin* in *Pyridinlsg.* bei gewöhnlicher Temperatur *1,8-Nitro-p-toluidoanthrachinon*, ll. in *Aceton* mit kirschroter Farbe, die schmutzig braune Lsg. in konz. *Schwefelsäure* wird beim Erhitzen violett-blau, die Lsg. in *Schwefelsäuremonohydrat* bei Ggw. von *Borsäure* violett. Aus *1,7-Dinitroanthrachinon* und *p-Toluidin* entsteht bei 130° *1,7-Nitro-p-toluidoanthrachinon*, violettschwarze *Nädelchen* (aus *Aceton*). *1,5-Dinitroanthrachinon* giebt mit  $\alpha$ -Naphthylamin bei 160° *1,5-Nitro- $\alpha$ -naphthylamidoanthrachinon*, bräunlich violette *Nädelchen* (aus *Eg.*), ll. in *Aceton* mit himbeerroter Farbe, die grüne Lsg. in konz. *Schwefelsäure* wird beim Erhitzen schön grünblau.

In den *Mononitromonoalphylidoanthrachinonen* läßt sich die *Nitrogruppe* gegen *Alkyl-* oder *Alphylamidogruppen* austauschen. Die *Mononitroalphylamidoanthra-*

chinone selbst, sowie die von ihnen sich ableitenden Umwandlungsprodd. sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darst. von blauen, bezw. grünen Farbstoffen.

**Kl. 22a. Nr. 126172** vom 9/12. 1900. [23/11. 1901].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Monoacetyldiamidokresolmethyläther.** Ein sekundärer Disazofarbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle im seifen- und salzhaltigen Bade direkt in dunkelblauen Tönen anfärbt, wird erhalten, wenn man den *Acetyldiamidokresolmethyläther*,  $C_6H_2(CH_3)(NH \cdot C_2H_5O)(O \cdot CH_3)(NH_2)^2$ , erhalten durch Reduktion des von LIMPACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 790) beschriebenen *Nitroacetamidoparakresolmethyläthers*, diazotiert, mit *1-Naphtylamin-6-*, bezw. *7-monosulfosäure* (oder einem Gemisch dieser SS.) kombiniert, die entstandene Amidoazoverb. weiter diazotiert, mit *2-Naphtol-6-monosulfosäure* kombiniert und in dem so erhaltenen Prod. schliesslich die Acetylgruppe, z. B. durch Erwärmen mit verd. Natronlauge, abspaltet.

**Kl. 22a. Nr. 126173** vom 9/12. 1900. [23/11. 1901].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Monoacetyldiamidokresolmethyläther.** Ein dem vorstehend beschriebenen sehr ähnlicher, blauschwarz färbender Farbstoff wird erhalten, wenn man die wie vorstehend erhaltene Amidoazoverb. anstatt mit *2-Naphtol-6-monosulfosäure* hier mit *2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure* kombiniert und dann die Acetylgruppe abspaltet.

**Kl. 22a. Nr. 126174** vom 31/1. 1901. [23/11. 1901].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Nitroamidokresolmethyläther.** Ein ebenfalls Baumwolle in blauschwarzen Tönen direkt anfärbender, sekundärer Disazofarbstoff wird erhalten, wenn man den *Nitroamidokresoläther* ( $CH_2 : NH_2 : OCH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$ ) diazotiert, mit *1-Naphtylamin-6-*, bezw. *-monosulfosäure* (oder einem Gemisch dieser SS.) kombiniert, den gebildeten Amidoazokörper aufs neue diazotiert, mit *2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure* kombiniert und schliesslich in dem so erhaltenen Prod. die Nitrogruppe durch alkalische Reduktionsmittel wie Schwefelnatrium reduziert.

**Kl. 22b. Nr. 126198** vom 15/9. 1900. [23/11. 1901].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines blauen, beizenfärbenden Farbstoffs.** Ein dem Naphtazarinzwischenprod. nahestehender, Thonerde gebeizte Wolle in klaren blauen, chromierte Wolle in grünblauen Tönen färbender Farbstoff wird erhalten, wenn man die *1,5-Dinitronaphtalin-3,6-disulfosäure* in schwefelsaurer Lsg. mit *Schwefelsesquioxid* behandelt, indem man in die schwefelsaure Lsg. Schwefelblumen und rauchende Schwefelsäure einträgt und die M. längere Zeit auf ca. 50° erwärmt.

**Kl. 22b. Nr. 126392** vom 23/9. 99. [26/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 98.; früheres Zus.-Pat. 125698; vergl. C. 1901. II. 1190.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von blauen und grünen Farbstoffen der Anthracenreihe.** Statt der im Verf. des Patents 107730 (C. 1900. I. 1180) verwendeten Bromanthrachinone werden hier die nach dem Verf. des Patents 115048 (C. 1900. II. 1093) erhältlichen Halogensubstitutionsprodd. des  $\alpha$ -Amidoanthrachinons und seiner Alphylderivate (Alphyldioanthrachinone) mit aromatischen Basen behandelt.

Die so gebildeten Prodd. gehen durch Sulfierung in grüne bis blaue Farbstoffe über, welche sich von denen der Patentschrift 107 730 durch wesentlich größere Klarheit und Egalisierungsvermögen auszeichnen.

