Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 11. 16. September.

Apparate.

Richard Threlfall, *Apparat für Experimente bei hohen Temperaturen und Drucken und seine Anwendung zum Studium des Kohlenstoffs.* Der im Original abgebildete App. repräsentiert eine Vereinigung der hydraulischen Presse mit dem elektrischen Ofen und gestattet das Erhitzen kleiner Substanzmengen bis auf den F. der Magnesia unter Drucken von 100 *t* pro 6,45 qcm. Hierbei wird von der praktisch vollkommenen Fl. des krystallisierten Graphits unter hohen Drucken Gebrauch gemacht, der an Stelle komprimierter Gase ein viel sichereres Arbeiten zuläßt und durch seine Leitfähigkeit das elektrische Heizen ermöglicht. Unter diesen Bedingungen wurde nun bei mehreren Verss. mit *Graphit* oder *amorpher Kohle* stets nur weicher, krystallisierter Graphit erhalten, was mit den Resultaten PARSONS' (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 532; C. **1907**. II. 1388) übereinstimmt. — Nach dem jetzigen Stande der Erfahrung über die Umformung des Kohlenstoffs scheint die *Bildung des Diamanten* unter geeigneten Bedingungen nicht so sehr eine Umwandlung des Kohlenstoffs, als vielmehr das Resultat einer Carbidzers. in Ggw. gewisser Stoffe zu sein, die die Krystallisation des Diamanten veranlassen. Diese Stoffe müßten aus der Asche des Diamanten ermittelt werden. Bezüglich der Temp. müßte nur die Bedingung erfüllt sein, daß sie so niedrig ist, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit klein ist. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 131—32. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1333—56. Juli.) FRANZ.

Gustav Müller und **O. Berchem**, *Sicherheitsnachfüllbürette mit selbsttätig schließendem Überlauf.* Für Industrielaboratorien, in denen die *Bürette* aus ganz großen Vorratsstandgefäßen gespeist werden muß, haben die Vff. die Zirkulationsbürette (vgl. S. 370) etwas abgeändert. Das Reservoir ist durch ein angeschmolzenes Rohr ersetzt, welches mit dem Vorratsgefäß in Verbindung steht. Das Zirkulationsrohr ist durch ein Überlaufgefäß ersetzt, welches mit einem fein eingeschliffenen, nach oben spitz zulaufenden Deckel versehen ist. Am Überlaufgefäß und an dessen Deckel sind paarweise gegenüberstehende Glashaken angeschmolzen, über welche Gummibänder gezogen werden, um den Deckel fest aufzudrücken. Im Überlaufgefäß befindet sich ein Schwimmer, der oben in einen Konus ausläuft, der seinerseits durch einen Schliff luftdicht in die Mündung des Deckels paßt. Je nach der Stellung des Hahnes kann aus der Bürette titriert oder in dieselbe nachgefüllt werden. Zeichnung und genaue Anweisung siehe im Original. (Chem.-Ztg. **32**. 711. 25/7.) BLOCH.

O. K. Schmatolla, *Fabrikfilter und Kontrollgläschen.* Die Fabrikfilter haben 40 u. 50 cm Durchmesser, bezw. 14—18 l Fassung. Der Filtriertrichter, in den ein großes Faltenfilter eingelegt wird, hat an der Ausflußöffnung nur einen kurzen Stutzen, an welchem ein Gummischlauch angebracht werden kann; er kann in einen

kleineren Trichter eingesetzt werden. Bei einem eingesetzten kleinen Glastrichter, Porzellankörbchen oder Emaillekonus kann durch Zwischenschieben einer Federfahne das Abfließen erleichtert werden. — Das *Kontrollgläschen* gestattet, die *Filtration* oder Perkolation einer Fl. auf Klarheit, Farbe oder Schnelligkeit zu kontrollieren. Die aus dem Trichter filtrierende Fl. fällt durch ein Röhrchen in ein kleines Sammelbecken und fließt aus diesem seitlich ab. (Chem.-Ztg. **32**. 758. 8/8.) BLOCH.

L. Gutmann, *Gasentwicklungsapparat nach Erper.* Es wird ein App. beschrieben, der für solche Laboratorien geeignet ist, die größere Mengen an CO_2, H_2S etc. benötigen, und der den Vorteil hat, bei ständiger Benutzung eine vollkommenere Ausnutzung der S. und ein bequemes Ablassen der verbrauchten S. zu gestatten, ohne daß der App. auseinandergenommen werden muß. Näheres ist aus der Abbildung des Originals zu ersehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1798. 21/8. [7/7.] Mittlg. aus dem chem. Lab. der elektrochem. Fabr. Kempen. Rhein.) BUSCH.

H. Stoltzenberg, *Filtrierspirale.* Um schnell zu filtrieren, legt man ein einfaches oder Faltenfilter in die Spirale wie in einen Trichter hinein und hält an dem oberen schräg aufwärts gerichteten Ende fest oder setzt das Ganze in einen gewöhnlichen Trichter. Die filtrierte Fl. läuft an der Spirale entlang, ohne sich jemals zu stauen, wie dies sonst eintritt. Die einzelnen Spiralwindungen sind oben weit und unten eng; die letzte nach unten gebogene Windung der Spirale unterstützt den schwächsten Punkt des Filters, so daß ein Durchreißen an der Spitze nicht leicht eintritt. Die Spirale wird von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, Carolinenstraße 13, angefertigt. D.R.G.M. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1798. 21/8. [24/7.] Halle.) BUSCH.

Doppelwandige Pipette *nach Hüttner.* Zum Pipettieren von h., aus gesättigten Salzlsgg. bestehenden Fll. werden doppelwandige Vollpipetten empfohlen, deren Zwischenwandung nach Art der DEWARschen Gefäße evakuiert ist; sie verhindern die schnelle Abkühlung des Inhalts und damit ein Auskrystallisieren von Salzen. Sie werden von GUSTAV MÜLLER-Ilmenau geliefert. (Chem.-Ztg. **32**. 805. 22/8.) BUSCH.

F. Kraze, *Bequemes Dichtungsmittel für das Laboratorium.* Vf. empfiehlt zur Erzielung luftdichter Abschlüsse bei Schlauchverbindungen an Glasröhren, Stopfendichtungen etc. an Stelle eines Paraffinvergusses od. dgl. gewöhnlichen feuchten *Ton*, der um die zu dichtenden Verbindungen gedrückt wird u. den Vorzug großer Widerstandsfähigkeit gegen Hitze hat. (Chem.-Ztg. **32**. 819. 26/8.) BUSCH.

Robert Le Rossignol, *Ein neues Feinregulierventil für Hochdruckgase.* Das von der Firma C. DESAGA in Heidelberg angefertigte Ventil dient zur Entnahme eines regelmäßig regulierbaren Gasstromes aus einer unter hohem Druck stehenden Bombe in der Laboratoriumspraxis. Das durch ein Gewinde an der Bombe befestigte Ventil ist dadurch charakterisiert, daß das austretende Gas zunächst einen kegelförmigen, durch eine Schraube verschließbaren Raum zu passieren hat; der Winkel des Ventilkegels beträgt 4°. Durch die Kleinheit dieses Winkels wird erreicht, daß bei Drehung der Ventilschraube der freigegebene Gasweg zunächst nur ein sehr geringer ist u. ganz allmählich zunimmt. (Chem.-Ztg. **32**. 820. 26/8. Karlsruhe. Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Chemisches bei Marco Polo.* Vortrag auf der Hauptversammlung in Jena am 12/6. 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1778—88. 21/8. [23/6.].) BUSCH.

Conrad Laar, *Die formalen Arten der Strukturisomerie.* Vf. versucht alle bekannten Formen von Strukturisomerie nach den Unterschieden in den Bindungsverhältnissen in ein System einzuordnen. Er unterscheidet 38 verschiedene Klassen von Umlagerungen, für die er zahlreiche neue lateinische oder griechische, zum Teil recht komplizierte Benennungen einführt. Da es sich um eine einfache Registrierung überaus zahlreicher Formelbildner handelt, läßt sich der Inhalt nicht in einem kurzen Referat wiedergeben. Experimentelles Material enthält die Arbeit nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 165—200. 1/8. [Mai.] Bonn. POSNER.

Frederick H. Getman, *Untersuchung der Lösungen einiger Salze, die negative Viscosität besitzen.* Es ist bekannt, daß eine Reihe von Salzen die Viscosität des Wassers erniedrigen, z. B. KCl. Nach früheren Verss. des Vf. (Journ. de Chim. physique **5**. 344; C. **1907**. II. 1051) durchläuft die Viscosität-Konzentrationskurve ein Minimum; das Kation erniedrigt die Viscosität des W., während das Anion u. die ungespaltenen Molekeln sie erhöhen. JONES und VEAZEY stellten dann den fördernden Einfluß eines großen Atomvolumens auf die Viscositätsverminderung fest (Amer. Chem. Journ. **37**. 405; C. **1907**. II. 7). Zur weiteren Unters. dieser Frage hat der Vf. die innere Reibung von *Ammoniumchlorid*, *Ammoniumbromid*, *Ammoniumjodid*, *Ammoniumnitrat* u. *Rubidiumjodid* nach der OSTWALD-POISEUILLEschen Methode untersucht. In allen Kurven der NH_4-Salze liegt das Minimum etwa bei gleichen Konzentrationen, bei einer Dissoziation von 70% bei 25°. Temperaturerhöhung vermindert im allgemeinen die Viscositätsänderung bei der Auflösung, möglicherweise infolge Dissoziation von Molekularkomplexen, die bei tieferen Temp. beständig sind. Nach WIEDEMANN soll das Prod. von Viscosität und Äquivalentleitvermögen bei allen Salzlösungen das gleiche sein; dieses Gesetz gilt für Kalium- und Rubidiumsalze, aber nur in erster Annäherung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 721—37. Mai. [März.] Columbia University.) SACKUR.

Max v. Wogau, *Über die Berechnung der Diffusionskonstanten von Nichtelektrolyten in flüssiger Lösung.* Die Diffusionsgeschwindigkeit in cm und sec wird nach einer von EINSTEIN abgeleiteten Formel berechnet, in die außer R und T die Reibung des Lösungsmittels, das Mol.-Gew. und die D. der gel. Substanz, sowie die Anzahl der Molekeln im Grammolekül ($6{,}175 \times 10^{23}$) eingehen.

Voraussetzung ist dabei, daß ein Molekül des Lösungsmittels gegenüber dem des gel. Stoffes klein ist. Es ergibt sich für wss. Lsgg. von Nicht- oder Halbelektrolyten eine befriedigende Übereinstimmung mit den im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Experimentaldaten. Die Übereinstimmung ist etwa ebensogut bei der Diffusion von Metallen in Quecksilber. Für Lsgg. von Brom und Jod in Bzl. und Schwefelkohlenstoff ist sie schlechter (bis 100% Abweichung), weil hier die Voraussetzung von der relativen Kleinheit der Moleküle des Lösungsmittels nicht mehr zutrifft. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 542—45. 30/7. [3/7.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Müller, *Zur Erklärung der Überspannung.* Der Vf. beschreibt einige Verss., die die Erklärung KAUFLERS (S. 217), die Wirkung der Überspannung sei auf lokale Temperaturerhöhung zurückzuführen, widerlegt. Denn bei der Reduktion

von Benzophenon und Acetophenon stellt sich an Bleikathoden ein niedrigeres Kathodenpotential ein als an Pt-Kathoden, obwohl nur an ersteren Reduktion eintritt. Ebenso ist bei der Oxydation von p-Nitrotoluol das Anodenpotential an Bleisuperoxyd niedriger als an Platin. Auch die theoretischen Beweise KAUFLERS erweisen sich bei eingehender Diskussion als unhaltbar. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 429—33. 7/8. [14/7.] Stuttgart.) SACKUR.

Herbert N. Mc Coy, *Zwei neue Methoden zur Bestimmung der zweiten Ionisationskonstanten zweibasischer Säuren.* Eine zweibasische Säure H_2X zerfällt nach den Gleichungen:

$$H_2X = HX' + H^{\cdot}; \quad \frac{HX' \cdot H^{\cdot}}{H_2X} = k_1 \quad \text{und:} \quad HX' = H^{\cdot} + X''; \quad \frac{H^{\cdot} \cdot X''}{HX'} = k_2; \quad \text{mithin:} \quad \frac{HX'^2}{H_2X \cdot X''} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Die Konzentrationen HX', H_2X und X'' können berechnet werden, wenn man die wss. Lsg. eines sauren Salzes der S. mit einem Lösungsmittel schüttelt, das nur die ungespaltene S. löst. Der Verteilungskoeffizient derselben wird durch Verss. mit der reinen S. gefunden. Für *Bernsteinsäure* ergab sich auf diese Weise $\frac{k_1}{k_2}$ von der Verdünnung unabhängig zu 15,4, also $k_2 = 0{,}0000043$, da $k_1 = 0{,}0000665$ ist.

Als 2. Methode zur Best. der 2. Ionisationskonstante dient die Messung des Leitvermögens sehr verd. Lsgg. der S. und des neutralen Salzes, wenn die Ionenbeweglichkeiten als bekannt angenommen werden. Die Einzelheiten der Rechnung sind im Referat nicht wiederzugeben. Für *Weinsäure* wurde auf diese Weise $k_2 = 34{,}3 \cdot 10^{-6}$ gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 688—94. Mai. [3/3.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

E. E. Chandler, *Die Ionisationskonstanten des zweiten Wasserstoffions zweibasischer Säuren.* (Vergl. vorsteh. Referat.) Die beiden im vorsteh. Referat angegebenen Methoden werden auf eine größere Reihe von SS. angewendet. Die experimentelle Arbeit erstreckte sich also auf die Best. von Verteilungskoeffizienten und Leitfähigkeiten. Als 2. Lösungsmittel diente Ä., in dem die freien SS. in monomolekularer Form enthalten sind. Die folgende Tabelle gibt die Zahlenwerte für $k_2 \cdot 10^6$, und zwar unter I. die durch Verteilungs-, unter II. die durch Leitfähigkeitsversuche erhaltenen Werte:

Säure	I.	II.	Säure	I.	II.
Oxalsäure	41	49	o-Phthalsäure	3,1	3,9
Malonsäure	2,0	2,1	m-Phthalsäure	27	24
Bernsteinsäure	2,2	2,7	Camphersäure	14	—
Glutarsäure	3,4	2,9	Itaconsäure	2,2	2,8
Suberinsäure	3,7	1,9	Maleinsäure	0,20	0,26
Pimelinsäure	4,4	—	Fumarsäure	22	32
Azelainsäure	3,3	2,4	Monobrombernsteinsäure	25	39
Sebacinsäure	2,6	2,5	Dibrombernsteinsäure	1540	1600.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 694—713. Mai. [3/3.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über positive Elektronen.* Der Vf. diskutiert alle Erklärungsmöglichkeiten für die von ihm kürzlich (S. 567) beobachteten Erscheinungen und kommt zu dem Schluß, daß diese nur durch die Existenz freier positiver Elektronen

hervorgerufen sein können. Allerdings ist der Mechanismus ihres Entstehens aus dem Atom noch nicht aufgeklärt. Sowie sie aus dem Bereich der Kathodenteilchen herausgehen, verschwinden sie sofort wieder. Jenseits der Kathode erhält man ein nicht geladenes Strahlenbündel, das aus neutralen Teilchen besteht. Wahrscheinlich vereinigen sich die positiven und die negativen Ionen, und die entstehende neutrale Materie ist möglicherweise ein wichtiger Bestandteil des immer in Vakuumröhren auftretenden Wasserstoffs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 121—25. [14/7.*]; Le Radium **5**. 193—200.) SACKUR.

K. Kichling und **J. Koenigsberger**, *Über die Abhängigkeit der selektiven Absorption von der Temperatur und das Verhalten der ersten Elektronen eines Moleküls im Inneren der Substanz.* Vorläufige Mitteilung. Temperatursteigerung bewirkt bei festen Körpern stets eine Verschiebung des Absorptionsgebietes nach dem Rot zu. In vielen Fällen dehnt sich das Absorptionsgebiet mit steigender Temperatur aus. Die Vff. messen die Absorptionskurven verschiedener fester Körper bei verschiedenen Temperaturen mit dem Mikrophotometer quantitativ (Biotitglimmer, Chlorit, Rutil, Brookit, Staurolith, Uranglas, grünes Chromglas, Jodeosin, Fuchsin, Carmin etc.). Es wird gefunden: Mit steigender Temp. verschiebt sich die Absorptionskurve nach größeren Wellenlängen. Fast stets wird das vom Maximum der Absorption nach größeren Wellenlängen hin gelegene Teilstück der Kurve stärker verschoben als das auf der Seite der kleineren Wellenlängen gelegene, weil sich das Absorptionsgebiet nicht nur verschiebt, sondern auch verbreitert. Die Verschiebung ist um so stärker, je weiter das Maximum nach dem Violett zu liegt. Häufig nimmt mit steigender Temp. die maximale Absorption ab, so daß bei Berücksichtigung der gleichzeitigen Verbreiterung des Absorptionsgebietes das Flächenintegral der Absorptionskurve konstant zu bleiben scheint.

Für feste Körper und nicht zu hohe Tempp. eignet sich H. A. LORENTZ' Dispersionstheorie am besten (Dämpfung durch Molekülstöße). Die auf das Elektron wirkende Direktionskraft wird mit steigender Temp. kleiner, der Abstand zwischen Kern und Elektron vergrößert sich. Erreicht er seinen Maximalwert, so genügt schon die Energie der Lichtbewegung, einen Teil zur Abdissoziation zu bringen. Die Gesamtzahl der schwingenden Elektronen ist, bis merkliche Abdissoziation stattfindet, von der Temp. unabhängig. Die Absorption im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet wird bei vielen Substanzen nur durch ein negatives Elektron verursacht.

Aus dem Gesagten ist es leicht erklärlich, warum sich die Absorption grüner und blauer Körper mit der Temp. weit weniger ändert als die von gelben u. roten Körpern. Die bei höherer Temp. stabile Modifikation einer Substanz besitzt ein weiter nach größeren Wellenlängen verschobenes Absorptionsgebiet als die bei niederer Temp. stabile Substanz; ferner hat erstere das bessere Leitvermögen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 537—41. 30/7. [20/7.] Freiburg i/B. Physikal. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Harry Medforth Dawson, *Die Bildung von Polyjodiden in Nitrobenzollösung.* Teil III. *Die chemische Dissoziation der Polyjodide der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **85**. 796; C. **1904**. II. 499.) Zur Best. der chemischen Dissoziation in Nitrobenzollsgg. von Kaliumjodid und steigenden Mengen Jod wurde die Zus. derjenigen wss. Lsgg. ermittelt, welche sich im Gleichgewicht mit den Nitrobenzollsgg. befinden. Hierzu wurde bei 18° die Nitrobenzollsg. mit wss. KJ-Lsgg. geschüttelt, deren Konzentration etwas größer

und kleiner war als die der Gleichgewichtslsg.; aus der Zus. der wss. Lsgg. nach dem Schütteln wird dann die Zus. der Gleichgewichtslsg. durch Interpolation gefunden, aus der sich mit Hilfe der experimentell bestimmten Verteilungsfaktoren von Jod und Jodkalium zwischen Nitrobenzol und W. die Konzentration des freien Jods im Nitrobenzol berechnen läßt. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich, daß in Nitrobenzol die Polyjodide KJ_9, KJ_7, KJ_5 und KJ_3 existieren, welche durch stufenweise Dissoziation unter Abspaltung von J_2 ineinander übergehen. Eine Lsg. der Zus. KJ_3 enthält 0,016% des durch Thiosulfat bestimmbaren Jods als ungebundenes Jod, und entsprechend die Lsg. KJ_5 2,5%, KJ_7 14%, KJ_9 26%; die mit Jod gesättigte KJ-Lsg. in Nitrobenzol enthält pro KJ 5,50 J_2, von denen 68% gebunden sind, was der Verb. $KJ_{3,5}$ entspricht, so daß in Ggw. von überschüssigem Jod die Dissoziation stark vermindert ist. Die Dissoziation nimmt mit der Verdünnung zu; so beträgt diese in einer Lsg. von 0,48 KJ_9 8,6%, in einer Lsg. von 0,01 KJ_9 36%. Lsgg. gleicher molarer Konzentrationen verschiedener Enneajodide, MJ_9 [M = $N(CH_3)_4$, Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li], sind im gleichen Maße dissoziiert, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Polyjodide weitgehend ionisiert sind, und daß das freie Jod durch Zerfall des allen Salzen gemeinsamen Ions entsteht. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 181. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1308—19. Juli. Leeds. Univ. Physical Chemistry Lab.) FRANZ.

N. Parravano und **A. Mieli**, *Saure Phosphate.* Vff. beschreiben die Phosphate NaH_2PO_4,H_3PO_4, KH_2PO_4,H_3PO_4 und $NH_4H_2PO_4,H_3PO_4$, von denen die beiden erstgenannten Salze bereits von STAUDENMAYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **5**. 383) dargestellt worden sind, ihre Löslichkeit in H_3PO_4 und ihr Verhalten gegen W. — *Na-Salz*, NaH_2PO_4,H_3PO_4. B. aus äquimolekularen Mengen von NaH_2PO_4 und H_3PO_4 durch Einengen bis zur Sirupkonsistenz. Lange Nadeln oder kleine Prismen, sehr zerfließlich, bei 126,5° ± 0,5 zu einer homogenen Fl. schm. Zur Best. der Löslichkeit in *H_3PO_4* mußte diese völlig wasserfrei gewonnen werden, was durch Erhitzen derselben auf 150—160° bis zum Beginn der B. von Pyrophosphorsäure gelingt. F. der völlig wasserfreien H_3PO_4 40,6°. Bezüglich der Löslichkeit des NaH_2PO_4,H_3PO_4 (und der im folgenden beschriebenen Salze) in H_3PO_4 sei auf die im Original tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Zahlen verwiesen, ebenso bezüglich des Verhaltens der untersuchten Phosphate gegen H_2O. Das Na-Salz zers. sich erst mit größeren Mengen W. — *K-Salz*, KH_2PO_4,H_3PO_4. B. und Aussehen wie das Na-Salz. Entgegen STAUDENMAYER (l. c.) erleidet das Salz bei 127,5° nur teilweise eine Schmelzung nach der Gleichung:

$$x(KH_2PO_4,H_3PO_4) \rightleftharpoons (xH_3PO_4 + yKH_2PO_4) + (x - y)KH_2PO_4,$$

bei 139° erst tritt völlige Lsg. ein. — *NH_4-Salz*, $NH_4H_2PO_4,H_3PO_4$. B. aus einer Lsg. der nötigen Menge $NH_4H_2PO_4$ in w. H_3PO_4. Kleine, glänzende, schwer (nur durch längeres Aufbewahren über P_2O_5) ganz wasserfrei erhältliche Nädelchen, die bei 77—78° zum Teil schmelzen nach dem Schema:

$$x[(NH_4)H_2PO_4,H_3PO_4] \rightleftharpoons [xH_3PO_4 + y(NH_4)H_2PO_4] + [x - y](NH_4)H_2PO_4$$

und bei 118° völlig gel. sind. In Berührung mit W. zers. sich das Salz rasch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 33—41. Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Albert Colson, *Umwandlung des gelösten Phosphors.* In Fortsetzung seiner früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 401; C. **1908**. I. 1251) stellt Vf. fest, daß bei 157° rektifiziertes Terpentinöl weißen P leicht, von rotem, durch Alkali sorgfältig gereinigtem P aber keine Spur löst und auch bei 285° ihn nicht angreift.

Weißer P scheidet sich krystallisiert bei Abschluß gegen Luft durch Abkühlung der Terpentinlsgg. ab.

Da die Umwandlung des isolierten weißen P in roten P bei 240—280° sich vollzieht, so tritt durch das Lösungsmittel eine Hemmung der Umwandlung ein, wie durch vergleichende Verss. noch besonders festgestellt wurde. Über 285° ist die Umwandlung in Terpentin- und CS_2-Lösungen vorhanden, und zwar wächst ihre Geschwindigkeit mit steigender Konzentration. D. des bei 265° entstehenden roten P ist etwa 2,094. Auch Sonnenlicht bewirkt in konzentrierten Lsgg. Umwandlung. Als Ursache der Umwandlung nimmt Vf. eine chemische Wrkg. des Lösungsmittels unter intermediärer Reduktion des P an:

$$4\,P\,(\text{weiß}) + H_2 = P_4H_2 = 4\,P\,(\text{rot}) + H_2.$$

Für diese Deutung spricht die Ggw. von Phosphorwasserstoff u. freiem Wasserstoff, die Vf. beobachtete. Auch für die Umwandlung des isolierten P hält Vf. eine intermediäre Reduktion für wahrscheinlich. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 554 bis 565. August.) LÖB.

J. Hoffmann, *Synthese von Borsulfid aus Ferro- und Manganbor.* (Über die Darst. aus Ferrobor vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1362, auch **20**. 568; C. **1906**. II. 661; **1907**. I. 1816.) Die Hauptausbeute aus Ferrobor ist in 1—2 Stdn. zu erhalten, bei Manganbor dauert die B. von Borsulfid, wenn auch schwächer, viele Stunden an; die Affinität des B zu Mn ist größer als die zu Fe. Daher gestaltet sich die quantitative Ausbeute an Borsulfid aus Manganbor und H_2S nicht günstig. Das Gramm Borsulfid, nach WÖHLERs Methode dargestellt, kostet 1,66 Mark, nach der vom Vf. beschriebenen Methode 6,6—8,4 Pfennig. Der Vf. studierte den Verlauf des Glühprozesses bei Ferrobor und Manganbor; vgl. darüber das Original. — Das Borsulfid entwickelt an der Luft H_2S und wird zuerst beständig leichter, indem es sich in Boroxyd und H_2S zers.; später schwankt das Gewicht infolge der Hygroskopizität des Boroxyds; weniger verändert es sich, wenn es in gut verschlossenen, mit trockenem H_2S gefüllten Flaschen aufbewahrt wird. Auch A. und Laugen zers. es, übersättigte Lauge zers. es nahezu explosiv. Es ist unl. in CS_2, doch finden Deformationen an den Krystallen statt, Ä. zers. B_2S_3 nur träge, Glycerin langsam unter Verfärbung des Lösungsmittels und Freiwerden von H_2S; mit H_2SO_4 entsteht unter Temperaturerhöhung H_2S und SO_2. — *Ferrobor* ist in Königswasser nicht völlig l., es hinterbleibt eine Gangart mit resistenten Boriden. Die Königswasserlsg. hinterläßt einen konstanten Rückstand von durch S. nicht zersetzbarem Eisenborid der Zus. Fe_3B_4 (19,76% B, 80,32% Fe); das Borid selbst zeigte die Zus. 13,76% Gangart, Spur Sn, 0,3% Cu, 69,03% Fe(Mn), 16,91% B. — *Manganbor* zeigte die Zus. 23,13% Gangart, Spur Sn, 66,12% Mn, Spur Fe, 10,75% B durch Königswasser zersetzbar. Das durch Königswasser aufgeschlossene Borid dürfte der Hauptmenge nach MnB, bezw. eine komplexe Verb. dieser Zus. sein. — Die beiden Boride reagieren mit Halogenen und bilden damit Borhalogene, wie auch komplexe Eisen- und Manganhalogen-Borhalogene. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 127—35. 8/7. [21/5.] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Prag u. Lab. d. Staats-Oberrealschule Elbogen, Böhmen.) BLOCH.

K. Hüttner, *Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silicatgläser.* Phosphorsäure greift oberhalb 300° Quarzgefäße an (vgl. MYLIUS, MEUSSER, Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 221; C. **1905**. I. 1201). Dabei bildet sich eine als Silicylphosphat bezeichnete Verb. Diese entsteht noch leichter durch Erhitzen von feingepulvertem Kieselsäureanhydrid mit überschüssiger Metaphosphorsäure im Quarzrohr, wobei zuerst eine klare Lsg., dann ein weißer, feinkrystallinischer Nd

entsteht. Nach der Analyse hat er die Zus. $SiO_2P_2O_5$, wie übrigens HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (C. r. d. l'Acad. des sciences **96**. 1052) bereits gefunden haben. Dieselbe Verb. entsteht beim Erwärmen von $SiCl_4 + H_3PO_4$ im Pt-Schälchen. Im Knallgasgebläse zerfällt sie in $SiO_2 + P_2O_5$ im Gegensatz zur Ansicht der älteren Autoren, sogar in der Bunsenflamme kann die Zers. eingeleitet werden, die M. wird amorph und durch W. leicht zers. Durch sd. W. wird die Verb. nicht zers., glüht man sie im Wasserdampfstrom, so verflüchtigt sich H_3PO_4. Gegen starke SS. mit Ausnahme von HF ist sie beständig. Bei gleichzeitiger Ggw. von H_2SO_4 verflüchtigt sie sich. Die Löslichkeit der Kieselsäure in Phosphorsäure steigt mit Temp. und Konzentration. Die Verb. ist als Silicylmetaphosphat, $SiO:(PO_3)_2$, anzusehen und erinnert an das Borylphosphat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 397; C. **1904**. I. 753). Beide existieren in einer wasserhaltigen und einer krystallischen Form.

Phosphorsäure greift auch Glas u. Porzellan an. Natriummetasilicat gibt mit H_3PO_4 Silicylphosphat und Natriummetaphosphat. Natriummetasilicat löst sich in gepulvertem Zustande in geschmolzenem Metaphosphat zu einem klaren Glase, bei Überschuß an letzterem mit Trübung. Natriummetaphosphat löst fein gepulverte Kieselsäure zu einem klaren Glase. Über die Rk. der Phosphorsäure mit anderen Silicaten, z. B. mit Ca, Al, vgl. das Original. Konz. H_3PO_4 erzeugt aus Glas Silicylphosphat, Na-, bezw. K-Metaphosphat, Calciumphosphat, Aluminiumphosphat. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 216—24. 26/7. [15/6.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) MEUSSER.

V. Kohlschütter, *Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen.* (4. Mitteilung: *Entgegnung an die Herren Fischer und Hähnel.*) (S. 382.) Der Hauptunterschied in der vom Vf. und den Herren FISCHER und HÄHNEL benutzten Versuchsanordnung besteht in der von letzteren gewählten Hintereinanderschaltung mehrerer Röhren. Neue Verss. mit Argon u. Wasserstoff zeigten jedoch, daß die Resultate hiervon unabhängig sind, die Veränderung der verschiedenen Variablen ergab in Übereinstimmung mit KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 221; C. **1908**. I. 1872), daß die Zerstäubung der Kathode unter gewissen Bedingungen von der Natur des die Röhre erfüllenden Gases abhängig ist, u. daß Änderungen der Strombedingungen bei verschiedenen Gasen ungleiche Wirkungen ausüben. Unter Umständen können die durch die Gase bedingten Verschiedenheiten sogar zum Verschwinden gebracht werden, und dies ist bei den Verss. von FISCHER und HÄHNEL der Fall. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 417—22. 31/7. [8/7.] Straßburg.) SACKUR.

Franz Fischer und **Otto Hähnel**, *Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* Die wichtigsten Resultate sind bereits früher mitgeteilt worden (S. 382). Die vorliegende Abhandlung enthält die zahlenmäßige Wiedergabe des Versuchsmaterials. Zu bemerken ist, daß bei Hintereinanderschaltung einer Wasserstoff- und einer Argonröhre jene stets heißer wird als diese, vermutlich, weil der Kathodenfall im Wasserstoff stärker ist als im Argon. Eine Verbindungsfähigkeit der Edelgase mit den Metallen anzunehmen, scheint den Vff. noch verfrüht. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 433—37. 7/8. [14/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

V. Kohlschütter, *Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Fischer und Hähnel: Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Unterschiede in den Ergebnissen von FISCHER u. HÄHNEL einerseits u. KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT andererseits sind nicht durch fehlerhafte, sondern durch die verschiedenartigen Versuchsbedingungen zu erklären. Bei der Zerstäubung

spielt offenbar sowohl ein chemischer, wie ein rein thermischer Effekt mit. Der Einfluß des Gases wird um so geringer, je größer der letztere und je leichter flüchtig das verwendete Elektrodenmetall ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 437—39. 7/8. [27/7.] Straßburg.) SACKUR.

M. G. Levi und **E. Migliorini**, *Über die Oxydation von Ammoniak im Ammoniumpersulfat.* (Vergl. Vff., Gaz. chim. ital. **36**. II. 599; C. **1907**. I. 322.) Die Oxydation von Ammoniak in Persulfaten tritt bei 100—50° und sicher auch noch bei niedrigerer Temp. ein sowohl in alkal., wie in neutraler und saurer Lsg., leichter und in stärkerem Grade bei Abwesenheit von Alkali. Mit dem Zusatz von Alkali nimmt die Oxydation ab, wohl weil mit der B. von freiem NH_3 sich die Konzentration der NH_4-Ionen bis zu einer bestimmten Grenze vermindert. Überschreitet die Konzentration an Alkali aber einen bestimmten Wert, so steigt von neuem die Oxydation. Hierbei handelt es sich wohl um eine Oxydation des NH_3 in gasförmigem Zustande, die sich erst bemerkbar macht, wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit von Persulfat, die der NH_3-Abspaltung und demnach die aktiven Massen von NH_3 und O_2 in der Gasphase einen bestimmten Wert erreicht haben. In der fl. Phase findet die gewohnte Oxydation der NH_4-Ionen statt, in der gasförmigen Phase und besonders an der Grenze zwischen Fl. und Gas erscheint die direkte Oxydation von NH_3 durch den aus der Lsg. entwickelten O nicht ausgeschlossen. Wenig wahrscheinlich ist dagegen, daß das vorhandene Alkali an sich eine beschleunigende Wirkung auf die Oxydation ausübt, da es sich um einen vollkommen irreversiblen Vorgang handelt. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 10—20. 23/7. 1908. [Februar 1907.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Moritz Kohn, *Ein neues Doppelsalz des Thalliums.* Analog den Alkalimetallen bildet das Thallium ein *Doppelsulfat mit Uranylsulfat.* Zu seiner Darst. löst man das Uranylsulfat in W. und etwas verd. H_2SO_4, versetzt mit der äquimolekularen Menge einer h. konz. Lsg. von Thalliumsulfat und läßt erkalten; beim Umrühren entstehen kompakte, an den Glaswänden adhärierende Krusten gelber Krystalle, die nach HIMMELBAUER rhombische Pinakoidflächen (Winkel von ungefähr 90°) mit sehr kleiner Pyramidenfläche enthalten; wl. in k. W., bildet leicht übersättigte Lsgg. Die Analysenzahlen stimmen auf ein *Thalliumuranylsulfat* mit $3H_2O$, Tl_2SO_4-$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 111—13. 8/7. [13/5.] II. Chem. Univ. Lab. Wien.) BLOCH.

Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. II. Über die Bildung von Verbindungen zwischen Metallen und Ammoniak.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1557; C. **1908**. I. 2132.) WEYL hat Verbb. zwischen Ammoniak und den Alkalimetallen gefunden, denen er die Formeln $NaNH_3$ und KNH_3 gegeben hat (Ann. der Physik **121**. 601. 1864), doch kann diese Formulierung den neueren theoretischen Kriterien nicht Stand halten. Die Lsgg. von Metallen in fl. NH_3 bilden ein System von zwei Komponenten, deren Dampfdruck bei Ggw. einer festen Phase bei konstanter Temp. konstant bleiben muß. Bei Änderung der festen Phase, muß der Dampfdruck sprunghaft seinen Wert ändern. Durch allmähliche Verdampfung von NH_3 und kontinuierliche Best. des Dampfdruckes kann man daher entscheiden, ob und welche festen Verbb. die Metalle mit dem NH_3 bilden können. Dampfdruckbestst. des Systems *Lithium—Ammoniak* bewiesen, daß diese beiden Stoffe entgegen der Annahme von JOANNIS u. MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 900; **127**. 685; C. **90**. I. 155; **98**. II. 1241) keine Verb. bilden; dadurch werden auch die Beweise, die JOANNIS für die Existenz der Verbb. $NaNH_3$ und KNH_3 angeführt hat, hinfällig. Dagegen wurde in Übereinstimmung mit

MOISSAN die Existenz einer Verb. zwischen Calcium und NH_3 bestätigt. Eine Lsg. von Ca in fl. NH_3 scheidet sich ebenso wie die von Na in 2 fl. Phasen. Die konzentriertere besitzt bei —32,5° einen konstanten Dampfdruck von entweder 47,2 oder 76 cm, je nachdem, ob sie mit der verd., fl. Phase oder dem festen Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Wird dem System dauernd NH_3 entzogen, so fällt der Dampfdruck plötzlich auf 1,8 mm und metallisches Ca scheidet sich aus. Die Zusammensetzung des Systems entspricht bei dieser sprunghaften Änderung des Dampfdruckes der Formel $Ca(NH_3)_6$, während MOISSAN die Formel $Ca(NH_3)_4$ angegeben hatte. Diese Verb. hat dasselbe Aussehen wie die Lsg., d. h. besitzt dieselben optischen Eigenschaften und ferner wie diese metallisches Leitvermögen. Es wird für diese Verb. der Name *Calciumhexammoniat* vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 653—68. Mai. [14/2.] Lab. of Physic. Chem. Mass. Institute of Technology. Boston.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über die Flammenspektren des Calciums.* Die Vff. haben nach einer bereits früher benutzten Methode das Flammenspektrum des Calciums untersucht. Die Verstäubung des Metalles in dem brennbaren Gase wurde durch Überschlagen eines Funkens zwischen Calciumelektroden erzielt. Die Intensität des Spektrums ist von den äußeren Bedingungen der Flamme abhängig, die Linienzahl jedoch nicht. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt; es sind eine große Zahl von bisher unbekannten Linien aufgefunden worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 188—90. [20/7.*].) SACKUR.

G. Urbain, *Zur Zerlegung des Ytterbiums in seine Komponenten. Neoytterbium und Lutetium oder Aldebaranium und Cassiopeium.* Die beiden neuen Elemente AUER VON WELSBACHs (vgl. S. 573) decken sich in ihren Atomgewichten und Spektren vollständig mit denjenigen, die der Vf. bei Zerlegung des Ytterbiums aufgefunden und zwei Monate früher beschrieben hat (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 406; C. **1908**. I. 1447). Der Vf. erörtert die Prioritätsfrage und kommt zum Schluß, daß die Arbeiten beider Autoren, nach verschiedenen Methoden geleitet, sich gegenseitig bestätigt haben. Die letzthin gegebene Beschreibung des Funkenspektrums des Lutetiums durch AUER VON WELSBACH ist eine vollständigere und exaktere als die des Vfs., doch kann sich der letztere damit nicht in bezug auf diejenigen Linien einverstanden erklären, welche von AUER als den beiden Elementen gemeinsam angesehen werden. (Chem.-Ztg. **32**. 730. 1/8. Paris.) BLOCH.

C. Bongiovanni, *Oxydationsprodukte der Ferrisalze.* Auch erneute Verss. haben die frühere (Gaz. chim. ital. **37**. I. 472; C. **1907**. II. 634) Deutung des Vfs. der Rk. $FeCl_3 + 3KCNS$ bestätigt. Nach TARUGI (Gaz. chim. ital. **34**. II. 326; C. **1905**. I. 260) ist das Salz $FeHC_3O_3N_3S_3$ wie die S. $H_3C_3O_3N_3S_3$ stark rot gefärbt; die roten Lsgg. werden aber schon durch Verdünnung entfärbt. Diese Tatsache ist wohl am einfachsten, entgegen TARUGI, so zu deuten, daß das undissoziierte rote Salz $Fe(CNS)_3$ sich hydrolysiert unter B. von gelbem, kolloidalem $Fe(OH)_3$ und farblosem HCNS. Die von Alkalitartraten, -acetaten, -citraten etc. im System $FeCl_3 + 3KCNS$ bewirkte Entfärbung ist nach Vf. wohl auch so zu erklären, daß das Eisen vom Ferrirhodanat mit den genannten Körpern komplexe Ionen bildet, die das Gleichgewicht $Fe^{\cdots} + 3CNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$ verändern und den gefärbten Anteil geringer werden lassen, bezw. zum Verschwinden bringen. Dieselben Verbb., die das Ferrirhodanat entfärben, verhindern bei den Ferrisalzen die Abspaltung des Jods aus Jodkalium. So hindern Oxalsäure, Natriumacetat u. -tartrat bei Ferrisalzen die Jodabspaltung und entfärben gleichfalls Rhodaneisen, während z. B. Essigsäure die Jodabspaltung nicht verhindert und auch nicht entfärbt. Weinsäure

hindert nicht die Jodabspaltung, entfärbt jedoch merklich Rhodanat, indem sie schwieriger komplexe Ionen mit Ferrisalzen zu bilden scheint. Die komplexen Ionen werden von konz. SS. zers., dementsprechend nehmen auch die von den genannten Verbb. entfärbten Lsgg., stark angesäuert, die ursprüngliche Färbung wieder an. Dasselbe gilt für Lsgg. von Ferrisalzen, die ebenfalls nach dem Ansäuern Jod aus Jodiden abspalten. Äth. Lsgg. von Rhodaneisen, bereitet durch Sättigen von Rhodansäure mit Ferrihydrat, werden durch Krystalle von KJ entfärbt, und Jod wird freigemacht. — Schließlich prüfte Vf. in einem näher beschriebenen App. die Angaben von TABUGI und REVELLO (Atti della Società Chimica di Roma **1907**. 14/7.), nach denen Eisenchlorid derart oxydierend auf Ferrocyankalium wirkt, daß dabei statt Ferriferrocyanid das Ferrosalz der Oxyferrocyansäure entsteht. Bei Verss. des Vfs. in einer N-Atmosphäre fanden sich bei der Rk. von $FeCl_3$ und Ferrocyankalium Ferrosalze nur in Spuren, so daß also die frühere Anschauung von der B. des Ferroferricyanids bestehen bleibt. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 5—9. 23/7. [Februar.] Modena. Allgem. chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

M. de Kay Thompson und **M. W. Sage**, *Über die freie Bildungsenergie von Nickelchlorid.* Die freie Bildungsenergie des Nickelchlorids kann aus der EMK. (E) der Kette Ni | gesättigte Lsg. von $NiCl_2$ | Pt + Cl_2 berechnet werden. Da aber $NiCl_2$ in Ggw. von W. ein Hexahydrat bildet, so ist diese Kette nicht realisierbar, sondern nur eine solche, die als Bodenkörper das Hexahydrat enthält. Die freie Bildungsenergie des Hexahydrats aus W. und aus dem wasserfreien Salz kann aus dem Dampfdruck der gesättigten Lsg. und dem des reinen W. nach der Formel: $6RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{Lösung}}$ berechnet werden. Daher ist die Bildungsenergie des Hexahydrats: $A_1 = 2E + 6RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{Lösung}}$. Die Bildungsenergie des Dihydrats und des wasserfreien Salzes kann nunmehr in bekannter Weise berechnet werden, falls die Dampfdrucke der Systeme $NiCl_2 \cdot 6H_2O \cdot NiCl_2 \cdot 2H_2O$ und $NiCl_2 \cdot 2H_2O \cdot NiCl_2$ bekannt sind. Als höchster Wert für die EMK. der obigen Kette wurde 1,707 Volt gefunden; die Zersetzungspannung der gesättigten Lsg. ist um etwa 0,1 Volt geringer. Die Ni-Elektrode wurde durch Elektrolyse einer h., neutralen Sulfatlsg. hergestellt.

Der Dampfdruck einer gesättigten $NiCl_2 \cdot 6H_2O$-Lsg. beträgt nach LESCOEUR (Ann. Chim. et Phys. [6] **19**. 533; C. **90**. I. 788) bei 20° 8 mm, der des Systems $NiCl_2 \cdot 6H_2O$—$NiCl_2 \cdot 2H_2O$ 4,6 mm u. der des Systems $NiCl_2 \cdot 2H_2O$—$NiCl_2$ 0,43 mm (neue eigene Verss. im Tensimeter). Mit Benutzung dieser Zahlen ergibt sich die freie Bildungsenergie des wasserfreien $NiCl_2$ aus metallischem Ni u. Cl von Atmosphärendruck zu 74400 cal. Die Bildungswärme ist 74500 cal., also nahezu ebenso groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 714—21. Mai. [14/2.] Elektrochem. Lab. Mass. Inst. of Technol. Boston.) SACKUR.

Arrigo Mazzucchelli und **Giuseppe Inghilleri**, *Über einige komplexe Ozosalze des Wolframs.* Im Gegensatz zum Uran und auch zum Molybdän (vgl. MAZZUCCHELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 966; C. **1907**. II. 883) zeigt das *Wolfram* nur geringe Neigung zur B. von komplexen Ozosalzen; diese sind vielmehr sehr ll. und schwierig zu gewinnen. Rein ließen sich darstellen a) *Natriumozowolframoxalat*, $Na_2C_2O_4, WO_4, 5H_2O$. B. Natriumwolframat wurde mit der äquivalenten Menge Oxalsäure und die Lsg. dann mit etwas überschüssigem, MERCKschem Wasserstoffsuperoxyd (ber. für das Verhältnis $WO_3, C_2O_4Na_2 : H_2O_2$) behandelt. Weiße Kryställchen. b) *Ammoniumozowolframoxalat*, $(NH_4)_2C_2O_4, WO_4, H_2O$.

B. Man löst in einer Lsg. von Ammoniumwolframat etwas überschüssiges Ammoniumoxalat, säuert stark mit Essigsäure an und verdampft nach Zusatz von überschüssigem H_2O_2 bei 70—80°. Weiße Krystalle. Das entsprechende c) *Ca-Salz*, $CaC_2O_4, WO_4.H_2O$, wurde aus Calciumwolframoxalat [bereitet aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumwolframoxalat durch $CaCl_2$, weißer, flockiger Nd.] durch Verrühren mit wenig W. bei Ggw. von etwas überschüssigem H_2O_2 und Fällen mit A. erhalten. K- und Ba-Ozowolframoxalate ließen sich bisher in reinem Zustande nicht gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 30—33. 5/7.) ROTH-Cöthen.

Mario Levi-Malvano, *Über Derivate eines komplexen Goldphosphorchlorids.* Die gelbe Lsg. von $AuCl_3$ in wasserfreiem Ä. wird sofort bei Zusatz einiger Tropfen PCl_3 entfärbt, und man erhält bei vorsichtigem Verdampfen farblose Nadeln der *Verb.* $AuCl \cdot PCl_3$. Phosphortrimethyläther reduziert die alkoh. Lsg. von $AuCl_3$ unter Fällung von *Auromethylphosphitchlorid.* Die alkoh. Lsg. von Triphenylphosphin reduziert die alkoh. Lsg. von $AuCl_3$ unter Fällung von *Aurotriphenylphosphinchlorid.* Das Kation Aurotriphenylphosphin hat sich noch stabiler als das Kation Aurotriäthylphosphin erwiesen. Auch ließen sich noch Ammoniakderivate dieser komplexen Au-Verbb. darstellen, die allerdings ziemlich unbeständig waren, und zwar um so unbeständiger, je beständiger das Aurophosphorkation war, dem sie zugehörten; so scheint das Triphenylaurophosphin unfähig zu sein, NH_3 zu absorbieren.

Experimenteller Teil. *Aurophosphorchlorid,* $[AuPCl_3]Cl$. Darst. Man geht besser als von käuflichem $AuCl_3$ von einer Lsg. von Au in Königswasser aus, die man einengt. Man reduziert in einer Porzellanschale im Ölbade, entwässert das gelbe, geschmolzene $AuCl_3$ bei 170—180° und erhöht die Temp. erst dann auf 220°, wenn eine Menge rotbrauner, wasserfreier Kryställchen entstanden ist. AuCl ist bei 200° nicht ganz beständig, mit NH_3 wird es zum Teil reduziert, zum Teil in ein weißes Pulver verwandelt; mit trockenem CO liefert es bei 100° ein Sublimat geringer Mengen farbloser Krystalle; dasselbe Resultat wird bei Einw. von CO auf AuCl in CCl_4 und bei Einw. von Pyridin in CCl_4 erhalten. Die von LINDET (Ann. Chim. et Phys. [6] 11. 177) bereits beschriebene Verb. $AuCl \cdot PCl_3$ entsteht bereits beim Lösen von z. B. 10 g AuCl in 700 g (von PCl_5 freiem) PCl_3. Das ebenfalls von LINDET erhaltene *Auromethylphosphinchlorid,* $[AuP(OCH_3)_3]Cl$, entsteht quantitativ aus der äth. Lsg. von $AuCl \cdot PCl_3$ durch tropfenweisen Zusatz von CH_3OH. Farblose Krystalle, F. 100—101°, bei höherer Temp. sich zers., in w. W. unzers. l., bei längerem Erhitzen mit W. sich zu Gold zers., l. in CH_3OH, A., Ä., Bzl., Chlf., Essigsäure und CCl_4, sll. in NH_3 und Pyridin. Kryoskopische Beststt. in Bzl. ergaben das Mol.-Gew. 425 und 384, Theorie 356,65. Die w. gesättigte, wss. Lsg. entfärbt die gelbe Lsg. von HBr, fällt Alkalibromid, Jodalkali, letzteres unter Reduktion zu Au, KCN, $Fe(CN)_6K_4$ und $Fe(CN)_6K_3$ etc. und bildet das Pt-Salz $[AuP(OCH_3)_3]_2PtCl_6$, gelbliche Nadeln. — *Aurotriäthylphosphinchlorid,* $[AuP(C_2H_5)_3]Cl$. B. aus $AuCl_3$ in alkoh. Lsg. durch Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temp. Lange, farblose Nadeln, bezw. dünne Prismen, F. 80°, bei höherer Temp. sich zers., sonst ziemlich beständig, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Essigsäure, mehr l. in CCl_4, sll. in NH_3 und Pyridin, unl. in k., löslicher in w. W., l. in konz. HCl, ja selbst in w. KOH, Königswasser zers. nur langsam, ebenfalls zers. konz. w. HNO_3. — *Aurotriphenylphosphinchlorid,* $[AuP(C_6H_5)_3]Cl$. B. aus 3 g braunem $AuCl_3$ in 10 g A. durch 5 g Triphenylphosphin, F. 78°, in 10 g A. (Ausbeute 5 g). Sehr beständige gelbe Prismen, bei 180° sich schwärzend und gegen 230° sich zers., unl. in W., etwas l. in A., l. in CCl_4, sll. in wasserfreiem Bzl. und Chlf., unl. in NH_3, sll. in k. Pyridin. Kryoskopische Mol.-Gew.-Beststt. in Bzl. ergaben die Werte 524 und 532, ber. 494,6. Konz. w. HNO_3 zers. das Salz. Pt-Salz $[AuP(C_6H_5)_3]_2PtCl_6$, gelbe, lange Prismen.