In der Patentschrift ist durch Beispiele ausführlich erläutert die Verwendung von  $\alpha$ -Monoamidoanthrachinonbromid (*Dibrom- $\alpha$ -amidoanthrachinon*); das Kondensationsprod. mit *p*-Toluidin bildet dunkelviolette, metallglänzende Blätter, F. 226°. Das Kondensationsprod. von  $\alpha$ -*p*-Toluididoanthrachinonbromid mit *p*-Toluidin krystallisiert aus h. Eg. in glänzenden, blauen Nadeln, F. 210°.

**Kl. 22a. Nr. 126165** vom 4/12. 1900. [23/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 125699 vom 27/5. 1900; vgl. C. 1901. II. 1030.)

**Wilhelm Epstein**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung substantiver, brauner Baumwollfarbstoffe*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man an Stelle der dort verwendeten Derivate des *o*-Dinitrodiphenyls die durch Einw. von 2 Mol. Salpeter, bezw. der äquivalenten Menge Salpetersäure auf die schwefelsaure Lsg. von Tetraalkylbenzidinen erhältlichen Dinitroderivate (*Dinitrotetramethyl*-[F. 231°], bezw. *-äthylbenzidin* [der Chromsäure ähnliche Nadelchen, F. 114°]) der Schwefelschwefelalkalischmelze unterwirft. Durch Änderung der Mengenverhältnisse zwischen Schwefel u. Schwefelalkali, bezw. durch den Hitzegrad der Schmelze wird die Nüance des Brauns geändert.

**Kl. 23a. Nr. 126736** vom 19/7. 1900. [28/11. 1901].

**Schimmel & Co.**, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Rosenöl*. Durch die Beimischung von *Nonylaldehyd*,  $C_9H_{18}O$ , und dessen nächst höheren und niederen Homologen zu einer Mischung der bereits bekannten Bestandteile des Rosenöls wird der Geruch des Prod. rosenölnähnlich. Für eine Grundlage zur Darst. von künstlichem *Rosenöl* wird z. B. folgende Zus. angegeben: 80 Teile Geraniol, 10 Teile Citronellol, 1 Teil Phenyläthylalkohol, 2 Teile Linalool, 0,25 Teile Citral u. 0,5 Teile Oktylaldehyd. Die verwendeten Aldehyde werden durch Dest. des Bariumsulfates der entsprechenden S. mit ameisensaurem Barium im Vakuum erhalten. *n*-Oktylaldehyd,  $C_8H_{16}O$ ,  $K_{P_{10}}$ . 60—63°,  $K_{P_{20}}$ . 72°,  $D^{15}$ . 0,827,  $n_{D_{26}}$ . 1,416 67; Naphtocinchoninsäurederivat, F. 234°. *n*-Nonylaldehyd,  $K_{P_{18}}$ . 80—82°,  $D^{15}$ . 0,8277,  $n_{D_{26}}$ . 1,424 52; Naphtocinchoninsäurederivat, F. 234°. *n*-Decylaldehyd,  $K_{P_{15}}$ . 207—209°,  $K_{P_{15}}$ . 97 bis 98°,  $D^{15}$ . 0,828,  $n_{D_{22}}$ . 1,4273, Naphtocinchoninsäure, F. 237°.

**Kl. 40a. Nr. 126839** vom 2/12. 1900. [28/11. 1901].

**Firma E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür*. Um Eisenplatten von beliebiger Dicke und guter Beschaffenheit in kurzer Zeit auf galvanischem Wege herzustellen zu können, sind folgende Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen: 1. rasche und kräftige Bewegung der Laugen oder der Kathode, 2. Einhaltung erhöhter Temperatur u. 3. Anwendung von *Eisenchlorür* allein. Wendet man z. B. Ferrosulfatlgg. an, so oxydiert ein Teil der  $SO_4$ -Ionen den Elektrolyten.

**Kl. 40b. Nr. 126492** vom 1/2. 1900. [26/11. 1901].

**Richard Charles Baker**, London, *Verfahren zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid*. Man erhitzt borsaures Calcium, z. B. in der Form von Pandermit, in Ggw. von Kohle u. des Metalles (z. B. Eisen, Nickel, Chrom, Wolfram etc.), dessen Borid hergestellt werden soll, auf eine hohe Temperatur. An Stelle des Metalles kann man auch eine Verb. desselben unter Zuschlag von Kohle anwenden. Aus Pandermit,  $4CaO \cdot 5B_2O_3$ , Eisen u. Kohle gewinnt man neben *Calciumcarbid* und Kohlenoxyd je nach den Mengenverhältnissen Einfach-Boreisen,  $FeB$ , Aunderthalbfach Boreisen,  $Fe_2B_3$ , oder Doppel-Boreisen,  $FeB_2$ .

**Kl. 49r. Nr. 126186** vom 20/1. 1901. [25/11. 1901].

Gustav Möller, Hohenlimburg i/W., *Verfahren zum Glühen von Gegenständen aus oxydierbarem Metall unter Vermeidung von Oxydbildung.* Man glüht die zu behandelnden Gegenstände in luftleeren Behältern.

**Kl. 53i. Nr. 126423** vom 28/10. 1900. [23/11. 1901].

Salomon Székeli, Budapest, *Verfahren zur Zerlegung von Milch in Casein und entkäste Molke mittels Kohlensäure.* Um süße Vollmilch, süßen Rahm, süße Magermilch oder süße Buttermilch in Casein und entkäste Molke zu zerlegen, wird in die in Druckgefäßen befindliche, über 30° erwärmte Milch unter starkem Druck so viel Kohlensäure eingeleitet, bis nach kräftigem Schütteln oder Umrühren der Käsestoff vollständig ausfällt.

---

Schluss der Redaktion: den 9. Dezember 1901.