Sulfat $[AuP(C_6H_5)_3]_2SO_4$, aus der Lsg. des Salzes in konz. k. H_2SO_4 durch allmählichen Zusatz von W. Farblose Nadeln. — *Auroaminmethylphosphitchlorid*, $AuP(OCH_3)_3(NH_3)_2Cl$. B. aus einer Lsg. von Auromethylphosphitchlorid in NH_3, bezw. beim Übergießen der Krystalle des Phosphits mit wenig NH_3 oder auf ähnliche Weise. Weiße Krystalle, F. 75—76°, sll. in NH_3, wl. in W.; in wss. Lsg. stark hydrolytisch gespalten. Konz. HCl zers. das Salz, konz. H_2SO_4 löst unter Cl-Entw. — *Auroamintriäthylphosphinchlorid*, $[AuP(C_2H_5)_3(NH_3)_2]Cl$. B. wie das entsprechende Methylsalz. Farblose Prismen (u. Mk.), bei 90° anfangend sich zu zers. und über 150° sich schwärzend, wl. in W., bei 125° ein weißes Sublimat liefernd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17.** I. 847—57. 21/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

P. Breteau, *Über Tetrachlorkohlenstoff. Seine industrielle Darstellung und seine Anwendungen.* Der Vf. beschreibt zuerst die älteren Methoden der Darst. dieses Körpers nach $CS_2 + 6Cl = CCl_4 + S_2Cl_2$ und nach $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$ und dann einige neue in Frankreich geschützte Verff. — URBAIN (1901) kombiniert obige beide Rkk. Er chloriert CS_2 direkt in Ggw. von pulverigem $AlCl_3$, erhitzt das Gemisch nach der Rk. mit Eisenpulver in einem zweiten Kessel, wodurch die Chlorschwefelverbb. in CCl_4 und S_2Cl_2 übergeführt werden. Das vom S befreite S_2Cl_2 wirkt dann in einem anderen App. auf CS_2 in Ggw. von Eisenfeile. Der krystallisierte S dient wieder zur Darst. von CS_2. — Nach CÔTE und PIERRON (1902) wird die direkte Chlorierung in Ggw. von *Manganochlorid* ausgeführt, das sehr aktiv wirkt und in den reagierenden Fll. unl. ist. In einem ersten Turm (mit Koks und $MnCl_2$) entsteht $CCl_4 + S_2Cl_2$, welch letzteres in einem darunter befindlichen zweiten Turm mit Koks und FeS durch CS_2 bei 60—65° in CCl_4 umgewandelt wird. Der krystallisierte S wird zum Schluß des Kreisprozesses elektrochemisch in CS_2 übergeführt. — Nach COMBES (1901) wird ein Chlorstrom über ein auf Rotglut erhitztes Gemisch von Holzkohle und S geleitet; es entsteht zuerst CS_2, dann CCl_4 und S_2Cl_2. Letzteres zers. sich in Cl und S, und der Kreisprozeß ist geschlossen. Doch ist nach diesem Verf. die Ausbeute an CCl_4 gering, und das Prod. mit Chloräthanverbb. und komplizierteren Chlorschwefelverbb. verunreinigt. — Der Vf. weist auf die Vorteile hin, welche die Verwendung des Überschusses von elektrolytisch hergestelltem Cl zur Fabrikation von CCl_4 bietet, und schildert noch Eigenschaften und Verwendung von CCl_4. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28.** 110 bis 114. 1/8.) BLOCH.

G. Carrara und **A. Bringhenti**, *Über die Entladungspotentiale der in den Lösungen von Alkalialkoholaten enthaltenen Ionen.* Die früheren Arbeiten von CARRARA über die Dissoziation in nichtwss. Lsgg. werden kurz rekapituliert. Die Vff. messen die *Zersetzungsspannungen* des *Na-Methylats*, *Äthylats* und *Propylats;* die Messungen werden auf eine Dezinormalelektrode bezogen; die Versuchsanordnung ist die übliche. Die Resultate werden tabelliert und graphisch dargestellt. Die Kurven der anodischen Spannung zeigen in Methyl- und Äthylalkohol einen charakteristischen Knick, der der Entladung eines in konz. Lsgg. existierenden Ions entspricht (0,32—0,34 Volt); ein zweiter, viel weniger ausgesprochener Punkt liegt bei 0,60—0,65 Volt. Bei den Lsgg. des Na in Propylalkohol zeichnet sich überhaupt kein deutlicher Zersetzungspunkt ab, vielleicht weil in diesem Lösungsmittel die Ionenkonzentrationen zu gering sind. Für Lsgg. von NaOH in Methylalkohol, sowie für Lsgg. von Na-Methylat in Methylalkoholwassergemischen liegen die Zersetzungspunkte bei 0,41 und 0,48 Volt. Bei 0,32—0,34 Volt kommen also

die OH'-Ionen nicht in Frage, ebensowenig das O-Ion; es bleibt also nur das $CH_3 \cdot O'$- und $C_2H_5 \cdot O'$-Ion. Daß deren Zersetzungsspannungen so nah beieinander liegen, ist nicht verwunderlich. Über den zweiten undeutlichen Zersetzungspunkt, der zu Ionen von sehr geringer Konzentration gehört, läßt sich noch nichts sicheres aussagen. Die kathodischen Zersetzungskurven für Methyl- u. Äthylalkoholat zeigen bei 1,22 Volt einen ganz deutlichen Knick, der Abscheidung des $Na^{\cdot}$ entsprechend. Im Propylalkohol liegt dieser Punkt bei +1,34 Volt. Mit einer Sauerstoffelektrode in konz. Na-Methylatlsg. in Methylalkohol erhalten die Vff. ein absolutes Potential von —0,527 Volt, mit einer Wasserstoffelektrode ein absol. Potential von —0,016 Volt. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 698—708. 30/6. [25/2.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Chas. H. Herty und **R. O. E. Davis**, *Der Charakter der bei der Addition von Ammoniak an Äthylphosphoplatinchlorid entstehenden Verbindung.* Durch Einw. von PCl_5 auf Platinschwamm hat zuerst BAUDRIMONT (Ann. Chim. et Phys. [4] **2**. 47) *Phosphoplatinchlorid*, $PtCl_2 \cdot PCl_3$, u. später SCHÜTZENBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **17**. 482) durch Einw. von PCl_3 auf das BAUDRIMONTsche Salz die Verb. $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ erhalten. ROSENHEIM (Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 34; C. **1905**. I. 503) hat gezeigt, daß beständige *Äthoxyderivate* dieser Verbb. erhalten werden können, u. hat durch Mol.-Gew.-Beststt. festgestellt, daß die 1 : 2-Verb. normal, die 1 : 1-Verb. dagegen dimolekular ist, so daß ihre Formeln $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ u. $[PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$ sind. Diese Tatsachen stehen im Einklang mit der von WERNER für die Ammoniakverbb. des Platinchlorids aufgestellten Koordinationstheorie. Dieser Theorie entsprechen auch die Ergebnisse, die ROSENHEIM bei Einw. von Anilin auf die 1 : 1-Verb. erhalten hat. Dagegen wird bei Einw. von gasförmigem NH_3 nicht, wie zu erwarten wäre, 1 Mol., sondern es werden 2 Mol. NH_3 addiert. Eine solche Verb. müßte nach der WERNERschen Theorie die Formel I. besitzen und müßte diionisch sein.

$$\text{I.}\ \left[\begin{matrix} Cl \\ Pt(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right] Cl \qquad \text{II.}\ \left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]Cl_2 \qquad \text{III.}\ \left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2 \\ P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]_2 Cl_4$$

ROSENHEIM fand jedoch, daß beide Cl-Atome durch $AgNO_3$ gefällt werden, u. folgerte aus diesem Umstande, sowie aus dem Werte der molekularen Leitfähigkeit bei 25°, daß die Verb. die Formel II. besitzen müsse. Da aber eine solche Formel mit der Koordinationszahl des Platinoplatins nicht im Einklang stehen würde, erteilt ROSENHEIM dem Doppelsalze die Formel III. Da diese Erklärung nur gezwungen mit der WERNERschen Theorie vereinbar ist, haben Vff. versucht, dieses Salz darzustellen. Nach den Angaben SCHÜTZENBERGERs und ROSENHEIMs wurde die Verb. $[PtCl_2 \cdot PCl_3]_2$ gewonnen, diese in $[PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$ übergeführt, und auf letztere unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen gasförmiges NH_3 einwirken gelassen. In allen Fällen wurde ein Prod. erhalten, dessen Gehalt an ionisierbarem Cl, an Gesamt-Cl, an Pt und NH_3, sowie dessen molekulare Leitfähigkeit bei 25° der von der WERNERschen Theorie verlangten Formel I. entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1084—89. Juli. [11/3.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

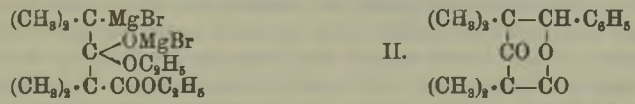
Louis Kahlenberg und **Robert Koenig**, *Latente Verdampfungswärme und spezifische Wärme von Methylsilicat.* *Methylsilicat* wurde nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4CH_3OH = (CH_3O)_4Si + 4HCl$$

dargestellt; die Verdampfungswärme nach der Methode von KAHLENBERG (Journ. of Physical Chem. **5**. 215; C. **1901**. II. 83) und die spez. Wärme nach BERTHELOT

bestimmt. Für die erstere ergab sich 46,5 cal., für die letztere 0,5011 zwischen 23 und 115°. Für Siliciumtetrachlorid wurden die entsprechenden Werte 36,1 cal. und 0,1904 zwischen 20 u. 40° gefunden. (Journ. of Physical Chem. **12**. 290—92. April. [Jan.] Lab. of Phys. Chem. University of Wisconsin, Madison.) SACKUR.

J. **Zeltner**, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern.* Vf. hat früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 119; C. **1902**. I. 1293) durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von p-Tolylaldehyd und α-Bromisobuttersäureäthylester den p-Tolyloxypivalinsäureester erhalten. Er versuchte nun, das Zink durch Magnesium zu ersetzen. Hierbei verläuft die Rk. jedoch anormal und liefert keinen Oxysäureester, sondern eine *Verb.* $C_{16}H_{22}O_3$. Nadeln aus Ä. F. 138—139°. Wird von H_2SO_4 bei 195° nicht wesentlich verändert, ebensowenig von Essigsäureanhydrid bei 145°. Nimmt man an Stelle des p-Tolylaldehyds Benzaldehyd, so entsteht eine *Verb.* $C_{15}H_{18}O_3$. Krystalle aus Ä. F. 134—135°. Kp. 325°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. Sehr beständig. Mit 10%ig. Kalilauge entsteht daraus Benzaldehyd und Diisopropylketon. Bei der Darst. der Verb. $C_{15}H_{18}O_3$ entsteht aus Magnesium und *α-Bromisobuttersäureester* zunächst eine *Verb.* $C_{12}H_{22}O_4Br_2Mg_2$. Unbeständige, krystallinische M. Diese liefert mit W. eine *Verb.* $C_{10}H_{18}O_3$. Öl. $Kp._{745,5}$ 201,5—203° (korr.). Dieselbe erwies sich als *Tetramethylacetessigester*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, u. gibt bei der Ketonspaltung in normaler Weise *Diisopropylketon*. Danach hat die Magnesiumverb. die Konstitution I., u. die *Verb.* $C_{15}H_{18}O_3$ ist *α-Dimethyl-γ-dimethyl-δ-phenyl δ-oxypropionylessigsäurelacton* (II.) und die *Verb.* $C_{16}H_{10}O_3$ die entsprechende Tolylverb.



Aus Magnesium u. Bromessigester konnten nur harzige Prodd. erhalten werden. *Brompropionsäureester* liefert mit Magnesium neben Propionsäureester *Propionylpropionsäureester*, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Fl. $Kp._{766}$ 196,5—197,5° (korr.). — *α-Brombuttersäureester* liefert analog *Butyrylbutterzäureester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Fl. $Kp._{755}$ 222,8—223,4° (korr.). — *α-Bromisovaleriansäureester* liefert *Valerylvaleriansäureester*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot COOC_2H_5$. Farblose Fl. $Kp._{769,5}$ 237,2—237,4° (korr.). Zum Schluß macht Vf. noch einige Bemerkungen zu der von ihm (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 393; C. **1908**. I. 2017) aufgestellten Stabilitätsregel. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 97—123. 1/8. [25/2.] Kiew.) POSNER.

Carl Neuberg, *Depolymerisation der Zuckerarten.* Nach einer früheren Wahrnehmung des Vfs. entstehen bei der Kondensation der Glycerose mit verd. Alkali neben Hexosen ein oder mehrere Vertreter der Fünfkohlenstoffzucker in kleinen Mengen, was auf eine voraufgehende Depolymerisation hinweist. Bei Wiederholung der Verss. mit *Glykolaldehyd* kam Vf. zum Ziele bei der Verwendung der kolloidalen Bariumcarbonatverb. in methylalkoh. Lsg. 32,7 g Glykolaldehyd, mit 1000 ccm methylalkoh. Bariumcarbonatlsg. (12 g BaO entsprechend) bei Zimmertemperatur stehen gelassen und öfters geschüttelt, gibt eine fast klare Lsg., die sich nach einigen Tagen gelb färbt. Nach 23 Tagen trat die TOLLENSsche Pentosenrk. schwach, nach 3 Monaten recht deutlich auf; nach längerem Stehen nahm ihre Intensität wieder ab. Nach Abdestillieren des Methylalkohols im Vakuum bei ca. 30° u. Lösen des zurückbleibenden Sirups in verd. HCl wurde die Fl. mit HCl (D. 1,06) destilliert, solange noch Furfurol im Destillate nachweisbar war. Aus dem Destillat

konnten 1,24 g p-Nitrophenylhydrazon des Furfurols isoliert werden. — Die Unters. zeigt, daß eine Depolymerisation in der Reihe der Monosaccharide möglich ist. (Biochem. Ztschr. **12**. 337—41. 8/8. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

James Colquhoun Irvine und **Robert Gilmour**, *Die Konstitution von Glucosederivaten.* Teil I. *Glucoseanilid, -oxim und -hydrazon.* Bei der erschöpfenden Methylierung von Glucoseanilid und -oxim mittels Methyljodid und Silberoxyd erhält man Tetramethylglucoseanilid und Tetramethylglucoseoximmethyläther (vgl. IRVINE, MOODY, Journ. Chem. Soc. London **93**. 95; C. **1908**. I. 1043), so daß im Anilid und Oxim die γ-oxydische Bindung anzunehmen ist; in Übereinstimmung hiermit existiert auch das Glucoseanilid in zwei Formen, die durch Löslichkeit, Drehungsvermögen und Bildungsgeschwindigkeit unterschieden sind. Die Unters. des Hydrazons ergab kein Resultat. — *Tetramethylglucoseanilid*, $C_{16}H_{25}O_6N$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 132—134°, $[\alpha]_D^{20} = +236,4°$ (c = 3,024 in Aceton). — *Tetramethylglucoseoximmethyläther*, $C_6H_8ON(OCH_3)_5$, Fl., Kp.$_{33}$ 160—165°. — *Glucoseanilid* zeigt Mutarotation, bei welcher die ursprüngliche Rechtsdrehung innerhalb 24 Stdn. den Wert $[\alpha]_D^{20} = -52,3°$ (c = 3 in Methylalkohol) erreicht. Verfolgt man die B. des Anilids aus Glucose und Anilin in A. bei 6° polarimetrisch, so tritt zuerst eine Steigerung der Rechtsdrehung ein, die dann langsam wieder abnimmt und schließlich in Linksdrehung übergeht; es entsteht also zuerst β-Glucoseanilid, das sich in α-Glucoseanilid umwandelt. Da sehr kleine Mengen HCl die Mutarotation sehr beschleunigen, so konnte die relative Geschwindigkeit der Hydrolyse nicht bestimmt werden, was auch nicht durch Einw. von Emulsin oder Maltase gelang. Der Enddrehung entspricht im wesentlichen eine reine Form, da kein Material mit einer größeren Linksdrehung und nach rechts erfolgender Mutarotation erhalten werden konnte; auch verläuft die Änderung der Drehung bei der Hydrolyse des Endprod. mittels verd. HCl ohne Schwankungen. Bei erhöhter Temp. nimmt die Linksdrehung ab. Kocht man das Gemisch der α- und β-Form mit viel Essigester oder Ä. aus, so läßt sich eine partielle Trennung erzielen, da die α-Form leichter l. ist. Die Mutarotation des Anilids in W. verläuft sehr schnell, doch wird wegen der beginnenden Hydrolyse kein Endwert erhalten. Während *Tetramethylglucoseanilid* in Aceton keine Mutarotation (l. c.) zeigt, tritt diese nach Zusatz einer Spur HCl mit großer Geschwindigkeit ein; in Methylalkohol ist eine langsame, aber große Drehungsabnahme zu beobachten. Die erreichte Enddrehung, $[\alpha]_D^{20} = +47°$, scheint ein Gleichgewicht von α- und β-Form zu bedeuten, da bei der Hydrolyse mit 10%ig. HCl $[\alpha]_D$ zuerst noch um ca. 20° sinkt, um dann auf den Wert für Tetramethylglucose zu steigen; beim Erhitzen wandelt sich die β-Form in die α-Form um. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1429—41. Juli. Univ. of St. Andrew. Chem. Res. Lab.) FRANZ.

W. P. Bradley und **C. F. Hale**, *Reines Kohlendioxyd.* PICTET (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 43. 64) hat gezeigt, daß eine kleine Menge einer in einer Fl. gelösten Substanz die kritische Temp. in ebenso starkem Maße beeinflußt, wie den Kp. Das von ANDREWS (Phil. Trans. **186**. 209) bei Unters. des kritischen Zustandes benutzte *Kohlendioxyd* enthielt auf 500—1000 Volumenteile 1 Tl. Verunreinigungen, während der Gehalt des reinsten bisher dargestellten CO_2 an Verunreinigungen 1 : 10000 (KUENEN, Philos. Magazine **40**. 173) beträgt. Eine hartnäckige Fehlerquelle bei Beststt. der kritischen Temperatur von CO_2 sind Spuren atmosphärischer Gase, die sich in dem verflüssigten CO_2 lösen. Vff. haben für Unterss. des kritischen Zustandes CO_2 dargestellt, dessen Gehalt an von KOH nicht absorbierbaren Verunreinigungen zwischen 1 : 30000 u. 1 : 40000 Volumtln. schwankt. Aus natürlichen Carbonaten läßt sich CO_2 von solcher Reinheit nicht darstellen,

weil es auf keine Weise möglich ist, die eingeschlossenen atmosphärischen Gase vollkommen zu entfernen. Vff. verwandten Natriumdicarbonat und chemisch reine H_2SO_4. Betreffs der Einzelheiten der Darstellungsmethode und der angewandten Apparatur muß auf das Original und dessen Abbildung verwiesen werden. Erwähnt sei nur, daß eine merkbare Durchlässigkeit von Kautschukschläuchen für atmosphärische Luft gegen Druck beobachtet wurde, und daß deshalb Kautschukverbindungen, soweit sie nicht vermieden werden konnten, mit Hg-Sicherungen versehen wurden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1090—96. Juli. [24/3.] Middletown, Conn. WESLEYAN Univ.) ALEXANDER.

D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.* v. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1201; C. **1902**. I. 997) haben Verbb. von O-Basen, wie Äthern, Alkoholen, Estern mit SS., wie Ferrocyanwasserstoffsäure, beschrieben. Wenn Ferrocyanwasserstoffsäure in der einfachsten Form an die O-Base gebunden wäre, so müßten sich 4 Mol. der Base mit einem Mol. der S. vereinigen. Da dies bei einigen der von v. BAEYER u. VILLIGER beschriebenen Salze nicht der Fall ist und diese Salze wasserhaltig sein könnten, hat Vf. einige Verss. zur Darst. von *Verbb. der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton u. Äther* ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die erhaltenen Verbb. nicht Verbb. des vierwertigen O sind, daß vielmehr bei den Alkoholverbb. Alkohol nur als Krystallalkohol zugegen ist, während mit Aceton und Äther feste Lsgg. gebildet werden.

Verss. mit Äther und Aceton. Reine *Ferrocyanwasserstoffsäure* (dargestellt aus konz. Kaliumferrocyanidlsg. durch wiederholtes Fällen mit HCl und Äther) ist in Ä. unl., nimmt aber beim Kontakt mit Ä. unter Wärmeentw. an Volumen zu. Das entstehende Prod. soll nach BROWNING 2 Mol. Ä. auf 1 Mol der S. enthalten, während v. BAEYER u. VILLIGER 2,7 Mol. fanden. Das vom Vf. durch Überleiten von Ätherdämpfen bei 35° erhaltene Prod. enthielt 2,3 Mol. Ä. Verss., die Verb. bei niedriger Temp. darzustellen und zu trocknen, verliefen negativ. Durch Absaugen wird Ä. entfernt und die Menge der gefundenen S. hängt von der Zeit u. der Methode des Trocknens ab. Daß eine feste Lsg. und keine Verb. vorliegt, wurde durch Messungen des Dampfdruckes bei Temperaturen zwischen 8,5 u. 32,6° nachgewiesen. Der zu den Messungen benutzte App. war so konstruiert, daß Anteile des Ä. abdest. werden konnten, ohne daß der App. geöffnet zu werden brauchte.

Beim Vermischen von Aceton mit Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht zuerst eine stückige M., die nach dem Zerreiben im Mörser unter Volumenvergrößerung und geringer Wärmeentw. noch mehr Aceton aufnimmt. Der Säuregehalt des so dargestellten Prod. und auch der Säuregehalt des Prod., das beim Überleiten von Acetondämpfen über die S. entsteht, schwankt, wie beim Ätherprod., mit der Zeit des Trocknens. Die bei Tempp. zwischen 17 und 45,5° ausgeführten Dampfdruckmessungen führten zu entsprechenden Resultaten, wie beim Ätherprod.

Verbindungen mit Methyl- u. Äthylalkohol. Ferrocyanwasserstoffsäure löst sich leicht in Äthylalkohol. Beim Abkühlen der Lsg. scheiden sich Krystalle aus, die scharf bei —45° schm. Sie enthielten nach dem Trocknen durch Saugen bei —80° 35,7% Säure. $H_4Fe(CN)_6 \cdot 10 C_2H_6O$ enthält 32%, $H_4Fe(CN)_6 \cdot 8 C_2H_6O$ 37% Säure. Ähnliche, bei —33° schm. Krystalle entstehen aus Methylalkohol. Diese beiden, bei niedriger Temp. dargestellten Alkoholate sind bedeutend komplexer, als die von v. BAEYER und VILLIGER beschriebenen. Sie enthalten auf 1 Mol. S. ca. 10 Mol. Alkohol. In keiner ihrer Eigenschaften unterscheiden sie sich von Salzen, die Krystallwasser oder Krystallalkohol enthalten. Daß die Komplexität mit fallender Temp. wächst, entspricht dem Verhalten vieler hydratisierter Salze.

Am Schluß der Abhandlung beschreibt Vf. noch einige von im dargestellte

Verbb. von Sauerstoffbasen mit Halogenhydriden. Essigsäure löst sich in verflüssigtem HBr oder HJ unter beträchtlicher Wärmeentw. und B. viscöser Fll., aus denen sich beim Stehen krystallinische, schwer zu reinigende Substanzen abscheiden. Die HBr-Verb. schm. bei 5°, die HJ-Verb. bei —50°. Es scheinen sich 2 Mol. HX mit 2 oder 3 Mol. Essigsäure zu vereinigen. — *Methyläthyläther* löst sich gleichfalls unter starker Wärmeentw. in HBr oder HJ. Die beim Stehen sich ausscheidenden weißen Krystalle enthalten, wie bei den entsprechenden Verbb. des Dimethyl- u. Diäthyläthers, 1 Mol. Äther auf 1 Mol. HX. Die Verbb. der verschiedenen Äther mit HBr u. HJ haben folgende FF.: $(CH_3)_2O \cdot HJ$ —15°, $(CH_3)_2O \cdot HBr$ —22°, $(C_2H_5)_2O \cdot HJ$ —18°, $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$ —40°, $(CH_3)(C_2H_5)O \cdot HJ$ —22°, $(CH_3)(C_2H_5)O \cdot HBr$ —30°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1097—1104. Juli. [Febr.] Montreal. Mc Gill Univ.) Alex.

Leonard Angelo Levy, *Die Fluorescenz der Platincyanide.* Wie das Ba-Salz (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 378; C. **1908**. I. 1382) existiert auch das Calciumplatincyanid in zwei chemisch u. krystallographisch identischen Formen; Anzeichen für diese Eigenschaft sind auch beim Cersalz vorhanden. Die Fluorescenz eines Platincyanids unter dem Einfluß von Radium zeigt sich gewöhnlich in einer bestimmten Hydratstufe; die wasserfreien Salze fluorescieren kaum oder garnicht. Die Magnesium-, Erbium-, Yttrium-, Thallium- und Uranylsalze fluorescieren nicht. Die Maxima der Fluorescenzspektren der Alkalisalze verschieben sich mit steigendem At.-Gew. des Metalles zum violetten Ende des Spektrums. Das Auftreten elektrischer Ladungen auf Krystallen, die unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht fluorescierten, konnte nicht beobachtet werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 178. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1446—63. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) Franz.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Magnetische und elektrische Doppelbrechung des Nitrobenzols; Variation mit der Wellenlänge.* Die Existenz magnetischer Doppelbrechung in reinen, aromatischen, flüssigen Verbb. ist bereits früher bewiesen worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 229. 870; C. **1907**. II. 1381). Es werden nunmehr Verss. an *Nitrobenzol* ausgeführt, die sich mit dem Einfluß der Wellenlänge auf diese Erscheinungen befassen. Der Winkel, der die magnetische Doppelbrechung darstellt, wächst regelmäßig mit abnehmender Wellenlänge, und zwar etwas rascher als ihr reziproker Wert. Das Kerrsche Phänomen ist in Nitrobenzol außerordentlich groß, und zwar bei 22° für gelbes Licht 97mal so groß wie für Schwefelkohlenstoff. Die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung ist etwa ebenso groß wie die der magnetischen. Auch der Einfluß der Temperatur ist auf beide Erscheinungen der gleiche. Offenbar sind diese daher beide durch die gleiche Anordnung der Molekeln bedingt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 193—95. [20/7.*].) Sackur.

A. Mannino und **L. di Donato**, *Über die Darstellung halogenierter Anilide.* Im Anschluß an die Unterss. von A. Schloss (Inaug.-Dissert., Lausanne, **1901**) u. von Verda (Gaz. chim. ital. **32**. II. 20; C. **1902**. II. 893) haben Vff. auf die verschiedenen Acetanilide ein Gemisch von HNO_3 (D. 1,398) + HCl (D. 1,19), bezw. HNO_3 (D. 1,398) + HBr (D. 1,48) einwirken lassen und dabei mit fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden halogenierten Acetanilide erhalten. — I. Acetanilid. Vff. bestätigen die Ergebnisse der Verss. von Schloss. Beim Erhitzen von Acetanilid (10 g) mit 9 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 auf dem Wasserbade wurde das *2,4-Dichloracetanilid* von Witt (Liebigs Ann. **182**. 95), F. 143°, erhalten. Bei längerem Erhitzen, d. h. bis zu dem Zeitpunkte, daß auf Zusatz von W. zur Lsg. ein weißer Nd. entsteht, bildet sich das *2,4,6-Trichloracetanilid* von Beilstein und Kurbatow (Liebigs Ann. **196**. 232). Bei kurzem Erhitzen von 5 g Acetanilid mit

35 ccm HBr + 8 ccm HNO_3 wurde das *2,4-Dibromacetanilid* von REMMERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 348) gewonnen. — II. o-Chloracetanilid. a) 3 g des Anilids, F. 87—88°, liefert mit 30 ccm HCl + 15 ccm HNO_3, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, das *2,4,6-Trichloracetanilid* (siehe oben). b) Bei Ersatz der HCl durch HBr entsteht unter gleichen Versuchsbedingungen *2-Chlor-4-bromacetanilid*, $C_8H_7ClBrON$, F. 151—152°, bereits von CHATTAWAY u. ORTON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2398; C. **1900**. II. 851) beschrieben. — III. m-Chloracetanilid gab mit a) 30 ccm HCl + 9 ccm HNO_3 (auf 3 g Anilid) *3,5-Dichloracetanilid*, $C_8H_7Cl_2ON$, oder mit größerer Wahrscheinlichkeit ein *Isomeres* von diesem, weiße Nädelchen, F. 187—188°, und b) mit 10 Tln. HBr + 3 Tln. HNO_3 (auf 1 Tl. Anilid) ein *Chlorbromacetanilid* (Br wohl in Stellung 2 [?]) $C_8H_7ClBrON$, Nädelchen (aus 60%ig. Essigsäure), F. 105—107°. — IV. p-Chloracetanilid. a) 6 g Anilid geben mit 60 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das *2,4,6-Trichloracetanilid*, F. 203°. b) 3 g Anilid liefern mit 30 ccm HBr + 9 ccm HNO_3 anscheinend das *4-Chlor-2-bromacetanilid* von CHATTAWAY u. ORTON (l. c.). — V. m-Bromacetanilid. a) Aus 6 g Anilid und 60 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 wurde erhalten anscheinend das *3-Brom-4,6-dichloracetanilid*, $C_8H_6Cl_2BrON$, Nadeln (aus A.), F. 194—195°; b) aus 5 g Anilid und 35 ccm HBr + 10 ccm HNO_3 entsteht das *2,4,5-Tribromacetanilid* von JACKSON u. GALLIWAN (Amer. Chem. Journ. **18**. 247), $C_8H_7Br_3ON$, weiße Nädelchen, F. 188 bis 189°. — VI. m-Nitroacetanilid (5 g) ergab mit 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 abweichend anscheinend ein *Chlordinitroacetanilid*, ziegelrotes Pulver, F. gegen 200°. — VII. p-Nitroacetanilid. a) 5 g Anilid geben mit 30 ccm HNO_3 + 15 ccm HCl das *2-Chlor-4-nitroacetanilid*, $C_8H_7ClN_2O_3$, F. 139—140°; b) 4 g Anilid lieferten mit 40 ccm HBr + 12 ccm HNO_3 ein gelbliches *Krystallpulver* (aus A.), F. etwa 115°. — VIII. Acetyl-o-toluidin. c) 5 g der Base gaben mit 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das bereits von VERDA (l. c.) erhaltene *Dichloracetyl-o-toluidin*, weiße Krystalle (aus W. + A.), F. 155—156°; b) 5 g der Base lieferten mit 30 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 das *5-Bromacetyl-2-toluidin*, $C_9H_{10}ONBr$, F. 155—156°, von VERDA und WROBLEWSKI (LIEBIGS Ann. **163**. 162) bereits beschrieben. — IX. Acetyl-p-toluidin. a) Aus 5 g Base, 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 entsteht ein *Trichloracetyl-p-toluidin*, $C_9H_8Cl_3ON$, Krystalle, F. 178—180°, der Formel $C_6H(NHCOCH_3)^1(Cl)_3^{2,3,6}(CH_3)^4$ oder $C_6H(NHCOCH_3)^1(Cl)_3^{2,3,5}(CH_3)^4$; aus 5 g Base, 50 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 wurde das *Dibromacetyl-p-toluidin*, $C_9H_8Br_2ON$, Krystalle (aus A. oder Essigsäure), F. etwa 170°, erhalten. — X. Acetyl-m-xylidin (5 g) lieferte a) mit 50 ccm HCl + 25 ccm HNO_3 das *3,5,6-Trichloracetyl-m-xylidin*, $C_{10}H_{10}Cl_3ON$, weiße Nädelchen (aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W.), F. 190—192° und b) mit 50 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 das *3,5,6-Tribromacetyl-m-xylidin*, $C_{10}H_{10}ONBr_3$, Krystalle (aus A.), F. 246—248°. — XI. Acetyl-α-naphthylamin (10 g) ergab mit 100 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das schon von VERDA (l. c.) beschriebene *Prod.* $C_{12}H_9ClN_2O_3$, F. 219°, das mit 15%ig. HCl sich zur *Verb.* $C_{10}H_7ClO_2N_2$, gelbe Nädelchen (aus A.), F. etwa 230°, verseifen läßt. Mit HBr + HNO_3 entstand das ebenfalls von VERDA erhaltene, bereits von MELDOLA (Journ. Chem. Soc. London **47**. 514) beschriebene *3,8-Dibromacetyl-α-naphthylamin*, F. 221°. — XII. Acetyl-β-naphthylamin (9 g) ergab mit 20 ccm HBr + 6 ccm HNO_3 ein *Tribromacetyl-β-naphthylamin*, $C_{12}H_8ONBr_3$, weiße Nädelchen, aus A. oder Essigsäure), F. 250° unter Zers., das mit konz. HCl eine *Verb.*, Krystalle (aus A.), F. 125°, liefert u. danach verschieden von dem 1,3,6-Tribromacetyl-β-naphthylamin, F. 250°, von CLAUS u. PHILIPSON (Journ. f. prakt. Chem. [2] **43**. 56) sein muß. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 20—31. 23/7. [25/3.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bernhard Flürscheim und Theodor Simon, *Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Azoxykörpern in saurer Lösung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings

Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1403.) Nachdem FLÜRSCHEIM schon früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 497; C. **1905**. II. 545) gezeigt hatte, daß verschiedene Nitrokörper auch bei der Reduktion in saurer Lsg. Azoxyderivate entstehen lassen, werden in der neuen Arbeit außer den schon untersuchten m-Nitroverbb. noch o-Nitrokörper in den Kreis der Unters. gezogen, bei welcher die verschiedenen Reduktionsprodd. nach einem neuen Verf. quantitativ voneinander getrennt werden. Aus den erhaltenen Resultaten läßt sich nun herleiten, daß die nach dem HABERschen Schema erfolgende Kondensation u. Reduktion der Reduktionszwischenprodukte (Nitroso- u. Hydroxylaminderivate) in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen, so daß a priori in keinem Falle die Reduktion zum Amin oder die Kondensation zum Azoxykörper ausgeschlossen sind. Doch lassen sich die Geschwindigkeiten der beiden nebeneinander verlaufenden Rkk. innerhalb so weiter Grenzen variieren, daß schließlich nur eine Rk. einzutreten scheint. Und da nun dreiwertiger N im Hydroxylamin Kondensation bewirkt, fünfwertiger N aber diese verhindert, so werden alle Bedingungen, die die Salzbildung des Hydroxylamins fördern, die Reduktion zum Amin fördern, die entgegengesetzten die Kondensation fördern. Ist also die Restaffinität des N Ursache der Kondensation, so wird man die intermediäre B. einer Additionsverb. annehmen müssen:

$$C_6H_5\cdot NO + HO\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N} \ldots NH(OH)C_6H_5 = H_2O + C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\wedge}}{N}\text{—}N\cdot C_6H_5;$$

auf der anderen Seite vermag der fünfwertige N nicht mehr die Restaffinität des O zu sättigen, so daß dieser sich mit Wasserstoff verbindet, was die Reduktion zum Amin herbeiführt:

$$C_6H_5NH_2Cl\cdot OH + H_2 = C_6H_5NH_2Cl\cdot \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O} \ldots H_2 = C_6H_5NH_3Cl + H_2O.$$

Hiernach muß die Kondensation durch eine Erhöhung des Quotienten Hydroxylaminbase/Hydroxylaminsalz begünstigt werden. Diese läßt sich erreichen, wenn man die Stärke der Base durch Einführung negativer Substituenten herabsetzt, mit schwächeren Säuren geringerer Konzentrationen arbeitet und ein dissoziierendes Lösungsmittel wie W. anwendet; zu beachten sind aber auch die relativen Konzentrationen der Nitroverb. und des Reduktionsmittels, sowie die Stärke des Reduktionsmittels, da ein starkes und konz. Reduktionsmittel die Reduktion fördert. Schließlich ist die Konstitution des Nitrokörpers von Bedeutung, da ein o-Substituent eine sterische Hinderung ausübt; es können aber auch intramolekulare Umlagerungen eintreten, wodurch ein ganz anderes Resultat herbeigeführt wird. Erstreckt sich die sterische Hinderung auf Reduktion und Kondensation, so ist der Einfluß des o-Substituenten auf den Reaktionsverlauf von dem Einfluß desselben auf die Stärke der basischen Eigenschaften des Hydroxylamins abhängig. Als Beispiel für eine Umlagerung kann das 2,4-Dinitrodiphenylamin angeführt werden, von dem man das gleiche Verhalten wie vom Dinitrotoluol oder Bromdinitrobenzol erwarten sollte, und das doch nur Diamin liefert, was nach dem Schema von ELBS (Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 133; C. **1900**. II. 849) zu erklären ist, wobei allerdings auch der Einfluß des ungesättigten N oder O in o Stellung (FLÜRSCHEIM, Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 185; C. **1907**. II. 1327) in Betracht zu ziehen ist.

Zur graphischen Darst. der erhaltenen Resultate wurden die Werte 100 C/C + R und C/R (C = Menge der zu Azoxyverb. kondensierten, R = zu Amin reduzierten Substanz) bezogen auf konstante Konzentration des Nitrokörpers, als Abszissen zu steigenden Mengen HCl in g als Ordinaten eingetragen. Erstere ergeben hauptsächlich geradlinige Kurven, während bei den anderen Kurven die Ordinaten zu den Abszissen annähernd im umgekehrten geometrischen Verhältnis stehen, was

mit der aus der Kinetik der Reduktion folgenden Anwendbarkeit des Gesetzes der Hydrolyse übereinstimmt. Nur beim Chlor- und Bromdinitrobenzol ist das Verhältnis Hydroxylaminbase/Salz größer, als das Hydrolysengesetz verlangt, weil bei geringer Stärke der Base u. großer, sterischer Hinderung das durch die Reduktion des Salzes gestörte hydrolytische Gleichgewicht nicht genügend schnell wieder hergestellt wird. Eine Korrektur der bei der Reduktion anwesenden Menge HCl wegen eintretender Hydrolyse oder Salzbildung ist nur bei p-Nitrobenzaldehyd nötig gewesen.

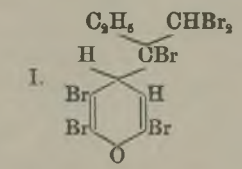
Experimentelles. Die Reduktionen wurden auf dem Wasserbade ausgeführt, indem man zu einer alkoh. Lsg. der 4 g m-Dinitrobenzol äquivalenten Menge des Nitrokörpers eine alkoh. Zinnchlorürlsg. mit der Reduktionswirkung von 7,2 g $SnCl_2 + 2H_2O$ mit verschiedener Geschwindigkeit zufließen ließ; die erforderliche Menge HCl wurde in die Lsg. des Nitrokörpers oder des $SnCl_2$ eingeleitet; bei einigen Verss. wurden der Lsg. des Nitrokörpers 12 g Natriumacetat zugesetzt. Das Zinn wird dann aus der w. Lsg. durch sorgfältiges Neutralisieren mit trockenem Natriumdicarbonat gefällt; das Filtrat dampft man ein, löst den Rückstand in Bzl. und fällt die Amine durch trocknen HCl; die in Lsg. bleibenden Nitro- u. Azoxykörper werden durch Dest. mit Dampf getrennt; die gefällten Chlorhydrate, aus Dinitrokörpern erhalten, werden in A. gel., mit Natriumacetat neutralisiert u. mit Dampf behandelt, wobei Amine und halogensubstituierte Amine übergehen, Nitroazoxy- und Aminoazoxyverbb., sowie Aminophenole zurückbleiben; letztere werden nach dem Ansäuern mit Essigester ausgeschüttelt. In einzelnen Fällen waren Abweichungen von diesem Verf. notwendig. Die erhaltenen Resultate sind im Original tabellarisch wiedergegeben.

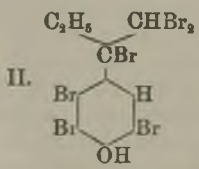
Bei der Reduktion von *m-Dinitrobenzol* und *2,4-Dinitrotoluol* wurden gelegentlich nichtbasische, l. Prodd. beobachtet, die vielleicht Chinonderivate sind. Eine Lsg. von m-Dinitrobenzol in sd. W. wird nach Zusatz einiger Tropfen wss. NaOH durch eine Spur $SnCl_2$ in wss. Lsg. intensiv violett gefärbt; diese für *m-Dinitrobenzol charakteristische Rk.* ist noch bei einer Konzentration von 1 : 10000 deutlich zu beobachten. Dinitrotoluol gibt eine gelbe, Nitrobenzol eine gelbliche Färbung, während 1,3,5-Trinitrobenzol schon durch Alkali allein rot wird. — *4,6-Dinitro-m-xylol* läßt sich von der 2,4-Verb. durch Essigsäure trennen; das entstehende *Dinitroazoxyxylol*, $C_{16}H_{16}O_5N_4$, krystallisiert aus Essigsäure, F. 185—190° (Zers.). — *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* wird hauptsächlich in der o-Nitrogruppe angegriffen; das Azoxyprod. ist ein Gemisch. — *1-Brom-2,4-dinitrobenzol* verhält sich ebenso; das Azoxyprod., $C_{12}H_6O_5N_4Br_2$, ist etwas durch Polyazoverbb. verunreinigt (vgl. FLÜRSCHEIM, l. c.); das Brom wird erst nach der Reduktion zum Diamin herausgenommen. — *3,5-Dichlor-4-bromnitrobenzol* erhält man auf Zusatz von 88 ccm konz. HBr u. 33 g $NaNO_2$ zur h. Lsg. von 22 g 2,6-Dichlor-4-nitroanilin in 450 ccm Eg. (vgl. FLÜRSCHEIM, l. c.), Krystalle aus A., F. 88°. — Aus *p-Nitrobenzaldehyd* wurden neben unverändertem Material, Azoxybenzaldehyd, polymeres Aminobenzaldehydchlorhydrat und Anhydrobasen erhalten: zur Best. der Azoxyverb. wurde mit Permanganat oxydiert und die Azoxybenzoesäure von der Nitrobenzoesäure durch Methylalkohol getrennt; zur Best. der Amine wurde die k. Reduktionsflüssigkeit filtriert und eingedampft, der Rückstand mit $NaHCO_3$ behandelt und mit Essigäther extrahiert; der Extrakt wird mit Bzl. behandelt und die Lsg. mit HCl gefällt; dieser Nd., sowie der in Bzl. unl. Teil werden zur Best. der Nitro- u. Azoxyverbb. wieder oxydiert u. die Amine als Differenz berechnet. — Aus *2,4-Dinitrodiphenylamin* wurde keine Azoxyverb. erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1463—83. Juli.) FRANZ.

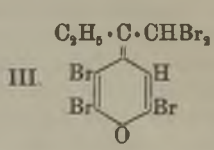
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (23. Mitteilung.) Th. Zincke

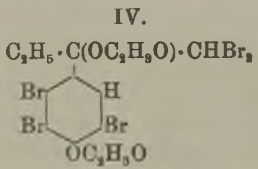
und J. **Goldemann**, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Diphenolmethyläthylmethan: Pseudobromide und Chinone des p-sec.-Butylphenols.* Im Anschluß an die früheren Verss. von ZINCKE und GRÜTERS über Pseudobromide des p-Isopropylphenols (LIEBIGS Ann. **349**. 67; C. **1906**. II. 1253) haben die Vff. die Einw. von Brom auf p-Diphenolmethyläthylmethan u. die hierbei entstehenden *Pseudobromide des p-sec.-Butylphenols* untersucht. Neue Gesichtspunkte haben diese Verss. nicht ergeben. Wahrscheinlich ist der Verlauf der Rkk. ebenso, wie bei dem früheren Beispiel. Bemerkenswert ist die Beständigkeit des einen Pseudobromids. Hiernach könnte es Pseudobromide geben, die sich nicht in *Methylenchinone* überführen lassen.

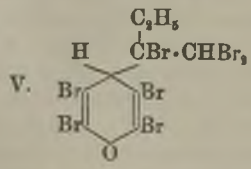
Experimenteller Teil. *p-Diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Methyläthylketon mit 3 Tln. Phenol durch Sättigen mit HCl u. wochenlanges Stehen. Farblose Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. oder aus verd. Eg., F. 124—125°, ll. in Ä., Eg., A., zll. in Bzl. *Diacetylverb.* Fl. *Dibenzoylverb.*, $C_{30}H_{26}O_4$. Weiße Nadeln aus Eg., F. 140—141°. — *Tetrabrom-p-diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{14}Br_4O_2 = [(OH)^4(Br)_2^{3,5}C_6H_2]_2C(CH_3)(C_2H_5)$. Aus Diphenolmethyläthylmethan in 4—5 Tln. Eg. mit 3 Tln. Brom unter Kühlung. Weiße Nadeln aus Eg., F. 155°, ll. in Ä., A., Bzl., zll. in Eg. Wird durch Brom oder HNO_3 gespalten (s. unten). *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_4Br_4$. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4. Weiße Nadeln, F. 174°, zll. in A., Eg., Bzl. Mit HNO_3 wird die Tetrabromverb. in Eg. gespalten in *2,6-Dibrom-4-nitrophenol*, $C_6H_3Br_2NO_3$ (F. 139—140°) u. *2-Brom-4,6-dinitrophenol*, $C_6H_3O_5N_2Br$. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg., F. 118 bis 119°. Beim Kochen der Tetrabromverb. mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure. — *Dibromdinitro-p-diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{14}O_6N_2Br_2 = [(OH)^4(Br)^3(NO_2)^5C_6H_2]_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)$. Aus der Tetrabromverb. in Eg. mit $^1/_2$ Tl. Natriumnitrit in der Kälte. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 146—147°, ll. in A., Eg., Bzl. Alkali und NH_4-Salze. Gelbrot, l. in W. Ca- u. Ba-Salze, unl. in W. Intensiv rot. *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_8N_2Br_2$. Gelblichweiße Nadeln aus verd. Eg., F. 144—145°, ll. in Eg. und Bzl.

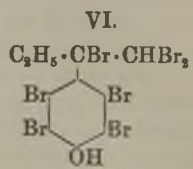


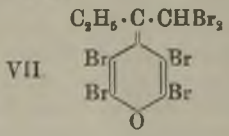


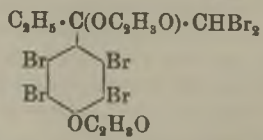












Brom ohne Verdünnungsmittel spaltet das Tetrabromderivat sofort, und zwar je nach den Bedingungen in ein Hexa- oder ein Heptabromderivat des p sec.-Butylphenols. *Pseudo p-tribrom-sec.-butyltribromphenol* (*Pseudohexabrom-p-sec.-butylphenol*), $C_{10}H_6OBr_6$ (I. oder II). Aus je 1 g Tetrabromdiphenolmethyläthylmethan u. 0,7 ccm Brom bei 20-stünd. Stehen. Farblose Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 154—155°, ll. in

Ä., Bzl. und h. Eg. Liefert mit Brom bei 100° das Heptabromid. Mit W., A., Eg. etc. entsteht das entsprechende Pentabrombutylidenchinon. *Acetylverbindung*, $C_{12}H_{10}O_3Br_6$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ohne Erwärmen. — *p-Dibrom-sec.-butylidentribromchinon* (*Pentabrom-sec.-butylidenchinon*), $C_{10}H_7OBr_5$ (III.). Aus dem Hexabrompseudobromid in 10 Tln. Ä. beim Schütteln mit 10%ig. Natriumacetatlsg. Goldgelbe Prismen aus Bzl. oder Eg., F. 182—183°, ll. in Chlf., zwl. in Bzl., Ä., Eg., wl. in A. Sehr beständig. — *1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltribromphenolacetat*, $C_{14}H_{13}O_4Br_5$ (IV.). Aus Pentabrombutylidenchinon mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 ohne Erwärmen. Prismen oder Tafeln aus h. verd. A., F. 164 bis 165°, ll. in Bzl. und h. A.

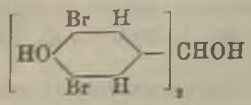
Pseudo-p-tribrom-sec.-butyltetrabromphenol (*Pseudoheptabrom-p-sec.-butylphenol*), $C_{10}H_7OBr_7$ (V. oder VI.). Aus dem Tetrabromdiphenolmethyläthylmethan mit 2 Tln. Brom im Rohr bei 100°. Farblose Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 190—191° unter Zers., ll. in h. Eg. und Bzl., zll. in Ä. Ist viel beständiger als das Hexabromderivat. *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_2Br_7$. Farblose Prismen aus A., F. 130—131°, zll. in Eg., A., Benzol. — *p-Dibrom-sec.-butylidentetrabromchinon* (*Hexabrom-sec.-butylidenchinon*), $C_{10}H_6OBr_6$ (VII.). Die Lsg. des Heptabrompseudobromids in Bzl. wird mit wasserfreier Soda gekocht. Gelbe Prismen aus Bzl., F. 174—175°, wl. in A. Sehr beständig. Durch Schütteln des Heptabrompseudobromids mit Sodalsg. entstehen bromärmere Produkte. In einem Falle konnte eine einheitliche *Verb.* $C_{10}H_5OBr_5$ isoliert werden. Gelbe Nadeln, F. 156°. Mit Essigsäureanhydrid gibt das Hexabromchinon *1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltetrabromphenolacetat*, $C_{14}H_{12}O_4Br_6$ (VIII.). Körnige Krystalle, F. unscharf 70—90°. (LIEBIGS Ann. **362**. 201—20. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

Th. Zincke und **E. Birschel**, *Über Tetrachlor- und Tetrabromdioxybenzhydrol und Umwandlungsprodukte.* Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu versuchen, ob das *Dioxybenzhydrol* sich ebenso in *Oxybenzylidenchinon* umwandeln läßt, wie die früher (ZINCKE, KRÜGENER, LIEBIGS Ann. **330**. 62; C. **1904**. I. 1147) untersuchten Bromderivate des p-Dioxydiphenylmethans. Es gelang jedoch überhaupt nicht, Dioxybenzhydrol aus Dioxybenzophenon darzustellen. Wohl aber gelang die Darst. von *Tetrabrom-* u. *Tetrachlorbenzhydrolen* (I. u. II.) aus den entsprechenden Benzophenonen. Bei diesen Benzhydrolen zeigte sich genau wie früher (l. c.) das Auftreten von unbeständigen, chinoiden Formen neben den beständigen normalen. Mit HCl oder HBr entstehen Pseudohalogenide, die noch reaktionsfähiger sind als die früher untersuchten. Bei der Reduktion entstehen die entsprechenden Dioxydiphenylmethanderivate, bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff die zugehörigen Benzylidenchinone (III.). Es gelang mit Essigsäureanhydrid nicht, die Pseudohalogenide in die zugehörigen Acetylverbb. überzuführen, vielmehr entstanden stets die Triacetylverbb. der Dioxybenzhydrole. Es zeigt sich hier aufs neue, daß auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Pseudohalogenide zunächst das Chinon entsteht, u. dieses dann addierend reagiert.

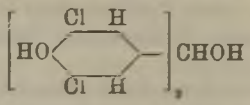
Experimenteller Teil. *p-Dioxybenzophenon* wurde in bekannter Weise durch Schmelzen von Phenolphthalein mit Ätzkali dargestellt. — *Tetrabrom-p-dioxybenzophenon* zeigte den F. 225—226°. Dasselbe wird bei 100° von Brom nicht weiter angegriffen. Bei 150—160° entsteht *Pentabromphenol*, C_6HBr_5O. F. 224—225°. — *Acetylverb.* F. 192—193°. Mit Eg. und HNO_3 (D. 1,5) liefert das Tetrabromdioxybenzophenon *2-Brom-4,6-dinitrophenol*, $C_6H_3O_5N_2Br$. Krystalle aus W. F. 118°. — *Dibromdinitro-p-dioxybenzophenon*, $C_{18}H_8O_7N_2Br_2$ (IV.). Aus dem Tetrabromderivat in w. Eg. mit Natriumnitrit. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 246°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Alkalisalze. Orangefarben, zwl. in k. W. Die h. wss. Lsg. erstarrt gallertartig. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{10}O_9N_2Br_2$. Gelbliche Krystalle

aus Eg. F. 165°; zll. in Eg. u. Bzl. — *Tetrachlor-p-dioxybenzophenon*, $C_{13}H_8O_3Cl_4$ (V.). Aus Dioxybenzophenon in Eg. beim Einleiten von Cl. Farblose Blättchen oder Nadeln aus Eg. F. 231—232°; ll. in A., Ä. und h. Eg., zwl. in Bzl. Liefert mit HNO_3 *2-Chlor-4,6-dinitrophenol*. F. 113—114°. — *Diacetylverb.* des Tetrachlordioxybenzophenons, $C_{17}H_{10}O_5Cl_4$. Nadeln aus verd. Eg. F. 196—197°; zll. in Eg., Bzl., A.

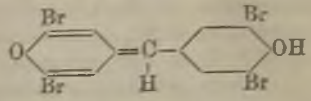
I.



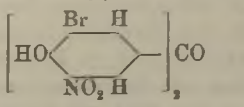
II.



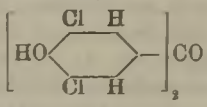
III.



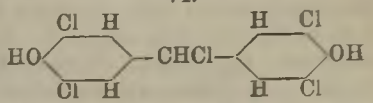
IV.



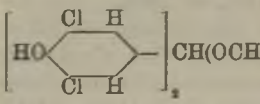
V.



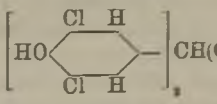
VI.



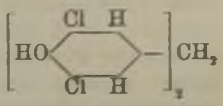
VII.



VIII.



IX.



Tetrabrom-p-dioxybenzhydrol, $C_{13}H_8O_3Br_4$ (I.). Aus Tetrabromdioxybenzophenon mit Zinkstaub und Eg. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol oder verd. Eg. F. 173—174° unter Zers.; ll. in A., Eg. Liefert mit H_2SO_4 das zugehörige Methylenchinon. Mit Essigsäureanhydrid konnte kein einheitliches Prod. erhalten werden. Brom oder Bromkalk reoxydiert zu Tetrabromdioxybenzophenon. — *Tetrachlor-p-dioxybenzhydrol*, $C_{13}H_8O_3Cl_4$ (II.). Aus Tetrachlordioxybenzophenon mit Natriumamalgam und W. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 179° unter Zers.; ll. in A., Eg., zwl. in Bzl. — *Triacetylverb.*, $C_{19}H_{14}O_6Cl_4$. Tafeln aus Eg. F. 123—124°; ll. in Eg., A., Bzl.

Pseudopentachlor-p-dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_7O_2Cl_5$ (VI.). Aus Tetrachlordioxybenzhydrol in Eg. beim Sättigen mit HCl. Farblose Nadeln. F. 134—135°; ll. in Eg. und h. Bzl. Liefert mit wss. Aceton leicht das zugehörige Chinon. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{11}O_4Cl_5$. Entsteht nicht mit Essigsäureanhydrid, sondern nur mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 93° nach vorheriger Erweichung. — *Tetrachloroxybenzylidenchinon*, $C_{13}H_6O_3Cl_4$ (analog III.). Aus dem Pseudopentachlorid mit wss. Aceton oder in h. Bzl.-Bzn. mit W. Rotes Pulver. Sintert gegen 200°. F. ca. 220°. Scheint 1 Mol. H_2O binden zu können. Läßt sich nicht ganz rein erhalten. — Na-Salz. Dunkelviolett. Das Chinon wird am Licht gelblichweiß und geht in die chinoide Wasserverb. über. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethoxymethan*, $C_{14}H_{10}O_3Cl_4$ (VII.). Aus der Pentachlorverb. beim Lösen in Methylalkohol. Farblose, anscheinend monokline Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 142°. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_5Cl_4$. Prismen oder Täfelchen aus Methylalkohol. F. 155°; ll. in Eg. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylacetoxymethan*, $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ (VIII.). Aus dem Pseudopentachlorid in h. Eg. mit krystallisiertem Natriumacetat. Farblose Krystalle aus verd. Eg. F. 171° unter Zers.; zll. in Bzl. u. Eg. — Na-Salz. Braunrot, grünschillernd. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethan*, $C_{13}H_6O_2Cl_4$ (IX.). Aus dem Pseudopentachlorid in Ä. mit Zink und HCl-haltigem Eg. Farblose Nadeln aus Eg. F. 185—186°.

Pseudopentabrom-p-dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_7O_2Br_5$ (analog VI.). Aus Tetrabromdioxybenzhydrol in Eg. beim Sättigen mit HBr. Farblose Täfelchen aus Eg.

+ HBr. F. 164—165°; ll. in Eg. und Bzl. Reagiert analog der Chlorverb. (siehe oben). — *Tetrabromoxybenzylidenchinon*, $C_{13}H_6O_2Br_4$ (III.). Aus dem Pseudopentabromid in Ä. oder Bzl.-Bzn. beim Schütteln mit W. oder beim Versetzen der Acetonlsg. mit W. Rotes Pulver. F. 205°; wl. in Ä. und Bzl. Nimmt leicht W. auf u. geht in Tetrabromdioxybenzhydrol über, ohne daß ein chinoides Zwischenprod. beobachtet werden kann. — *Tetrabromdioxydiphenylmethoxymethan*, $C_{14}H_{10}O_3Br_4$ (analog VII.). Aus dem Pseudobromid beim Lösen in Methylalkohol. Farblose, anscheinend monokline Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 143—144°. — *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan* (analog IX.). Aus dem Pseudopentabromid durch Reduktion analog der Chlorverb. Farblose Nadeln aus Eg. F. 225—226°. Entsteht auch durch Bromierung von Dioxydiphenylmethan. (LIEBIGS Ann. **362**. 221—41. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

R. Ciusa und U. Pestalozza, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Aldehydophenylhydrazone.* (Vgl. CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 369; C. **1908**. I. 1836.) Bei Einw. von N_2O_4 auf die Aldehydophenylhydrazone (Benzal-, m-Nitrobenzal-, Anisal- und Piperonalphenylhydrazin) entstehen in fast quantitativer Ausbeute die bisher nur auf umständlichem Wege erhältlichen *Phenylhydrazone* der *Arylnitroformaldehyde:* $ArCN : NNHC_6H_5 + N_2O_4 = ArC(NO_2) : NNHC_6H_5$. Daneben entstehen sekundär in geringen Mengen die entsprechenden freien Aldehyde, Diazobenzolnitrat und in minimalen Quantitäten und auch nicht in allen Fällen ein Oxydationsprod.

Experimenteller Teil. I. Aus einer Lsg. von 10 g Benzalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. wurden durch 2 ccm N_2O_4 erhalten, das *Phenylhydrazon* des *Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rubinrote Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 102—103°; zers. sich beim längeren Aufbewahren auch im Exsiccator, schneller in Ggw. nitroser Dämpfe. Daneben ließ sich Benzaldehyd, Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, F. 180°, von MINUNNI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 228) beschrieben, und Diazobenzolnitrat erhalten. — II. 9 g m-Nitrobenzalhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. ergab mit 2 ccm N_2O_4 das bereits von BAMBERGER u. PEMSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 92; C. **1903**. I. 453) beschriebene *Phenylhydrazon* des *Nitrophenylnitroformaldehyds* $(NO_2)C_6H_4C(NO_2) : NNHC_6H_5$, tiefrote Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 135° unter Zers. — III. Analog lieferte 9 g Anisalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. mit 2 ccm N_2O_4 das *Phenylhydrazon* des *Anisalnitroformaldehyds* $CH_3O \cdot C_6H_4C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rote Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 113°. — IV. 9 g Piperonalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. ergaben mit 2 ccm N_2O_4 das *Phenylhydrazon* des *Methylendioxyphenylnitroformaldehyds*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rote prismatische Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 119°, wl. in w., swl. in k. A., sll. in Bzl. u. Ä., wl. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter, in Rot übergehender Färbung, l. in Alkali mit Rotfärbung, aus der Lsg. wieder ausfällbar; aus der KOH-Lsg. wird durch überschüssiges konz. KOH das K-Salz als goldgelbes Krystallpulver erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 840—46. 21/6. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Raymond F. Bacon, *Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. II. Ylang-Ylangöl.* Vf. macht einleitend Angaben über die Ausfuhr von Ylang-Ylangöl in den Jahren 1900—1907 und zeigt, daß diese sich im Vergleich zu der unter spanischer Herrschaft getätigten bedeutend gehoben hat und noch fortwährend zunimmt; ferner läßt er sich über die allgemeinen Handelsbedingungen, das Einsammeln der Blüten und die Methoden ihrer Verarbeitung durch Dest. aus. Ein erstklassiges Prod. gewinnt man nach ihm nur dadurch, daß die Dest. nicht bis zur völligen Erschöpfung der Blüten fortgesetzt wird, so daß also schon bei der Ge-

winnung gewissermaßen eine Fraktionierung vorgenommen wird; auf diese Weise sind zur Erzielung von 1 kg erstklassigen Öles ungefähr 350—400 kg Blüten nötig, der später noch erzielte Nachlauf ist Sekundaware. Die Dest. wird in gut verzinnten, von einigen Destillateuren sogar in vernickelten Apparaten vorgenommen. Das Destillat ist licht- und luftempfindlich und sollte daher in völlig gefüllten und wohlverschlossenen, dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Auch sind Dest. im Vakuum u. vorgängige Maceration der Blüten als Verbesserungen der Gewinnungsweise vorgeschlagen worden, doch liegen Erfahrungen darüber noch nicht vor.

Da Ylang-Ylangöl seinen Wohlgeruch nicht irgendeiner Verb. verdankt, sondern deren eine ganze Anzahl enthält, so ist es nach Ansicht des Vfs. nicht möglich, es nur nach gewissen analytischen Bestst. zu bewerten, wie das bei vielen anderen äth. Olen der Fall ist; trotzdem aber sind diese doch eine wertvolle Hilfe. Vf. hat eine ganze Anzahl feiner und minderwertiger Öle untersucht und bei der Best. der analytischen Daten gewisse Regelmäßigkeiten gefunden. So beläuft sich die EZ. feiner Öle gewöhnlich auf 100 oder mehr, die der Sekundaware geht selten über 80 hinaus; der Brechungsindex der feinen Öle ist gewöhnlich niedrig, er liegt (bei 30°) selten über 1,4900, wohingegen er bei den minderwertigen sich wegen deren höheren Gehaltes an Sesquiterpenen u. Harz 1,5000 nähert. Das optische Drehungsvermögen feiner Öle ist bedeutend niedriger als das der minderwertigen, es liegt selten über —45°, meist von etwa —32° bis —45°; im anderen Falle beträgt es etwa —60° u. darüber. Ein Öl mit niedrigem Brechungsindex, niedrigem Drehungsvermögen und hoher EZ. ist fast stets gut, während ein solches mit hohem Brechungsindex, hohem Drehungsvermögen u. niedriger EZ. minderwertig erscheint. Bezüglich der D. haben sich besondere Regelmäßigkeiten nicht gezeigt; hat ein Öl eine hohe D. und hohe EZ. (über 110), so hat es meist auch höheren Brechungsindex, und derartige Öle erweisen sich als hochwertig. Die Dest. vieler Öle im Vakuum hat gezeigt, daß bei 10 mm Druck von feinem Öl über 50% bereits unter 100° übergehen, von minderwertigem destilliert dagegen um so weniger, je erschöpfender bei der Gewinnung die Blüten ausdestilliert worden sind; die Destillationsprobe ist also ebenfalls von Wert, um die Qualität der Öle zu bestimmen.

Vf. glaubt nicht, daß die Verfälschung des Ylang-Ylangöles auf den Philippinen stark im Schwange ist, sie muß vielmehr als Torheit bezeichnet werden, da nur die feinsten Öle lohnende Preise erzielen. Als gebräuchliche Verfälschungsmittel kommen in Betracht Alkohol, Terpentinöl (Ylang-Ylangöl enthält an und für sich Spuren von Pinen, das wahrscheinlich aus unreifen Blüten stammt), Cocosnußöl oder andere feste Fette u. endlich Petroleum, deren Nachweis in bekannter Weise erfolgt. Die größte Verbesserung in der Ylangölindustrie wäre es, wenn man zur Dest. nur reife, gelbe Blüten auswählte; die Ausbeute ist dann am größten (etwa 0,45%), und die Qualität des Öles ist eine sehr gute.

Die Zus. des Ylang-Ylangöles ist durch die Arbeiten vieler Chemiker ziemlich genau erforscht; gleichwohl ist es Vf. gelungen, noch zwei weitere Bestandteile aufzufinden, nämlich Ameisensäure und Safrol (oder Isosafrol). Ylang-Ylangöl enthält demnach folgende Verbb.: Ameisen-, Essig-, Baldrian- (?), Benzoe- u. Salicylsäure, alle in verestertem Zustande; Methyl- und Benzylalkohol; Pinen und andere Terpene, Linalool, Geraniol, Safrol, Cadinen und andere Sesquiterpene; Eugenol, Isoeugenol und p-Kresol, wahrscheinlich als Methyläther, und schließlich Kreosol. Bei Unters. einer verhältnismäßig nur geringen Menge Öl (100 g) wurde folgendes Mengenverhältnis gefunden: Neutrale Bestandteile 81,5%, Ameisen- und Essigsäure 5,54%, Benzoesäure 9,0%, Salicylsäure 0,6%, Methylalkohol 2,02%.

Im Anschlusse an seine Unters. stellte Vf. folgende Ester dar: *Benzylsalicylat.* B. durch 4-stdg. Erhitzen (auf 200°) molekularer Mengen Kaliumsalicylat, Salicylsäure und Benzylchlorid im geschlossenen Rohr; farbloses, dickflüssiges, schwach

aromatisch-angenehm riechendes Öl, $Kp._{10}$ 186—188°. In ähnlicher Weise lassen sich *Benzylbenzoat* aus Natriumbenzoat (50 g), Benzoesäure (50 g) u. Benzylchlorid (49 g) durch 2-stdg. Erhitzen auf 200°, sowie *Benzylvalerianat* (dieses auch aus Valerylchlorid u. Na-Benzylat) u. *-butyrat* erhalten. *Benzylmethyläther.* B. durch zweistündiges Erhitzen von Benzylchlorid, etwas überschüssigem Na-Methylat und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120°; farbloses, widerlich süßlich riechendes Öl, Kp. 166—168°. *Benzylformiat.* B. durch 2 stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit etwas überschüssigem Na-Formiat in Ggw. von konz. Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 140°; riecht ähnlich wie Benzylacetat, aber noch angenehmer; $Kp._{10}$ 84—85°. *Geranylmethyläther.* B. aus Geraniolnatrium u. Methyljodid; farbloses, geraniolähnlich riechendes Öl, Kp. 208—212°, $Kp._{10}$ 100—105°. Der analog dargestellte *Linalylmethyläther* hat Kp. 189—192°. *Geranylbenzoat.* B. aus Geraniol und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN; $Kp._{15}$ 198—200°.

Eine unter Verwendung von Methylbenzoat, Benzylformiat u. -acetat, Benzylmethyläther (Spur), Benzylvalerianat (Spur), Methylsalicylat, Benzylbenzoat, Cadinen, Safrol, Isoeugenolmethyläther, Eugenol, Kreosol, Anthranilsäuremethylester (Spur; ihm dürfte die mehr oder weniger starke Fluorescenz des Öles zuzuschreiben sein), p-Kresolmethyläther und p-Kresylacetat hergestellte Mischung roch gutem Ylang-Ylangöl täuschend ähnlich; Vf. glaubt aber nicht, daß die Produzenten der feinen Marken Ylangöl viel von der Konkurrenz des Kunstprod. zu fürchten haben werden, da der Geruch feinen natürlichen Öles andauernder ist als derjenige des künstlichen. (The Philippine Journal of Science **3**. 65—86. April. Manila, P. I. Bureau of Science. Chem. Division.) HELLE.

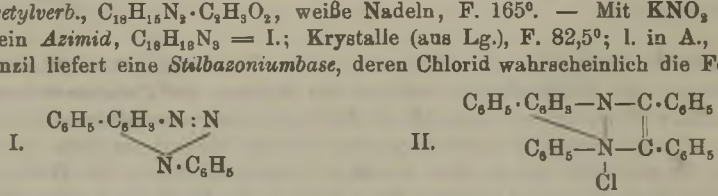
Eugène Darmois, *Über einen Fall von anomaler Rotationsdispersion; Anwendung von Messungen der Rotationsdispersion auf das Studium der Zusammensetzung des Terpentinöles.* Terpentinöle verschiedener Herkunft haben verschiedenes Drehungsvermögen u. verschiedene Rotationsdispersion. Einige Mischungen links- u. rechtsdrehender Terpentinöle haben eine anomale Dispersion, indem die Drehung bei einer Wellenlänge Null wird und bei einer anderen ein Minimum durchläuft, aber nur dann, wenn die Mischung Komponenten enthält, deren Drehung verschiedene Vorzeichen besitzt. Daraus folgt, daß diese Bestandteile keine optischen Antipoden enthalten können. Aus einem linksdrehenden Terpentinöl wurde ein krystallisierbarer KW-stoff, *Links-Pinen*, isoliert. Die Darst. eines rechtsdrehenden Stoffes aus einem rechtsdrehenden Terpentinöl ist noch nicht geglückt, doch wird seine Existenz wahrscheinlich gemacht, da das Drehungsvermögen durch fraktionierte Dest. vermindert wird. Einige Fraktionen zeigen anomale Rotationsdispersion, mithin muß das rechtsdrehende Terpentin zwei aktive Komponenten verschiedenen Vorzeichens enthalten. Die rechtsdrehende ist wahrscheinlich die Antipode des Links-Pinens, die von einer weniger stark linksdrehenden begleitet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 195—97. [20/7.*].) SACKUR.

I. W. Brandel, *Coniferenöle des Nordwestens.* Der Vers., den das U. S. Dept. of Agriculture unternimmt, abgeholzte Ländereien urbar zu machen u. gleichzeitig die Kosten der Urbarmachung dadurch zu decken, daß aus den jetzt auf dem Lande stehenden wertlosen Dingen Prodd. von einigem Handelswert gewonnen werden, hat den Vf. bewogen, die äth. Öle aus den Blättern, dem Holze und den Wurzelstümpfen der verschiedenen Coniferen des Nordwestens von Amerika zu studieren; über die Ergebnisse seiner Unterss. beabsichtigt er fortlaufend zu berichten.

1. *Öl aus den Blättern der roten Ceder*, von **Alb. H. Dewey**. Der Standort der roten oder Kanoe-Ceder (Thuja plicata, gewöhnlich Th. gigantea genannt, auch bekannt als Th. Menziesii) ist die pacifische Küste vom südlichen Alaska an bis

herunter nach Californien; in Washington und Oregon tritt der Baum so häufig auf, daß er zur Fabrikation von Schindeln verwendet wird. Obwohl er hin und wieder allein vorkommt, findet er sich gewöhnlich zerstreut unter Kiefern, Fichten und Hemlocktannen. Die Blätter und Zweige des Baumes geben 0,8—1,4% äth. Öl, aus den Blättern jüngerer Bäume und aus Unterholz ist die Ausbeute etwas größer. Das Öl ist hellgelb, riecht charakteristisch, schwach stechend und campherartig, im ganzen jedoch angenehm, und ist in jedem Verhältnis in 70%ig. A. l.; $D.^{25}$ 0,9305, $\alpha_D^{25} = -6,9^0$; SZ. 0,518, VZ. 5,7, AZ. 6,2. Es ist ziemlich frei von Terpenen, der Gehalt an unter 175° sd. Bestandteilen beträgt nur etwa 3%; unter diesen wurde Pinen durch das Nitrosochlorid nachgewiesen. Cymol ist im Öle nicht vorhanden; ferner wurden bisher die Ketone Thujon und Fenchon, sowie in den hochsd. (über 220°) Anteilen Ester des Borneols aufgefunden. (Pharmaceut. Review **26**. 248—51. August. Univ. Washington. Dept. of Chemistry.) HELLE.

Miecislas Dziurzyński, *Über die Umlagerung des Diphenylhydrazophenyls unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs in Benzollösung.* Beim Sättigen der Lsg. von Diphenylhydrazophenyl in k., trockenem Bzl. mit HCl-Gas entsteht außer *Diphenylazophenyl* ein Gemisch der Chloride zweier isomerer Basen $C_{18}H_{16}N_2$, von denen die eine wahrscheinlich eine Semidinbase, die andere eine Diphenylinbase darstellt. — *Semidinbase* $C_{18}H_{16}N_2$, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$, silberglänzende Schuppen, F. 141°; sll. in Bzl., ll. in A., wl. in Lg. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot HCl$, bläulichweiße Nadeln, l. in A., Bzl. u. Lg., unl. in W. — $(C_{18}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, l. in A., unl. in W. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}N_2 \cdot C_2H_3O_2$, weiße Nadeln, F. 165°. — Mit KNO_2 gibt die Base ein *Azimid*, $C_{18}H_{18}N_3$ = I.; Krystalle (aus Lg.), F. 82,5°; l. in A., Bzl., Eg. — Benzil liefert eine *Stilbazoniumbase*, deren Chlorid wahrscheinlich die Formel II.



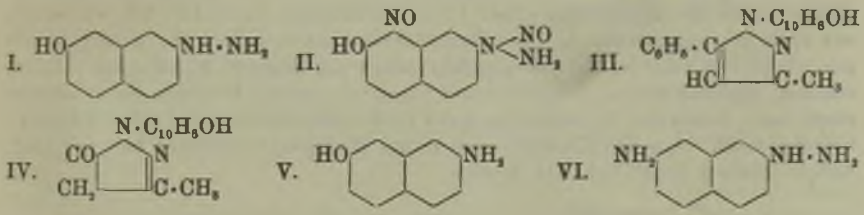
hat; gelbe Krystalle (aus verd. HCl), rot l. in konz. H_2SO_4. Die Fluorescenz der alkoh. Lsg. wird durch Zusatz von S. aufgehoben. Die mit NaOH entstehende freie Base ist in A. mit gelbgrüner Fluorescenz l. — Mit CS_2 entsteht ein *Anhydroderivat der Thiokohlensäure*, $C_{19}H_{14}N_2S$; gelblichweiße Schuppen, F. 150°.

Die *Diphenylinbase*, $C_{18}H_{16}N_2$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2C_6H_4 \cdot NH_2)$, krystallisiert schlecht. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, hellblau. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln (aus A.), ll. in W. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}N_2(C_2H_3O_2)_2$, harte Kryställchen, F. 223°. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 401—8. Mai.) HÖHN.

G. Bargellini und **G. Melacini**, *Über einige Homologe des Naphthalins.* Durch Einw. von n-Propionyl- und n-Butyrylchlorid auf Naphthalin in CS_2-Lsg. bei Ggw. von $AlCl_3$ werden nach ROUSSET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 58) zugleich die beiden isomeren α- und β-Ketone erhalten, die sich ebenfalls nach ROUSSET leicht mittels Pikrinsäure trennen lassen. Diese Ketone geben mit Jod, rotem Phosphor und W. nach CLAUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **45**. 380; **46**. 490) die Naphthalinhomologen. Dargestellt wurden *α-Äthylnaphthylketon*, Kp. 305—307°; *Pikrat*, F. 77—78°. *β-Äthylnaphthylketon*, Kp. 312—314°. *α-n-Propylnaphthylketon*, Kp. 316 bis 318°. *β-n-Propylnaphthylketon*, farblose, trikline (A. ROSATI) Krystalle, F. 50 bis 51°, Kp. 322—324° (*Pikrat* 68—69°), a : b : c = 0,6774 : 1 : 0,6029, α = 94° 31′, β = 140° 30,5′, γ = 90° 27′. Formen: {100} {010} {001} {1$\bar{1}$0} {10$\bar{1}$}. Behufs Reduktion wurde 1 Tl. des betreffenden Ketons, mit der gleichen Gewichtsmenge rotem Phosphor und etwa 1/3 der Menge W. gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt, mit

4—5 Tln. Jod versetzt und dann vorsichtig am Rückflußkühler 7—8 Tage erhitzt (Ausbeute selten über 20%). — *α-n-Propylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}$, Kp. 274—275°; *Pikrat*, F. 141—142°. Die isomere *β-Verb.* $C_{13}H_{14}$, Kp. 277—279°; *Pikrat*, F. 90 bis 92°, ist verschieden von dem von ROUX (Ann. Chim. et Phys. [6] **12**. 315) beschriebenen β-Propylnaphthalin, das wohl als β-Isopropylverb. anzusehen ist. — *α-n-Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$, Kp. 281—283°, *Pikrat*, F. 104—106°. *β-n-Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$, Kp. 283—285° (*Pikrat*, F. 71—74°), verschieden von dem von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **5**. 237) und von BAUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1623) beschriebenen β-Butylnaphthalin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 26—30. 5/7. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hartwig Franzen und **W. Deibel**, *Über das 7-Oxy-β-naphthylhydrazin.* FRANZEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 205; C. **1907**. II. 1337) hat gezeigt, daß Phenole mit Hydrazinhydrat primäre Hydrazine liefern. Vorliegende Arbeit untersucht die Einw. von Hydrazinhydrat auf *2,7-Dioxynaphthalin.* Das erwartete *2,7-Naphthylendihydrazin* entsteht jedoch nur in ganz geringer Menge. In der Hauptsache wird nur die eine OH Gruppe ersetzt unter B. von *7-Oxy-β-naphthylhydrazin* (I.). Letzteres reagiert im allgemeinen normal, ist aber in Alkali völlig unl., während 7-Oxy-β-naphthylamin alkalil. ist. Durch eine Formel läßt sich dies Verhalten zunächst nicht ausdrücken. Bei längerem Durchleiten von Luft in die alkal. Suspension geht das 7-Oxy-β-naphthylhydrazin mit roter Farbe in Lsg. unter B. eines Farbstoffs. Bei der Behandlung des Oxynaphthylhydrazins mit salpetriger S. entsteht eine Dinitrosoverb., die in Alkali l. ist, also wahrscheinlich Phenolkonstitution (II.) besitzt.



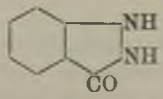
Experimenteller Teil. *7-Oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (I.). Ein inniges Gemenge von 45 g 2,7-Dioxynaphthalin mit 15 g Hydrazinsulfit wird mit 100 ccm 45%ig. Hydrazinhydrat 8 Stdn. auf 125° erhitzt. Fast farblose Blättchen aus A., F. 176° unter Zers., l. in ca. 25 Tln. sd. A., unl. in Ä., zll. in h. Bzl. u. W., l. in SS., unl. in Alkalien. Reduziert beim Erwärmen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$. (Als Nebenprod. entsteht wenig *2,7-Naphthylendihydrazin*, das in sd. A. weniger l. ist.) Salze des 7-Oxy-β-naphthylhydrazins: $C_{10}H_{11}ON_2Cl$. Kryst. M., ll. in W., F. ca. 192°. — $(C_{10}H_{10}ON_2)_2H_2SO_4$. Rötlichblaue Kryställchen, F. 232° unter Zers. — $C_{10}H_{10}ON_2, HNO_3$. Schwach violett gefärbte krystallin. M., F. 173° unter Zers. Nicht beständig. — *Farbstoff unbekannter Zus.* Die beim Durchleiten von Luft durch die alkal. Suspension von Oxynaphthylhydrazin erhaltene rote Lsg. wird mit CO_2 gefällt. Schwarzbraunes Pulver. — *Verb.* $C_{10}H_8N_4O_3$ (II.?). Aus 1,5 g Oxynaphthylhydrazinsulfat in W. und 0,3 g $NaNO_2$ bei 0°. Rötlicher Nd., F. 124°. — *Benzal-7-oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{17}H_{14}ON_2$ = HO·$C_{10}H_6$·NH·N : CH·C_6H_5. Weißlichgelbe Blättchen aus Bzl., F. 233°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o-Oxybenzal-7-oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = HO·$C_{10}H_6$·NH·N : CH·C_6H_4OH, F. 223°. — *7-Oxy-β-naphthylsemicarbazid*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = HO·$C_{10}H_6$·NH·NH·CO·NH_2. Aus Oxynaphthylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat. Rotviolette Kryställchen aus A., F. 228°. — *7-Oxy-β-naphthylthiosemicarbazid,*

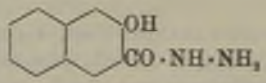
$C_{17}H_{15}ON_3S$ = HO · $C_{10}H_6$ · NH · NH · CS · NHC_6H_5. Aus Oxynaphthylhydrazin und Phenylsenföl in A. beim Kochen. Braunweiße Kryställchen aus A., F. 183°. — *7-Oxy-β-naphthyl-3-methyl-5-phenylpyrazol*, $C_{20}H_{16}ON_2$ (III.). Aus 1,5 g 7-Oxy β-naphthylhydrazin u. 1,3 g Benzalaceton in 7 ccm A. beim Kochen. Krystalle aus Bzl., F. 199°. — *7-Oxy-β-naphthyl-3-methylpyrazolon*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (IV.). Aus 2 g 7-Oxy-β-naphthylhydrazin und 4 g Acetessigester auf dem Wasserbade. Fast farblose Krystalle, F. 243°. — *7-Oxy-2-chlornaphthalin*, $C_{10}H_7OCl$ = OH · $C_{10}H_6$ · Cl. Aus 7-Oxy-β-naphthylhydrazin in h. verd. Salzsäure und h. $CuSO_4$-Lsg. Weiße Blättchen aus Lg., F. 126,5°. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_2Cl$. Mit Acetylchlorid. Weiße Blättchen aus Toluol, F. 104,5°. In verd. Eg. liefert 7-Oxy-β-naphthylhydrazin mit h. $CuSO_4$-Lsg. β-Naphthol.

Erhitzt man 2,7-Dioxynaphthalin mit Ammoniumsulfit u. verd. Ammoniak, so entsteht *7-Oxy-β-naphthylamin*, $C_{10}H_9ON$ (V.), F. 201°. — *Benzal-2,7-naphthylendihydrazin*, $C_{24}H_{20}N_4$ = $C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. Aus dem oben als Nebenprod. erwähnten Dihydrazin mit Benzaldehyd. Gelblichgrüne M., F. 186,5°. — *7-Amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{10}H_{11}N_3$ (VI.). Aus 6 g 2,7-Naphthylendiamin und 3 g Hydrazinsulfit mit 18 ccm 45%ig. Hydrazinhydrat bei 140—145° (7 Stdn.), F. 184°. — *Dibenzal-7-amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{24}H_{19}N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH : NC_{10}H_6NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle aus Xylol, F. 201,5°. — *Di-o-oxybenzal-7-amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{24}H_{18}O_2N_3$ = $HOC_6H_4 \cdot CH : NC_{10}H_6NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus Aminonaphthylhydrazin und Salicylaldehyd. Krystalle aus Xylol. Zers. sich bei 169°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 143—57. 1/8. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

Hartwig Franzen und **Th. Eichler**, *Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Vff. versuchen, mit Hilfe der genannten Rk. *Phenylendihydrazine* darzustellen. Es gelang jedoch nur, einige Derivate des *1,3-Phenylendihydrazins* aus *Resorcin* zu erhalten. *Brenzcatechin*, *Hydrochinon* u. *Toluylendiamin* reagierten nicht. Dagegen liefert *Salicylsäure* durch Ersatz der Hydroxylgruppe *3-Keto-1,3-dihydroindazol* (I.) neben Disalicylsäurehydrazid. Aus den *Kresotinsäuren* u. aus *β-Oxynaphthoesäuren* konnten keine entsprechenden Prodd. erhalten werden.

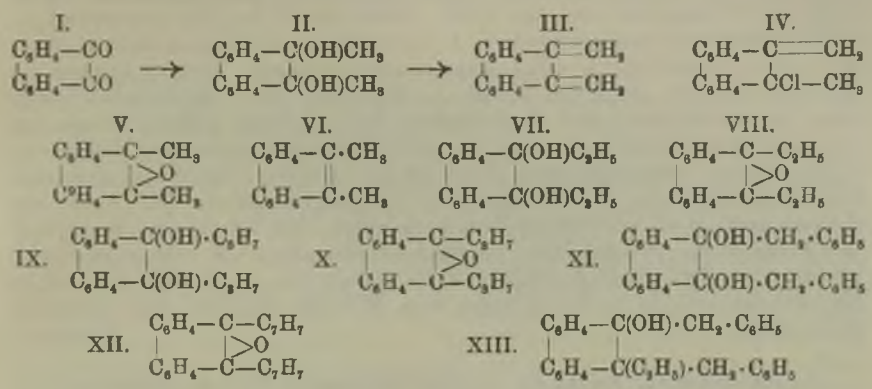
I. 

II. 

Experimenteller Teil. *Dibenzal-1,3-phenylendihydrazin*, $C_{20}H_{16}N_4$ = $C_6H_4(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. 10 g Resorcin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50%ig. Hydrazinhydrat werden 6 Stdn. auf 120° erhitzt und das Prod. in verd. H_2SO_4 mit Benzaldehyd geschüttelt. Grauweiße Krystalle aus Xylol. F. 247—248°. — *Dibrenztraubensäure-m-phenylendihydrazin*, $C_{12}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_4[NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH]_2$. Analog der vorstehenden Verb. aber mit Brenztraubensäure. Gelber Nd. aus ammoniakal. Lsg. mit H_2SO_4. F. 191°. — *Hydrochinondiammonium*, $C_6H_4(OH)_2$, N_2H_4. Aus Hydrochinon und Hydrazinhydrat. Weiße Blättchen. F. 156° unter Zers. — *Salicylsäure.* Hydrazinsalz, $C_7H_{10}O_3N_2$. Farblose Krystalle. F. 106°. Erhitzt man dies Salz 2 Stdn. in sd. Nitrobenzoldampf, so entsteht *3-Keto-1,3-dihydroindazol*, $C_7H_6ON_2$ (I). Bräunliche Krystalle aus A. F. 242°. Dieselbe Verb. entsteht aus *Salicylsäurehydrazid.* Hierbei bildet sich als Nebenprod. *Disalicylsäurehydrazid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $HOC_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4OH$. Weiße Blättchen aus viel A. F. 301°. — *o-Kresotinsäure.* Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Farblose Krystalle. F. 133 bis 134°. — *m-Kresotinsäure.* Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Gelbliche Krystalle. F. 137 bis 138°. — *p-Kresotinsäure.* Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Gelbliche Krystalle. F. 130°.

Alle drei Salze liefern beim Erhitzen untrennbare Gemische, deren N-Gehalt zwischen dem des Hydrazids und dem des Dihydroindazols liegt. — *β-Oxynaphthoesäurehydrazid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (II.). Aus β-Oxynaphthoesäureester u. ½ Tl. Hydrazinhydrat beim Erhitzen. Gelbliche Blättchen aus A. F. 203—204° unter Zers. Bei 180° Bräunung. — *Benzal-β-oxynaphthoesäurehydrazid*, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = HOC_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus 2 g β-Oxynaphthoesäurehydrazid und 1,1 g Benzaldehyd in A. beim Kochen. Gelbliche Krystalle. F. 224,5°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 157 bis 164. 1/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und **W. Tropp**, *Über ditertiäre Alkohole aus Phenanthrenchinon.* Die aus Phenanthrenchinon entstehenden ditertiären Alkohole können als *o-Dichinole* angesehen werden und entsprechen den früher (ZINCKE, BUFF, LIEBIGs Ann. **341**. 351; C. **1905**. II. 1423) untersuchten p-Dichinolen. Es erschien daher möglich, aus ihnen durch Abspaltung von 2 Mol. W. chinoide KW-stoffe zu erhalten.



Es konnten ohne Schwierigkeit verschiedene *ditertiäre Phenanthrenalkohole* (*Dialkyldioxydihydrophenanthrene*) erhalten werden. Doch gelang es nicht, 2 Mol. W. aus ihnen abzuspalten, vielmehr gehen dieselben, wie die gewöhnlichen Pinakone unter Abspaltung von 1 Mol. W. in *ringförmige Pinakoline* über. Doch bleibt die Rk. bei der B. eines α-Pinakolins stehen; ein β-Pinakolin entsteht nicht. Mit Oxydationsmitteln geben die ditertiären Phenanthrenalkohole Diketone, $R \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot R$, die durch Reduktion in saurer Lsg. die Alkohole zurückbilden. Mit PCl_5 reagieren die ditertiären Alkohole im allgemeinen nur unter Wasserabspaltung und Pinakolinbildung; bei der Dimethylverb. (II.) entsteht aber außerdem noch ein Chlorid, $C_{16}H_{13}Cl$, das vermutlich die Konstitution IV. hat. Mit alkoh. KOH läßt sich aus diesem Chlorid HCl abspalten; es entsteht aber nicht der ungesättigte KW-stoff III., sondern ein noch unaufgeklärtes sauerstoffhaltiges Prod.

Experimenteller Teil. *9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethylglykol*), $C_{16}H_{16}O_2$ (II.). Aus 15 g Phenanthrenchinon in Ä. mit Magnesiumjodmethyl (4,6 g Mg, 30 g CH_3J) beim Erwärmen. Farblose, zugespitzte Prismen aus Chlf. oder Bzl.-Bzn., F. 164°; zll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und h. Eg. Liefert keine Acetyl- oder Benzoylverb. Goldgelb l. in konz. H_2SO_4 unter Anhydridbildung. — *1,2 o-Diphenylen-1,2-dimethyläthylenoxyd*, $C_{16}H_{14}O$ (V.). Aus vorstehender Verb. mit PCl_5 oder verd. H_2SO_4 oder Eg. + konz. H_2SO_4. Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Eg. oder A., F. 75°, zll. in Eg. und Bzl., wl. in A. Liefert mit HJ bei 150—160° *9,10-Dimethylphenanthren*, $C_{16}H_{14}$ (VI.). Farblose, zugespitzte Prismen aus verd. Eg., ll. in Eg., Bzl., Chlf., zwl. in A., F. 139°. Ohne Zers. sublimierbar. Bei der Behandlung von Dimethyldioxydihydrophenanthren mit PCl_5 und

$POCl_3$ entsteht als Nebenprod. eine *Verb.* $C_{16}H_{13}Cl$ (IV.). Farblose Spieße aus Bzn., F. 155°, wl. in Bzn., zll. in A. und Ä. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH eine noch nicht näher untersuchte Verb. vom F. 94—95° (weiße Nadeln). — *9,10-Diäthyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-diäthylglykol*), $C_{18}H_{20}O_2$ (VII.). Aus Phenanthrenchinon u. Magnesiumjodäthyl analog der Methylverb. Mkr. Nädelchen aus Methylalkohol, F. 120—122°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert keine Acetylverb. — *1,2 o-Diphenylen-1,2 dialkyläthylenoxyd*, $C_{18}H_{18}O$ (VIII.). Aus Diäthyldioxydihydrophenanthren in h. Eg. mit konz. H_2SO_4. Tafeln oder Prismen aus verd. Eg., F. 65°, ll. in Bzl., A. und h. Eg. Liefert mit HJ anscheinend *9,10-Diäthylphenanthren.* — *9,10-Dipropyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropylglykol*), $C_{20}H_{24}O_2$ (IX.). Aus 10 g Phenanthrenchinon mit 21 g Magnesiumpropylbromid in 100 ccm Ä. Prismen aus verd. Methylalkohol oder Nädelchen aus verd. Eg., F. 155—156°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropyläthylenoxyd*, $C_{20}H_{22}O$ (X.). Aus vorstehender Verb. mit Eg. und H_2SO_4. Tafel oder Prismen aus verd. Eg., F. 83°. Bleibt mit HJ bei 200° unverändert. — *9,10 Dibenzyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzylglykol*), $C_{28}H_{24}O_2$ (XI.). Aus Phenanthren u. 4 Mol. Magnesiumbenzylchlorid. Trikline Prismen aus Chlf. oder Bzl-Bzn., F. 175°, ll. in Bzl., A., Chlf. und h. Eg. Liefert keine Acetylverb. (In einer Fußnote wird ein gefahrloses Verf. zur Darst. größerer Mengen von *Magnesiumbenzylchlorid* beschrieben.) — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzyläthylenoxyd.* $C_{28}H_{22}O$ (XII.). Aus vorstehendem Glykol mit Eg. u. H_2SO_4. Sternförmig gruppierte Prismen aus verd. Eg., F. 143°, ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in A. Wird weder von Hydroxylamin, noch von Phenylhydrazin verändert. Mit HJ entsteht Benzyljodid und Phenanthren. Bei der Einw. von Magnesiumbromäthyl auf vorstehendes Oxyd entsteht eine *Verb.* $C_{30}H_{28}O$ (XIII.). Weiße Nadeln aus A., F. 186—187°, zll. in Eg. und Bzl., wl. in k. A. (Liebigs Ann. **362**. 242—59. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) Posner.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. Über die Einwirkung von Säuren auf Chlorophylle.* Von **Lad. Hildt, L. Marchlewski** und **J. Robel** (vergl. auch C. **1908**. I. 1058. 1630). Die Vff. ziehen aus dieser Arbeit, welche in die Kapitel zerfällt: Historisches, Über Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen, Darstellung des Phyllogens aus Ahornblättern, Phyllogen aus Akazienblättern, Phyllogen aus Ficus repens-Blättern, Chlorophyllan aus Brennesselblättern, Verhalten von Phyllogen, Phäophytin und Chlorophyllan HCl gegenüber, optisches Verhalten des Phyllogens, Phäophytins und Chlorophyllans, quantitative Absorptionsverhältnisse der Phyllogen-Äther-Lösungen, komplexe Metallsalze des Phyllogens und Vergleich des Chlorophyllans mit Phylloxanthin, nachstehende Schlüsse. *Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen* sind identische Substanzen. Phäophytin und Phyllogen, aus Chlorophyll durch Säurewrkg. bei niederer Temp. gewonnen, enthalten in der Regel kein Phyllocyanin, bezw. keine Abbauprodd. der Chlorophylle, welche den äth. Lsgg. durch 15%ige HCl entzogen werden. Es gibt jedoch Phäophytine, bezw. Phyllogene, wie dasjenige der Akazienblätter, welche geringe Mengen von stärker basischen Prodd. enthalten. Möglicherweise wirkt 15%ige HCl auf Phäophytine und Phyllogene derartiger Pflanzen bereits zersetzend unter B. von *Phyllocyanin. Chlorophyllan* wird bei höherer Temp. erhalten u. kann bereits infolge der Wrkg. der Pflanzensäure Zersetzungsprodd. enthalten. Es gelang, ein genuines Chlorophyllan durch entsprechende Reinigung von dem basischen Bestandteil zu befreien, in der Regel wird aber Phyllogen einheitlicher sein als Chlorophyllan. Es ist verfehlt, für die aus Chlorophyll bei gelinder Säurewrkg. entstehenden Prodd. neue Namen einzuführen, und es empfiehlt sich, die Namen Phyllogen u. Phäophytin fallen zu lassen, nur den chronologisch frühesten Namen

Chlorophyllan beizubehalten und Bezeichnungen wie Chlorophyllan α und β oder Chlorophyllan und *Allochlorophyllan* (für die phytolfreien Derivate) anzunehmen. Endlich muß die Lecithinauffassung des Chlorophyllans endgültig fallen gelassen werden.

Aus den Einzelheiten der Abhandlung sei herausgehoben: Auch Chlorophyllpyrrol reagiert wie Hämopyrrol mit Diazoniumsalzen und liefert ein ganz analoges, höchstwahrscheinlich identisches Prod. — *Komplexe Verbindung des Phyllogens mit* $Zn(OH)_2$ *und* CO_2; entsteht, wenn man eine alkoh. Lsg. von Phyllogen bei Siedehitze mit frischgefälltem, gut ausgewaschenem $Zn(OH)_2$ versetzt u. weiter kochend mit CO_2 behandelt; dunkelgrünblaue Masse, l. in Ä. mit grüner Farbe und stark roter Fluorescenz. Auch mit Zinkacetat und Kupferacetat reagiert Phyllogen in essigsaurer Lsg. leicht. Die *Cu-Verb.* zeigt in äth. Lsg. keine Fluorescenz. Auch *Phylloxanthin* liefert mit Zinkacetat eine komplexe Verb. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 261—96. April; Biochem. Ztschr. **10**. 131—66. 5/5. [1/4.] Med.-chem. Lab. d. Univ. Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. II. Über die Umwandlung des Phyllotaonins in Phytorhodine.* Von **Tad. Koźniewski** und **L. Marchlewski**. (Vgl. vorst. Ref. und Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 616; C. **1907**. II. 1418.) *Alkachlorophyll* gibt mit SS. Phyllotaonin und seine Ester. Phyllotaonin wird beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel umgewandelt in *Allophyllotaonin*. Allophyllotaonin ist schwächer basisch als Phyllotaonin, letzteres geht aus der äth. Lsg. in 6%ig. HCl, die Alloverb. nicht in 15%ig. HCl. Die Absorptionsspektra beider Substanzen sind verschieden. Allophyllotaonin wird durch Alkali leicht, besonders beim Erwärmen, in Phyllotaonin umgewandelt. Die gegenseitige Umwandlung dieser Phyllotaonine beruht wahrscheinlich auf der Öffnung, bezw. Schließung einer Lactamgruppierung. — Nach ihren Verss. glauben die Vff., daß Allophyllotaonin durch SS. bei Anwesenheit von A. bei höherer Temp. in Farbstoffe umgewandelt wird, welche mit den Phytorhodinen von WILLSTÄTTER und MIEG (LIEBIGS Ann. **350**. 1; C. **1907**. I. 267) identisch sind. Danach verläuft die Umwandlung des Alkachlorophylls in die Phytorhodine in zwei Phasen, wobei die erste die B. des Phyllotaonins, bezw. Allophyllotaonins ist. Ein auffallender Unterschied zwischen Phyllotaonin und Phytorhodin besteht im Verhalten zu Alkalien bei hoher Temp., Phyllotaonin bildet das beste Ausgangmaterial für die Darst. des Phylloporphyrins, aus Phytorhodin entsteht diese Substanz nicht.

Aus den Einzelheiten sei herausgehoben: Statt des Ba-Salzes des *Alkachlorophylls* stellten die Vff. das *K-Salz* her (grünes Pulver) und zers. dieses mit konz. HCl; dabei entsteht *Allophyllotaonin* als Hauptprod. neben wl. Nebenprodd.; es krystallisiert aus A. in feinen Nadeln. Über das *spektroskopische Verhalten* aller dieser Körper, besonders auch der in dieser Beziehung noch nicht untersuchten *Phytorhodine* vergleiche das Original. — *Phytorhodin f* ist wahrscheinlich mit *Phylloxanthrubin* identisch. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 247—61. April; Biochem. Ztschr. **10**. 472—85. 23/6. [21/5.] Medizin.-chem. Inst. der Univ. Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Euler und E. Nordenson über Möhrencaroten* (vgl. S. 797). Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher (vgl. Chemie des Chlorophylls. Hamburg 1895. S. 70) die Behauptung, Caroten gäbe beim Oxydieren ein cholesterinartiges Prod., widerlegt hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 554. 25/8. [16/7.].) BUSCH.

Otto Leers, *Über Photomethämoglobin. Photomethämoglobin* geht durch kräftige Reduktionsmittel oder durch Fäulnis in reduziertes Hb über. Im Spektrum der

Photomethämoglobinlsg. ist ein breites Band im Grün zwischen *D* u. *b*, entsprechend $\lambda = 583-522$, dessen Lage in neutraler, schwach saurer oder alkal. Rk. dieselbe bleibt. Absolute Verdunklung beginnt kurz vor F. Bei Prüfung einer großen Zahl Methämoglobin bildender Stoffe ergab sich, daß die Umwandlung des Methämoglobins in Photomethämoglobin nur in den mit Ferri- u. Ferrocyankalium bereiteten (neutralen wie alkal.) Methämoglobinlsgg. zu erreichen war; es gelang aber auch in den anderen Methämoglobinlsgg. sofort, nachdem eine kleine Quantität Ferricyankalium in Substanz oder anderer Cyanverb. hinzugefügt worden war. Auf diese Weise erhaltene Photomethämoglobinlsgg. geben in stärkerer Konzentration die charakteristischen Blausäurerkk. Das Photomethämoglobin ist sehr vergänglich. — Die Unterss. bestätigen die Ansicht, daß Photomethämoglobin und Cyan(met)hämoglobin identische Modifikationen des Blutfarbstoffs sind. (Biochem. Ztschr. **12**. 252 bis 258. 8/8. [14/7.] Univ.-Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde.) Rona.

Louis Kahlenberg und **Robert K. Brewer**, *Gleichgewicht im System: Silbernitrat und Pyridin.* Das vollständige Gleichgewicht aller Systeme, die sich aus den beiden Stoffen *Silbernitrat* und Pyridin aufbauen lassen, wurde durch Aufnahme der Löslichkeitskurve zwischen —48,5°, dem F. des Pyridins, und +110° festgestellt. Die kryohydratische Temperatur beträgt —65°, zwischen ihr u. der Temperatur 110° liegen 3 Knickpunkte der Löslichkeitskurven, entsprechend den drei festen Bodenkörpern $AgNO_3 \cdot 6C_5H_5N$, $AgNO_3 \cdot 3C_5H_5N$ u. $AgNO_3 \cdot 2C_5H_5N$. Die erste Verb. ist zum ersten Mal dargestellt worden; ihre Krystallform ließ sich nicht feststellen, da sie sich oberhalb —25° zu rasch zersetzt. Die Verb. mit 3 Pyridinmolekeln wandelt sich bei +48,5° um; die Verb. mit 2 Pyridinmolekeln schmilzt bei +87° unzersetzt. (Journ. of Physical Chem. **12**. 283—89. April. [Jan.] Lab. of Phys. Chem. University of Wisconsin, Madison.) Sackur.

Physiologische Chemie.

Wl. Butkewitsch, *Die Umwandlung der Eiweißstoffe in verdunkelten grünen Pflanzen.* Unterss. an erwachsenen, unter normalen Bedingungen entwickelten Hafer- und Bohnenpflanzen ergaben, daß in den verdunkelten Pflanzen *Asparagin*, ebenso wie in Keimlingen, wenn nicht vollständig, so doch jedenfalls zum Teil durch sekundäre Umwandlung der primären Prodd. des Eiweißzerfalls (Leucin, Tyrosin) entsteht. (Biochem. Ztschr. **12**. 314—30. 8/8. [5/7.] Nowo-Alexandria, Rußland. Pflanzenphysiol. Lab. des Inst. für Land- u. Forstwirtschaft.) Rona.

Guido Borghesani, *Neue Studien über den Mais. Beitrag zur chemischen Kenntnis italienischer landwirtschaftlicher Produkte. Italienischer Mais* enthielt, auf Trockensubstanz bezogen, in % 3,21 Pentosane (mittlere Abweichung 0,42) und 0,237 Lecithin (mittlere Abweichung 0,017). Diese Daten sind charakteristisch für den italienischen Mais besonders im Vergleich zum amerikanischen. Hervorzuheben ist noch, daß das Verhältnis zwischen Fett (Mittel von 4 Bestst. 4,16%) u. Lecithin (Mittel 0,24%) im italienischen Mais, bezogen auf die Trockensubstanz, eine charakteristische Konstante = 17,5 (mittlere Abweichung 0,48) darstellt. (Staz sperim. agrar. ital. **41**. 233—40. [Mai.] Bologna. Chem. Lab. d. K. Zölle.) Roth-Cöthen.

Nils Andersson, *Über das Verhalten des Blutzuckers beim Aderlaß.* Verss. an Kaninchen zeigen, daß der Blutzuckergehalt unverändert bleibt, wenn die Blutentnahme unmittelbar nach dem vorhergehenden Aderlaß stattfindet; bereits nach 5 Min. steigt die Blutzuckerkonzentration beträchtlich an. Nach u. nach steigt der

Zuckergehalt weiter an, und die Vermehrung kann nach $^1/_2$ Stde. ca. 191,7% betragen. Dies Ansteigen scheint von der zuerst entnommenen Blutmenge unabhängig zu sein. Der nach Vergärung zurückgebliebene „Restzucker" erwies sich im normalen Blut konstant, nämlich 0,3%. Da der Gesamtzucker auch ziemlich konstant (0,12—0,14%) ist, so kann man den Restzucker zu 25% u. Traubenzucker zu 75% des Gesamtzuckers schätzen. Von Wichtigkeit ist, daß der Restzucker bei Hyperglucämie vermehrt gefunden ist, und zwar steigt er ungefähr in derselben Proportion wie der Traubenzucker empor. Die Unterss. über die Natur des Restzuckers sprechen dafür, daß hier eine Pentose vorliegt. (Biochem. Ztschr. **12**. 1—7. 22/7. [10/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Kurt Meyer, *Versuche über die chemische Natur der hämolytischen Immunkörper.* Vf. ging bei seinen Verss. von einem im Vakuum eingetrockneten Hammelblut-Kaninchenimmunserum aus, von dem 0,05 mg, aufgelöst in 1 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg., bei Zusatz von 0,04 ccm frischen Meerschweinchenserums 1 ccm 5%ige Hammelblutkörperchen-Aufschwemmmung eben komplett lösten. Gehört der hämolytische Immunkörper zu den Lipoiden, so muß er sich mit den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln extrahieren lassen. Dies war nicht der Fall. Die Löslichkeitsverhältnisse des hämolytischen Immunserums sprechen mithin gegen seinen Lipoidcharakter. — Vf. wandte sich, da an eine Kohlehydratnatur der Immunstoffe nicht zu denken war, denjenigen Verff. zu, die bei der Trennung der Eiweißkörper geübt werden, um etwa die Eiweißnatur der Immunstoffe darzutun. Die Verss. begannen mit Studien über die Verteilung des Hämolysins zwischen den einzelnen Fraktionen des Blutserums. Ein Teil der Dialysierverss. ergab, daß das Hämolysin mit dem im W. unl. Globulinanteil nicht ausfällt, sondern zur vereinigten wasserlöslichen Globulin- und Albuminfraktion geht. Bei anderen Verss. dieser Art dagegen verblieb der Immunkörper an dem Globulinnd. Die Differenz erklärt sich daraus, daß Vf. einmal mit einem eingetrockneten, das andere Mal mit einem frischen Serum arbeitete. Beim Eintrocknen eines hämolytischen Serums ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse des Immunkörpers. Jedenfalls geht aus den Verss. hervor, daß sich durch die Dialyse eine merkliche Anreicherung des Immunkörpers in bestimmten Fraktionen nicht erreichen läßt.

Es wurde dann die fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat auf das Immunserum angewandt, mit Beschränkung auf $^1/_3$- u. $^1/_2$-Sättigung. Die Albuminfraktion war frei von hämolytischem Immunkörper; eine weitere Beschränkung desselben auf einzelne Fraktionen der Globuline ließ sich nicht erreichen, ebensowenig scheint eine Anreicherung des Immunkörpers in bestimmten Fraktionen in dem Sinne, daß seine Menge im Verhältnis zum Eiweißgehalt steigt, stattzufinden. Weiter wurden Methoden, die sich bei Darst. anderer wirksamer Substanzen, so der Fermente aus Eiweißgemischen, bewährt hatten, auf das hämolytische Serum angewandt, ferner wurde sein Verhalten zu chemischen Eingriffen (Oxydation mit $KMnO_4$, H_2O_2, Reduktion mit Natriumamalgam, Einw. von N_2O_3) und zu Fermenten untersucht. Die Zerstörbarkeit des Immunkörpers durch das Pankreasferment deutet auf seine Eiweißnatur; sein Verhalten gegen chemische Reagenzien spricht nicht dagegen. In seinem Verhalten gegenüber elektropositiven und -negativen Kolloiden, bezw. Suspensionen folgt er den Eiweißkörpern. (Arch. f. Hyg. **67**. 114—33. Juli. [10/2.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.) PROSKAUER.

O. Harzbecker und **A. Jodlbauer**, *Über den zeitlichen Ablauf der Hämolyse bei der Belichtung sensibilisierter roter Blutkörperchen.* Sowohl bei den Verss. mit Eosin als bei denen mit dichloranthracendisulfosaurem Natrium als Sensibilisatoren tritt die Hämolyse erst nach längerer Belichtungsdauer in Erscheinung und wird

ganz allmählich vollständig. Für den zeitlichen Ablauf der Hämolyse ist es gleichgültig, ob der fluorescierende Stoff nur innerhalb oder außerhalb u. innerhalb der Zelle wirkt. — Schon die Belichtungsdauer von 1 Min. führt zu einer Zellschädigung, die sekundär im Dunkeln eine Totalhämolyse zur Folge hat zu einer Zeit, wo unbelichtete Blutkörperchen noch keine Veränderung zeigen. Die Hämolyse trat bei den mit $^1/_{2500}$ Mol. Eosin sensibilisierten Blutkörperchen in der gleichen Zeit und Stärke ein wie bei den nicht sensibilisierten. Die Belichtung im ersten Falle führt zu einer Hämolyse mit Zellauflösung, während die Belichtung des hängenden Tropfens zu einer ohne Zellauflösung führt. (Biochem. Ztschr. **12**. 306—13. 8/8. [15/7.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Haensel, *Über den Glykogengehalt des Froschlaiches.* Die Best. des *Glykogens* (nach PFLÜGER) ergab an drei zu verschiedenen Zeiten dem Teich entnommenen Proben *Froschlaich* (auf Trockensubstanz bezogen) folgende Werte: 4,085%, 2,213%, 1,287%. Gewogene Mengen frischen Laiches (100 g) in Lsgg. (1% im Teichwasser) von Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker und Glycerin gebracht und auf Glykogen untersucht, zeigten, daß durch Zuführung von Rohrzucker, Traubenzucker und Milchzucker eine ganz erhebliche Vermehrung des Glykogens stattfindet. Der Höchstgehalt ist im Traubenzuckerlaich festzustellen; das Glykogen der Glycerinlsg. weicht um ein weniges von dem des Kontrollvers. ab. (Biochem. Ztschr. **12**. 138—42. 22/7. [26/6.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. für exper. Therapie.) RONA.

Tadasu Saiki, *Chemische Untersuchung der nichtgestreiften Säugetiermuskeln.* Als Ausgangsmaterial diente der Magen und die Harnblase vom Schwein. Die Unterss. des Vfs. bestätigten den höheren Wassergehalt der nichtgestreiften Muskeln den gestreiften gegenüber. Glykogen konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. In beiden Organen wurde Paramilchsäure aufgefunden und als Zn-Salz isoliert. Magenmuskeln enthielten 0,05%, Harnblasenmuskeln 0,07%. Der Gehalt an Kreatin u. Kreatinin war geringer als in gewöhnlichen Muskeln. Von *Purinbasen* wurden aufgefunden *Hypoxanthin*, u. zwar frei vorkommend, ferner Spuren von *Guanin* u. *Adenin*. *Xanthin* wurde nicht aufgefunden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Unterss. KOSSELS überein, daß Adenin und Guanin in Fleischextrakt nur in Spuren vorkommen. Der Hämoglobingehalt wurde zu 0,03% festgestellt, der Gehalt an Konnektivgeweben betrug bei den Magenmuskeln des Schweines 1,5—2,9%, bei den Blasenmuskeln 3,0—3,2%. Der Gehalt an Na, Fe, Ca, Cl ist bei den trockenen, fettfreien, nichtgestreiften Muskeln höher als bei den gewöhnlichen Muskeln. Während bei den gestreiften Muskeln Kalium dem Natrium gegenüber vorherrscht, und ebenso Magnesium dem Calcium gegenüber, ist dies bei den nichtgestreiften Muskeln nicht der Fall. Auffallend ist der hohe Gehalt an Calcium. Auch über die Muskelstarre finden sich einige Angaben. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 483—95. Juni. [7/4.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Doris-L. Mackinnon und **Fred Vles**, *Über die optischen Eigenschaften einiger kontraktiler Elemente.* Vff. haben die Beziehung der Doppelbrechung und der Depolarisation bei verschiedenen kontraktilen Organen untersucht und gefunden, daß sich letztere in bezug auf ihr Verhalten zwischen gekreuzten Nicols in zwei Gruppen teilen lassen: die muskulären Elemente erhellen das Lichtfeld durch Doppelbrechung, Flimmer-Flagellen durch Aufhebung der Polarisation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 388—90. [17/4.*].) LÖB.

J. E. Abelous und **E. Bardier**, *Über das Urohypertensin.* Vff. nennen *Uro-*

hypertensin eine Substanz, welche sie aus einem Ätherextrakt des *Urins* mit Oxalsäure gefällt hatten. Das Urohypertensin übt in wss. Lsg. eine gefäßverengende Wrkg. aus. Diese ist peripherischen Ursprungs und erfolgt hauptsächlich durch Reizung der peripherischen Ganglien des großen Sympathikus und in geringerem Grade durch Reizung der Gefäßmuskelfasern. Neben der gefäßverengenden und blutdrucksteigernden Wrkg. zeigt sich ein Einfluß auf das Respirationszentrum (Polypnoe) und auf einige Sekretionen (Speichel, Tränen). (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 208—9. [20/7.*].) GUGGENHEIM.

Keith Lucas, *Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit im Nerven.* Vf. glaubt, daß die Best. des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\text{Geschwindigkeit bei Tn} + 10}{\text{Geschwindigkeit bei Tn}}\right)$ bei verschiedenen Prozessen im Nerven und im Muskel einen Beitrag zur Charakterisierung dieser Vorgänge zu bieten vermag. Er bestimmt diesen Koeffizienten in den Nerven des Frosches und findet für Tn = 8,0 und 9,0° einen Mittelwert von 1,79. Dieser Koeffizient stimmt ungefähr überein mit dem von WOOLLEY (vgl. folgendes Ref.) für den Froschmuskel gefundenen Wert. (Journ. of Physiol. **37**. 112—21. 30/6. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

V. J. Woolley, *Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit und der latenten Periode im Muskel* (vgl. vorstehendes Ref.). Mit dem von KEITH LUCAS (Journ. of Physiol. **34**. 51) beschriebenen App. wurde bei verschiedenen Tempp. die Zeit gemessen, welche eine Induktionswelle beim Durchgang zwischen 2 Punkten längs eines Muskels gebraucht. Die Zeit, die verstreicht vom Durchgang der Induktionswelle bis zum Erscheinen der Kontraktionswelle am einen Ende, wird als Latenzperiode bezeichnet, während der Zeitraum bis zum Beginn der Kontraktion am anderen Ende die Leitungszeit der Kontraktionswelle im betrachteten Muskelstück angibt. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Kontraktionswelle im Sartorius des Frosches schwankte in den verschiedenen Muskeln zwischen 1,46 und 2,37. Der Mittelwert der Temperaturkoeffizienten zwischen 5 und 15° ist 2,01, zwischen 10 und 20° = 1,79. Der Temperaturkoeffizient der Latenzperiode der Kontraktion im selben Muskel schwankte zwischen 2,65 und 4,47. Mittelwerte für den Intervall 5—15° = 3,34 und 3,51 für 10—20°. (Journ. of Physiol. **37**. 122—29. 30/6. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

E. V. Mc Collum und **E. B. Hart**, *Über das Vorkommen eines phytinspaltenden Fermentes in tierischen Geweben.* Aus ihren Verss. über die Auffindung einer *Phytase*, eines *phytinspaltenden Fermentes* folgern Vff., daß die Leber und das Blut in der Lage sind, die Salze des Phytins (Anhydrooxymethylendiphosphorsäure) unter B. von anorganischer Phosphorsäure zu spalten. Das Na-Salz des Phytins wurde durch Extraktion von Weizenkleie gewonnen. Die wss. oder glycerinhaltigen Organextrakte wurden bei 38—40° unter Zusatz von Chlf. und Toluol mit der Phytinlsg. behandelt. Nach 1—2-tägigem Stehen wurde die Mischung erhitzt, und die Eiweißkörper wurden unter geringem Zusatz von Essigsäure durch Koagulation entfernt. Die entstandene Phosphorsäure wurde durch neutrale Ammoniummolybdatlsg. bei Ggw. einer Spur HNO_3 gefällt. Muskel- und Nierenextrakte enthielten keine Phytase. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 497—500. Juni. [20/4.] Wisconsin. Experiment Station. Agricult. Chem. Lab. Zweite Mitteilung.) BRAHM.

L. Michaelis, *Nachtrag zur Absorptionsanalyse der Fermente.* (cf. S. 83.) Arbeitet man mit sehr verd. Lsgg., so wird auch das *Pepsin* von Kaolin vollkommen adsorbiert: es ist, wie alle bisher untersuchten animalischen Fermente, amphoter.

Ein sicherer Einfluß der Rk. des Mediums auf die Adsorbierbarkeit des Pepsins war nicht nachweisbar. Irgend eine Differenz des Pepsinpräparates bezüglich seiner Adsorbierbarkeit in seinen beiden Eigenschaften als Pepsin u. als Lab hat sich nicht ergeben. (Biochem. Ztschr. **12**. 26—27. 22/7. [22/6.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RONA.

C. Hugh Neilson und **D. H. Lewis**, *Der Einfluß der Nahrung auf die amylolytische Kraft des Speichels.* Auf Grund ihrer Unterss. an Menschen, die zum Teil einer kohlehydrat-, zum Teil einer eiweißreichen Kost ausgesetzt wurden, konnten Vff. feststellen, daß in ersterem Falle der Speichel eine stärkere amylolytische Kraft besitzt, die länger vorherrscht, als bei eiweißreicher oder gemischter Kost. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 501—6. Juni. [20/4.] St. Louis. Univ. Physiolog. Dep.) BRAHM.

Hans Aron, *Kalkbedarf und Kalkaufnahme beim Säugling und die Bedeutung des Kalkes für die Ätiologie der Rachitis.* (cf. Biochem. Ztschr. **8**. 1; C. **1908**. I. 1720.) Vf. führt in seiner kritischen Darlegung der die Rachitisfrage betreffenden Tatsachen aus, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß eine ganze Zahl von Fällen rachitischer Erkrankungen der Knochen, wie man sie bei Muttermilchnahrung beobachtet, auf eine ungenügende Kalkzufuhr in der Nahrung zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. **12**. 28—77. 22/7. [15/6.] Berlin. Physiolog. Inst. der K. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Arnold Orgler, *Berichtigung.* Vf. berichtigt einige von ihm in der Kritik der Arbeit von H. ARON u. SEEBAUER (Biochem. Ztschr. **8**. 10; C **1908**. I. 1720) gemachte Ausführungen (vgl. S. 85). (Biochem. Ztschr. **12**. 335—36. 8/8. [7/7.]) RONA.

Leonhard Hill und **Martin Flack**, *Die Wirkung von Kohlendioxydüberschuß und von Sauerstoffmangel auf die Atmung und den Kreislauf.* An Hand von Blutdruck- und Atmungskurven verfolgen Vff. nach einer ausführlichen Besprechung früherer Verss. den Einfluß verschiedener Konzentrationen von CO_2 und von O auf die Atmung und den Kreislauf von Hunden und Katzen. Bei *CO_2-Überschuß* beobachtet man zuerst (von 6—35 %) vermehrte Atmung, die mit steigendem CO_2-Partialdruck zunimmt. Dieses Verhalten zeigt sich am deutlichsten bei einem Prozentgehalt von 15—30 % CO_2. Wird der CO_2-Gehalt größer als 30—35 %, so tritt eine beklemmende und narkotische Wrkg. auf, die bei sehr hohen Konzentrationen (80 %) mit einer vollständigen Hemmung der Atmung endet. Der Blutdruck erfährt am Anfang ebenfalls eine Erhöhung. Diese Wrkg. ist am besten ausgeprägt von 15 bis 22 % CO_2. Bei 34 % beginnt das CO_2 auf den Herzmuskel einen hemmenden Einfluß auszuüben, von dem er sich durch reine Luft und Massage leicht erholt. Vff. glauben, daß in den durch Sauerstoffmangel verursachten Vergiftungsfällen (CO- und Nitritvergiftung) und in Ertrinkungs-, Erstickungs- und Chloroformvergiftungsfällen der atmungsbefördernde Einfluß eines kleineren CO_2-Überschusses die künstliche Atmung wirksam zu unterstützen vermag. Was die Wirkungsweise des CO_2-Überschusses anbetrifft, so scheint sowohl die Hemmung der Herztätigkeit, wie die Steigerung des Blutdruckes eine direkte Wrkg. auf die betreffenden Zentren zu sein. Auch der Einfluß auf die Atmungstätigkeit scheint einem direkten und nicht einem reflektorischen (vom Trigeminus oder Vagus übermittelten) Reiz zu entspringen. *Sauerstoffmangel* ruft anfangs eine vermehrte Atmung hervor, die von einer Steigerung des Blutdruckes gefolgt ist. Zuletzt wird die Atmung gehemmt. Gleichzeitig beginnt der Blutdruck zu sinken, dabei nimmt durch Reizung des Vaguszentrums die Herztätigkeit allmählich ab. Nach längerer Unterbrechung der Respiration finden bei stets sich verminderndem Blutdruck und abnehmender

Herztätigkeit einige vereinzelte krampfhafte Atmungsverss. statt. Bei Wiederherstellung der normalen Atmungsverhältnisse steigt der Blutdruck in sehr kurzer Zeit über das ursprüngliche Niveau.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. der Alveolarluft, wenn der Atem, solange als möglich, angehalten wird. Diese Unterss. wurden 1. unter gewöhnlichen Bedingungen gemacht, 2. nach Einatmung von O, und 3. nach Muskelarbeit. Um zu sehen, ob das Anhalten des Atems irgend einen Effekt auf die Zirkulation ausübt, wurden die dabei erhaltenen Resultate den Beobachtungen gegenübergestellt, die erhalten wurden, wenn in einem geschlossenen Gummischlauch ein- und ausgeatmet wurde. Es zeigte sich dabei, daß die Unfähigkeit, den Atem anzuhalten, mehr vom O-Mangel abhängt als vom CO_2-Überschuß. Das Vermögen, den Atem zurückzuhalten, wird sehr stark erhöht, wenn man einen Überschuß von O in den Lungen hat. Aus- u. Einatmen in einem kleinen geschlossenen Raum vermehrt das Vermögen, einem O-Mangel oder CO_2-Überschuß zu widerstehen, da dabei keine mechanische Hinderung der Zirkulation auftritt. Wenn im O-Überschuß aus einem abgeschlossenen Raum geatmet wird, so kann der CO_2-Gehalt der Exspirationsluft bis 10% erreichen, bevor von neuem Atem geschöpft werden muß. Bei Muskelarbeit scheint die vermehrte Atmung eher durch CO_2-Überschuß veranlaßt zu sein als durch O-Mangel. (Journ. of Physiol. **37**. 77—111. 30/6. London. Physiol. Lab. of the Medical Coll.) GUGGENHEIM.

T. Stuart Hart, *Bemerkungen zu der Folinschen Trennungsmethode des Acetons und der Acetessigsäure.* Durch eine Reihe von Verss. konnte Vf. feststellen, daß in gewissen Fällen die Ausscheidung des Acetons konstanter ist, als die der Acetessigsäure. Ein konstantes Verhältnis zwischen der Aceton- u. Acetessigsäureausscheidung ist nicht vorhanden. Bei Zunahme der Gesamtausscheidung wird dieselbe durch eine Vermehrung der Acetessigsäureausscheidung bedingt. Die FOLINsche Methode erwies sich als sehr brauchbar. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 473—76. Juni. [21/2.] New-York City. Lab. von E. G. JANEWAY.) BRAHM.

Claudio Fermi, *Über das Tollwutimmunisierungsvermögen der normalen Nervensubstanz des Menschen und verschiedener Tierklassen. Interessante Unterschiede zwischen verschiedenen Nervensubstanzen.* Vf. stellt fest, daß das Immunisierungsvermögen der Nervensubstanz nicht von dem Gehalt an *Lipoiden* wie Cholesterin und Lecithin abhängt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 231—40. Mai. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

H. D. Dakin, *Mitteilungen über den relativen Absorptionsgehalt optisch isomerer Körper durch die Därme.* Durch eine Reihe von Verss. an anästhetisierten Hunden konnte Vf. nachweisen, daß die lebenden Zellen der Darmschleimhäute keine selektive Absorptionswrkgg. auf optisch-aktive Körper ausüben. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 437—38. Juni. [13/4.] New-York. Lab. von C. A. HERTER.) BRAHM.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* IX. Mitteilung. **Ernst Haas**, *Über die Beziehungen zwischen der stündlichen Stickstoffausscheidung und der Darmresorption in ihrer Abhängigkeit von Ruhe, Arbeit und Diurese.* Als die hauptsächlichen Ergebnisse der Arbeit sind vom Vf. die folgenden hervorgehoben. Nach einer einmaligen Eiweißzufuhr zeigt die zugehörige Kurve der stündlichen N-Mengen im Harn während der ersten 8 Stdn. eine sozusagen unveränderliche, nur relativ verschobene Form. Konstant erscheinen zwei, oft auch drei Maxima, das erste in der 2. Stde., das zweite in der 5. und das seltenere dritte in der 7. Stde. Die erste Erhebung ist zum größten Teile zurückzuführen auf eine Aus-

schwemmung N-haltiger Abbauprodd. aus den Geweben, hervorgerufen durch die bei der Mahlzeit miteingeführte Fl. Die zweite durchaus konstante Erhebung in der 5. Stde., sowie die inkonstantere in der 7. ist ein Ausdruck für die zu dieser Zeit intensivsten Resorptionsvorgänge im Darm und den Übergang der resorbierten Stoffe ins Blut. Intensive Arbeit des Organismus, sowie absolute Ruhe während der ersten 8 Stdn. nach einer einmaligen Eiweißzufuhr haben keinen merkbaren Einfluß auf die Menge des während dieser Zeit ausgeschiedenen Stickstoffs. Mit gesteigerter Harnmenge infolge künstlich erzeugter Diurese geht auch beim nicht hungernden Menschen bis zu einem gewissen Grade eine gesteigerte N-Ausfuhr parallel; diese rührt nicht von einer gesteigerten Eiweißzers. her, sondern von einer Ausschwemmung N-haltiger Zerfallsprodd. aus den Geweben. Die Wrkg. dieser Ausschwemmung kann deutlich nachgewiesen werden mit einer dem Vers. vorgeschalteten Ausspülung der Gewebe, da derselben jedesmal im Vers. selbst ein sehr merklich herabgesetztes N-Quantum entspricht. Und zwar beträgt nach vorhergehender gründlicher Ausspülung bei Vfs. Versuchsanordnung die Menge des im Harn erscheinenden N konstant 65% des aufgenommenen. Diese Zahl stellt also eine individuelle Konstante dar. (Biochem. Ztschr. **12**. 203—47. 8/8. [25/6.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

N. Watermann und **H. J. Smit**, *Nebenniere und Sympathicus.* Nach den Unterss. der Vff. (Näheres cf. Original) ist die pro ccm Cavablut dem Kreislauf zugeführte Adrenalinmenge (beim Kaninchen) = 0,0000001 g, also nur $^1/_5$ von der von EHRMANN berechneten. Elektrische Reizung der Nebenniere vermehrt die ausgeschiedene Adrenalinmenge. Der Zuckerstich ruft eine Adrenalinämie hervor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **124**. 198—214. 11/8. Rotterdam. Reichsseruminst.) RONA.

K. B. Lehmann, *Neue Untersuchungen über die quantitative Absorption einiger giftiger Gase von Tier und Mensch durch den Respirationstraktus und seine Teile.* Diese in Gemeinschaft mit **Johannes Wilke**, **Jiro Yamada** und **Joseph Wiener** ausgeführten Unterss. erstrecken sich auf NH_3, HCl, SO_2, Essigsäure u. CS_2. (Arch. f. Hyg. **67**. 57—98. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Cramer, *Über die Assimilation von parenteral eingeführtem Eiweiß.* Die parenterale Einführung des Eiweißes (Eiereiweiß) geschah durch intraperitoneale Injektion in Kaninchen. Die Assimilation dieses parenteral eingeführten Eiweißes wurde kontrolliert durch Best. des im Harn ausgeschiedenen, nicht resorbierten Anteiles. Es findet stets teilweise Assimilation statt. Diese ist einige Zeit nach der Fütterung bedeutend intensiver, als wenn das Tier sich im nüchternen Zustand befindet. Nach wiederholter Injektion ist das Assimilationsvermögen bedeutend vermehrt. Vf. glaubt, daß die Assimilation des parenteral eingeführten Eiweißes an die Tätigkeit (Phagocytose) der Leukocyten gebunden ist. Damit bringt er die beim verdauenden Tier beobachtete vermehrte Assimilation in Zusammenhang. Auch die verminderte Albuminurie nach experimentell erzeugter Leukocytosis (Injektion steriler Salzlsg.) scheint diese Ansicht zu stützen. Aus diesen Tatsachen und weil normale Personen nach enteraler Einnahme von viel Eiweiß Albuminurie zeigen, schließt Vf., daß Eiweiß normalerweise assimiliert werden kann, ohne daß im Darmkanal eine vollständige Aufspaltung in die Komponenten vorauszugehen braucht. (Journ. of Physiol. **37**. 146—57. 30/6. Edinburgh. Physiol. Abteil. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Harold Pringle und **W. Cramer**, *Über die Assimilation von enteral eingeführtem Eiweiß.* Mit SCHRYVERS Methode wurde der Reststickstoff von Blut, Blutkörperchen, Serum, Darmschleimhaut und Lymphknoten der Eingeweidewände

bei gefütterten Tieren bestimmt und mit dem Reststickstoff derselben Elemente bei hungernden Tieren verglichen. Es zeigte sich, daß der inkoagulable N der Darmschleimhaut bei verdauenden gegenüber hungernden Tieren deutlich (um 4 %) vermehrt ist. Die größte Zunahme (6,27 %) zeigt der Rest-N der Lymphknoten. Auch das Blut der verdauenden Tiere zeigt eine kleine Vermehrung des nicht koagulierbaren Stickstoffanteiles, ein Teil dieser Zunahme muß den Blutkörperchen zugeschrieben werden. Vff. schließen aus ihren Befunden, daß die Leukocytentätigkeit bei der Eiweißassimilation eine Rolle spielt (vgl. vorstehendes Ref.). (Journ. of Physiol. **37**. 158—64. 30/6. Edinburgh. Physiol. Abteil. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Heinrich Gerhartz, *Zur Physiologie des Wachstums.* Die eingehenden Unterss. des Vfs., auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, zeigen, daß der Erhaltungsbedarf für den wachsenden Hund nicht eine einfache und genaue Funktion der jeweiligen Größe der aus dem Körpergewicht in der üblichen Weise abgeleiteten Körperoberfläche ist. Er liegt in den ersten Lebenswochen nach dem Entwöhnen beträchtlich höher als in den späteren Wachstumsperioden. Er ist unabhängig von der Zufuhrgröße und kann deshalb nicht im Sinne einer spezifisch-dynamischen Wrkg. der gereichten Nährstoffe (RUBNER) gedeutet werden. Während in der früheren Lebensepoche die Zahlen recht differieren, werden später die den einzelnen Individuen zukommenden Werte fast gleich. — Der Energiewert, aus dem der Anwuchs bestritten wird, bleibt die Zeit der Entw. hindurch ebenfalls nicht konstant. Das Gesamtbild der Verss. lehrt, daß den einzelnen Tieren verschiedene spezifische Wachstumsart zukommt, d. h. der Zuwachs an Gewicht ist nicht für beliebige Zufuhr, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen proportional den für den Anwuchs disponiblen Energiemengen. Der optimale Zuwachs ist spezifisch verschieden. (Biochem. Ztschr. **12**. 97—118. 22/7. [6/6.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. K. Landw. Hochschule.) RONA.

Renato de Nicola, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das normal und auf das fettig degenerierte Herz.* $BaCl_2$ ist ein myokardisches Gift mit ausgeprägter Muskelwrkg., was daraus hervorgeht, daß es bei fettig degenerierten Herzen, je nach dem Grade der Entartung wenig oder gar nicht die Herzbewegung beeinflußt u. den Tod nur durch Erschöpfung bewirkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 219—30. Mai. Neapel. Inst. f. allgemeine Pathologie der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Arthur R. Cushny, *Die Wirkung von optischen Isomeren. III. Adrenalin.* (Frühere Mitteilungen vgl. Journ. of Physiol. **30**. 176; **32**. 501; C. **1903**. II. 1458; C. **1905**. II. 564.) Natürliches l-Adrenalin übt auf den Blutdruck einen doppelt so starken Einfluß aus als das synthetisch dargestellte d l-Adrenalin. Vf. vermutet deshalb, daß d-Adrenalin überhaupt keine Wrkg. auf den Blutdruck und andere durch natürliches Adrenalin affizierte Organe ausübt. Die Prüfung eines teilweise von der l-Komponente befreiten d l-Adrenalins stützt diese Vermutung. (Journ. of Physiol. **37**. 130—38. 30/6. London. Pharmacol. Lab. Univ. Coll.) GUGGENHEIM.

A. Brissemoret und **J. Chevalier**, *Über die pharmakodynamische Wirkung des Cyclohexans und einiger seiner Derivate.* Die Wrkg. des *Cyclohexans*, C_6H_{12}, des *Cyclohexanols*, $C_6H_{11}OH$, des *Quercits*, $C_6H_6(OH)_5$, und des *Inosits*, $C_6H_6(OH)_6$, auf das überlebende Herz (Methode LANGENDORFF) wurde geprüft, indem man diese Substanzen in wss. Lsg. der LOCKEschen Durchströmungsflüssigkeit zufügte. Es zeigte sich bei sämtlichen Derivaten eine zweifache Wirkungsweise: 1. eine Reizung der intracardialen Nervenapparate, 2. eine Kontraktion des Herzmuskels. Die Einführung einer einzigen Alkoholgruppe (Cyclohexanol) vermehrt die Nerven-

wirkung, während die Anhäufung mehrerer OH-Gruppen (Quercit und Inosit) die Giftigkeit und die Nervenreizung vermindert u. die Muskelwirkung verstärkt. Vf. glaubt, daß in mehreren therapeutisch verwendeten Produkten (Fleischextrakt, Mistel-, Cochenille- und Nußbaumblätterextrakt die Wirkung auf die Muskelfaser teilweise dem in den Extrakten enthaltenen Inosit zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 217—19. [20/7.*].) GUGGENHEIM.

Leonhard Wacker, *Über die Wirkung der Saponinsubstanzen. Saponin*, Hunden (von ca. 7 kg Gewicht) 6 Wochen lang täglich per os verabreicht, wurde in Dosen von 0,5 g bis auf wenigen Ausnahmen gut vertragen, während größere Dosen Erbrechen verursachten. Mit Fleisch wird es besser vertragen als gel. in W. oder Milch. Das Allgemeinbefinden der Tiere war gut, ihr Körpergewicht nahm zu Im Urin trat Eiweiß auf. Die Unters. der getöteten Tiere ergab mkr. Fetteinlagerungen im Nierengewebe. — Einen unverkennbar anregenden Einfluß übt das Saponin auf die Arbeit der Magendrüsen aus, wie auch, wenn auch geringer, auf die Pankreassaftsekretion. (Biochem. Ztschr. **12**. 8—14. 22/7. [19/6.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. K. Pathol. Inst.) RONA.

Helene Stoeltzner, *Über den Einfluß von Strontiumverfütterung auf die chemische Zusammensetzung des wachsenden Knochens.* Die chemische Unters. (bezüglich Einzelheiten cf. Original) zeigt, daß sowohl die durch kalkarme Fütterung, als auch die durch Strontiumverfütterung entstehende Knochenerkrankung von der Rachitis wesentlich verschieden ist. Während bei kalkarmer Fütterung im Knochen der Gehalt der fettfreien Trockensubstanz an Kalk nicht wesentlich vermindert ist, zeigt der rachitische Knochen eine sehr bedeutende Verarmung an Kalk. Die Knochensubstanz der mit Strontium gefütterten Tiere unterscheidet sich von derjenigen bei der Rachitis dadurch, daß sie erhebliche Mengen von wasserlöslichen Erdalkalien enthält. Dies ist bei kalkarmer Fütterung nur in geringem, bei Rachitis in noch geringerem Grade der Fall. Das Strontium lagert sich zwar in einer gewissen relativ bedeutenden Menge in den Knochen ab, vermag aber den im Futter fehlenden Kalk nicht in vollem Umfange zu ersetzen. (Biochem. Ztschr. **12**. 119—37. 22/7. [17/6.] Halle a. d. S. Poliklinik f. Kinderkrankheiten u. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Bruni, *Über die physiologische Wirkung isomerer, optischer Antipoden auf höhere Organismen.* Nach Verss. von PARI zeigten *rechts-* u. *linksdrehender Campher* qualitativ keine verschiedene Wrkg. auf Frösche, Stare, Hündinnen. Quantitative Verss. an 13 Kaninchen — je 1,5 g Campheröl (10%ig) auf je 100 g des Tiergewichtes wurden dem Tier eingespritzt — ergaben, daß der linksdrehende Campher etwa 13-mal giftiger ist als der rechtsdrehende. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei Hündinnen gemacht. Vf. weist noch darauf hin, daß der linksdrehende Campher fast geschmacklos und sehr wenig prickelnd ist im Gegensatz zu dem bekannten frischen, pikanten Geschmack des gewöhnlichen Camphers. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 1—5. 23/7. 1908. [November 1907.] Padua.) ROTH-Cöthen.

L. Grünhut, *Die schweflige Säure in biochemischer Beziehung.* Der Vf. hat die spezifische Giftigkeit (reziproker Wert des Prod. aus Menge und Zeit der tötlichen Dosis) von formaldehydschwefligsaurem Natrium, acetaldehydschwefligsaurem Natrium, Natriumsulfit, acetonschwefligsaurem Natrium, glucoseschwefligsaurem Natrium, Natriumdisulfit u. von schwefliger Säure-Lsg. u. die relative Giftigkeit (spezifische Giftigkeit des formaldehydschwefligsauren Na = 1) berechnet. Es ergibt sich dann für die Giftwrkg. der Komplexsalze in wss. Lsg. dieselbe Reihenfolge wie für

den Komplexzerfall, so daß also die Giftwrkg. parallel läuft der Menge von schwefliger Säure, die sich in Form von $NaHSO_3$ u. HSO_3' in Lsg. befindet. Dementsprechend ist sie bei dem Natriumdisulfit, bei dem alle SO_2 in dieser Form vorhanden ist, größer als bei einem Komplexsalze. Die Giftwrkg. der letzteren wird lediglich durch den Gehalt ihrer Lsgg. an „freier schwefliger Säure" bedingt; sie sind also ungiftig und werden erst in wss. Lsg. zum Gifte. — Für die Beurteilung der spezifischen Giftwrkgg. wss. Lsgg. von Schwefeldioxyd gibt der Gehalt an $[H_2SO_3] + [SO_2]$ einen Maßstab. Ein Teil der Verss. von JACOBJ u WALBAUM (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 421; Arch. f. Hyg. **57**. 87; C. **1906**. I. 1446) ist in den quantitativen Ergebnissen mit Vorsicht zu deuten, weil in salzsaurer Lsg. gearbeitet und durch Massenwrkg. der H-Ionen die Giftigkeit geändert wurde. Die Anschauung von JACOBJ u. WALBAUM, daß infolge der sauren Rk. von Körperflüssigkeiten die Komplexverbb. und Salze der schwefligen S. mit der erhöhten Giftigkeit der Schwefeldioxydlsg. zur Wrkg. gelangen müßten, ist nicht zutreffend. Die Destillationsverss. sind nicht beweisend, weil dadurch die Gleichgewichtszustände verschoben worden sind. Die Eigenschaft der H-Ionen, negative Katalysatoren des Komplexzerfalls zu sein, muß gerade das Gegenteil dessen bewirken, was JACOBJ und WALBAUM voraussetzen. (Biochem. Ztschr. **11**. 89—104. 27/6. Chem. Lab. FRESENIUS Wiesbaden.) BLOCH.

Walther Hausmann, *Über die photodynamische Wirkung chlorophyllhaltiger Pflanzenextrakte.* Vorläufige Mitteilung. Methylalkoholische Extrakte grüner Pflanzen wirken intensiv photodynamisch auf rote Blutkörperchen. (Biochem. Ztschr. **12**. 331—34. 8/8. [13/7.] Wien. Physiol. Inst. d. Hochschule für Bodenkultur.) RONA.

Ch. Mantoux, *Intradermoreaktion des Tuberkulins.* Mit diesem Namen bezeichnet Vf. die Reaktionen, die durch Injektion einer abgemessenen Tuberkulinmenge in die Haut erzeugt werden. $^1/_{100}$ mg einer entsprechend verd. Tuberkulinlösung bringt eine schon nach zwei Stunden merkliche Infiltration hervor, die nach 48 Stunden als zentrales Knötchen mit handgroßem, peripherischem Halo ihre reichste Entwicklung erreicht hat. Die Rk. wurde an 62 Personen geprüft. In 52 Fällen wurde sie mit der Cutireaktion verglichen und durch diese bestätigt. In unsicheren Fällen gab die Intradermoreaktion entschiedenere Resultate. Sie dürfte deshalb nach der Ansicht des Vfs. der Cutireaktion vorzuziehen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 355—57. [10/8.*].) GUGGENHEIM.

Otto v. Fürth und **Karl Schwarz**, *Über die Einwirkung des Jodothyrins auf den Zirkulationsapparat.* Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. in den folgenden Punkten zusammen. Die von CYON beobachtete erregende Wrkg. des *Jodothyrins* auf die Vagusendigungen im Herzen und die Depressoren wurde nicht bestätigt. Intravenöse Jodothyrininjektionen sind bei Hunden u. Kaninchen ohne eine direkte und unmittelbare Wrkg. auf den Zirkulationsapparat. Bei Katzen bewirkt intravenöse Injektion von Jodothyrin, einer Jodmenge von 0,2—0,3 mg entsprechend, einen jäben Abfall des Druckes und das Auftreten großer, langsamer Aktionspulse in der Dauer weniger Minuten. Die Aktionspulse sind durch eine Reizung des Vaguszentrums im verlängerten Marke bedingt und sistieren nach Ausschaltung der N. Vagi durch Durchschneidung oder Atropinisierung. Die auch in letzterem Falle, nach Halsmarkdurchtrennung, sowie nach Ausschaltung der sympathischen Ganglien durch Nikotin persistierende Drucksenkung ist nicht durch eine Erweiterung peripherer Gefäße bewirkt, sondern durch eine direkte Wrkg. auf das Herz. Bei wiederholten Jodothyrininjektionen gelangt das Vagusphänomen schnell, die davon unabhängige Drucksenkung viel langsamer in Wegfall. Dauernde Behandlung von

Hunden mit subcutanen Jodothyrininjektionen bewirkt nur eine vorübergehende Tachycardie, ohne erhebliche Gewichtsabnahme oder sonstige Erscheinungen einer „Schilddrüsenvergiftung". Intravenöse Injektion von jodiertem Blutalbumin bewirkt ganz analog wie das Jodothyrin bei Katzen eine vom Vagus unabhängige Drucksenkung. *Jodiertes Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Histidin* und *Tryptophan* zeigte keine Wrkg. auf den Zirkulationsapparat der Katze. Das Jodothyrin ist gegenüber der Einw. sd. rauchender HCl sowie h. NaOH resistent, kann sonach nicht als jodiertes Polypeptid aufgefaßt werden. Ein durch Säurewrkg. auf jodiertes Blutalbumin dargestelltes *Melanoidin* zeigte beim Blutdruckvers. das typische physiologische Verhalten des Jodothyrins. Ebenso nahm auch aus Blutalbumin dargestelltes Melanoidin durch nachträgliche Jodierung dem Zirkulationsapparat gegenüber den gleichen physiologischen Charakter an. Vermutlich ist das Jodothyrin ein durch Säurewrkg. aus dem Jodeiweiß der Schilddrüse entstandenes melanoidinartiges Abbauprod. Sein Verhalten dem Zirkulationsapparat gegenüber läßt nichts für die Schilddrüse durchaus Spezifisches erkennen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 113—56. 11/8. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

H. v. Tappeiner, *Untersuchungen über den Angriffsort der photodynamischen Stoffe bei Paramäcien. Nach Versuchen von* **F. Osthelder** *und* **E. Erhardt**. Die wichtigsten Ergebnisse der Unters. sind die folgenden. Paramäcien, welche mit Eosin versetzt einige Zeit im Dunkeln gehalten werden, zeigen sich nicht stärker sensibilisiert als die sofort belichteten. Ebenso zeigen sie sich kaum merklich sensibilisiert nach Entfernung der Eosinlsg. durch Filtration. Die einfachste Erklärung hierfür ist die Annahme, daß der Angriffspunkt des Eosins bei der Sensibilisierung im wesentlichen ein ganz peripherer ist. Dichloranthracendisulfosäure und Methylenblau werden hingegen in wirksamer Form im Dunkeln von der Zelle aufgenommen, der primäre Angriffspunkt ist daher wenigstens zum Teil intracellulär. Vieles spricht dafür (cf. Original), daß auch bei diesen Stoffen daneben noch eine periphere Wrkg. vorhanden ist. Über das Wesen der peripheren Wrkg. läßt sich nichts bestimmtes aussagen, vermutlich besteht es in einer photochemischen Veränderung der Zellplasmahaut derart, daß diese für fluorescierende Stoffe durchlässiger wird. (Biochem. Ztschr. **12**. 290—305. 8/8. [10/6.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Ciusa und **R. Luzzatto**, *Über das Verhalten von Hydroxylamin im tierischen Organismus.* Bei Tierverss. erwies sich Hydroxylamin als ein vier- bis fünfmal stärkeres Gift als salpetrige S. So vertrugen z. B. Kaninchen von 1500—2000 g nicht Dosen über 0,11 g Hydroxylaminchlorhydrat, während sie bis zu 0,6 g $NaNO_2$ ohne Störung aufnahmen. Bei Dosen über 6—7 g Hydroxylaminchlorhydrat fand sich im Harn der damit vergifteten Tiere Albumin und sehr oft Hämoglobin; Hydroxylamin selbst ließ sich darin nie nachweisen; das V. von salpetriger Säure hängt von den Versuchsbedingungen u. von der Individualität des Tieres ab. Beim Einführen, auch kleiner Gaben, von Nitriten ließen sich diese stets im Harn nachweisen. Im Blute wird Hydroxylamin in vitro außer zu salpetriger S., wie bisher angenommen, noch zu Stickoxyd oxydiert, höchst wahrscheinlich unter intermediärer B. von Dioxyammoniak, nach dem Schema:

$$NH_2OH \longrightarrow NH(OH)_2 \longrightarrow N(OH)_3, \text{ bezw. } NH_2OH \longrightarrow NHO \longrightarrow HNO_2$$

Das Blut zeigte, spektroskopisch untersucht, *Methämoglobin* mit dem reduzierbaren Spektrum, dessen B. auf HNO_2 zurückzuführen ist, und zugleich *Stickoxydhämoglobin* infolge des entstandenen NO. Daraus erklärt sich auch, wenigstens zum Teil, die größere Giftigkeit des Hydroxylamins gegenüber der salpetrigen S.,

die nur Methämoglobin, aber nicht das so sehr beständige Stickoxydhämoglobin ergibt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 834—40. 21/6. Allgem. chem. Univ.-Inst. Bologna u. Pharmak. Univ.-Inst. Camerino.) ROTH-Cöthen.

H. D. Dakin, *Vergleichende Untersuchungen über die Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus und durch Wasserstoffsuperoxyd.* Nach subcutaner Injektion (0,3—0,5 g pro kg Körpergewicht) von *β-phenylpropionsaurem Natrium* konnte Vf. im Harn *β-Phenyl-β-oxypropionsäure*, ($C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2COOH$), und *Acetophenon* neben *Hippursäure* und *Benzoesäure* nachweisen. Die β-Phenyl-β-oxypropionsäure war linksdrehend und wurde durch die Umwandlung in Zimtsäure, Hydrozimtsäure, ferner durch die Oxydation zu Acetophenon durch H_2O_2 u. zu Benzaldehyd mit $KMnO_4$ identifiziert. Das Acetophenon wurde durch seine Umwandlung in das p-Nitrophenylhydrazon festgestellt. Nach Injektionen von β-phenyl-β-oxypropionsaurem Na konnten als Ausscheidungsprodukte Acetophenon, Benzoesäure u. wenig unveränderte, linksdrehende β-Phenyl-β-oxypropionsäure nachgewiesen werden. Die Oxydation im Tierkörper verläuft daher teilweise im Sinne des nachstehenden Schemas:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (β-Phenylpropionsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2COOH$ l-β-Phenyl-β-oxypropionsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Benzoylessigsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Acetophenon) $\longrightarrow$ C_6H_5COOH (Benzoesäure).

In Übereinstimmung mit dieser Zusammenstellung stehen die Beobachtungen, daß jedes dieser Zwischenprodd. im tierischen Organismus zu Benzoesäure oxydiert werden kann. Benzoylessigsäure konnte zwar nicht scharf nachgewiesen werden, jedoch muß aus der Anwesenheit von Acetophenon auf diesen Körper geschlossen werden. Aus diesen Beobachtungen geht deutlich hervor, daß die Oxydation des β-Kohlenstoffatoms im tierischen Organismus am benachbarten Wasserstoffatom vor sich geht. Des weiteren geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß zwischen der Oxydation der Phenylpropionsäure im tierischen Organismus und der Oxydation der Buttersäure eine große Analogie besteht. In beiden Fällen entsteht eine linksdrehende β-Oxysäure, die in eine β-Ketonsäure übergeht, aus der dann durch CO_2-Abspaltung das zugehörige Keton entsteht. Vf. oxydierte dann, um ähnliche Bedingungen wie im Organismus zu haben, die Ammoniumsalze der β-Phenylpropionsäure u. β-Phenyl-β-oxypropionsäure mit H_2O_2. Die Salze wurden mit 3%ig. H_2O_2-Lsg. am Rückflußkühler 3 Stdn. gekocht und die Reaktionsprodd. durch Destillation getrennt. In beiden Fällen trat als Endprod. Acetophenon auf, das bei weiterer Oxydation in Benzoesäure überging. Auch über das Schicksal des Phenylpropionylglykokolls im Tierkörper macht Vf. interessante Mitteilungen, die eine Aufklärung darüber bringen sollten, ob das Glykokoll im Tierkörper eine schützende Wrkg. ausübt. Die Synthese geschah durch Einw. von Phenylpropionylchlorid auf Glykokoll bei niederer Temperatur bei Ggw. von überschüssiger NaOH. Zu 10,8 g gepulvertem Glykokoll in 60 ccm 20%ig. NaOH-Lsg., die in einer Kältemischung standen, werden 24 g Phenylpropionylchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln zugesetzt, wobei die Temperatur unter 0° bleiben muß.

Nach dem Verschwinden der Öltropfen werden 7 ccm H_2SO_4 + 7 ccm W. unter Umschütteln und Kühlung zugefügt und der ausgeschiedene Nd. abfiltriert und ausgewaschen. Durch alkoholfreien Ä. wird überschüssige Phenylpropionsäure entfernt und das Produkt aus W., dem eine Spur A. zugesetzt ist, umkrystallisiert. Lange, dicke Nadeln, F. 114—115°. Der Beweis der Schutzwrkg. konnte nicht erbracht werden, da nach Gaben per os und subcutan sich die gewöhnlichen Abbauprodd. der Phenylpropionsäure auffinden ließen. Es gelang nicht, unver-

änderte Phenylpropionsäure aufzufinden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 419—35. Juni. [13/4.] New-York. Lab. von C. A. HERTER.) BRAHM.

Josef Pringsheim, *Chemische Untersuchungen über das Wesen der Alkoholtoleranz.* Die Ergebnisse der ausführlichen Arbeit (Einzelheiten cf. Original) sind die folgenden. Gewöhnte und nicht gewöhnte Tiere scheiden die gleiche Menge A. durch die Nieren, die Lunge, die Haut aus. Der Kot ist bei beiden alkoholfrei. Gewöhnte und nicht gewöhnte Tiere scheiden gleich viel an Glykuronsäure gebundenen A. im Harn aus. Die an H_2SO_4 gebundene Alkoholmenge im Harn scheint mit der Gewöhnung eine Steigerung zu erfahren. Jedoch ist die Menge des auf diese Weise entfernten A. sehr gering. An A. gewöhnte Tiere verbrennen den A. schneller als nicht gewöhnte — in etwa $^2/_3$ der Zeit, die die nicht gewöhnten Tiere brauchen. Der Alkoholprozentgehalt des Körpers bei der akuten Alkoholvergiftung erreicht bei dem nicht gewöhnten Tieren höhere Werte als bei den gewöhnten — er beträgt ca. 66% mehr. Die Verbrennung des A. findet bei den nicht gewöhnten Tieren wahrscheinlich im wesentlichen in der Leber statt; bei den an A. gewöhnten ebenfalls am stärksten in der Leber, fast ebenso stark im Herzmuskel, weniger intensiv im Gehirn. — Die Gewöhnung an A. beruht wenigstens zu einem erheblichen Teil auf einer schnelleren Oxydation des Gifts durch den Organismus. (Biochem. Ztschr. **12**. 143—92. 22/7. [19/6.] Breslau. Lab. von Prof. GEORG ROSENFELD.) RONA.

Otto Rammstedt, *Über das Verhalten des Chinins im Organismus.* Bezugnehmend auf die Arbeit von P. GROSSER über das im Titel erwähnte Thema (Biochem. Ztschr. **8**. 98; C. **1908**. I. 1308) bemerkt Vf., daß das Verf. von SCHMITZ zur Best. des Chinins keineswegs einfach und zuverlässig ist. Vielleicht würde sich die Kaliumwismutjodidmethode von THOMS zur Best. des Chinins im Harn und Organen eignen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 674—75. 26/8.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Marchoux, *Kultur des Geflügelpest-Virus in vitro.* Es gelingt dem Vf., die unsichtbaren Bakterien der Geflügelpest in defibriniertem Hühnerblut, dem Peptongelatine zugesetzt war, zu kultivieren. Diese Kulturen waren nach 10fachem Überimpfen noch sehr wirksam, können also nicht bloß verd. Viruslsgg. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 357—59. [10/8.*].) GUGGENHEIM.

G. Paris und **T. Marsiglia**, *Die Reduktion der Nitrate bei der alkoholischen Gärung.* Nach den Unterss. der Vff. wird während der alkoh. Gärung Salpetersäure reduziert. Diese Reduktion ist in einigen Fällen sehr intensiv, in anderen dagegen schwach. Das, bezw. die Reduktionsprodd. sind Stickstoffsauerstoffverbb. Nach beendeter Gärung können die in den Mosten vorhandenen natürlichen Nitrate völlig reduziert sein; in einigen Fällen ist das Reduktionsvermögen des Fermentes so groß, daß auch verhältnismäßig bedeutendere Mengen zugesetzter Nitrate reduziert werden, während sie in anderen Fällen wieder zum größten Teil unverändert bleiben. Jedenfalls kann man bei den so verschiedenartigen Verhältnissen der Pflanzen hinsichtlich ihres Nitratgehaltes, bei der so verschiedenen Intensität der Reduktion von Nitraten bei der alkoh. Gärung, aus der Ggw. von Nitraten im Wein durchaus nicht sicher auf eine stattgehabte Wässerung schließen. (Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 223—32. Avellino. Agrikulturchem. Lab. d. Önolog. Schule.) ROTH-Cöthen.

K. B. Lehmann und **Sano**, *Über das Vorkommen von Oxydationsfermenten bei Bakterien und höheren Pflanzen. Tyrosinasen* sind im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet; besonders auffallend ist der hohe Tyrosinasegehalt der Kleie gegenüber dem Mehle, in dem dies Enzym fehlt. In neuen Kartoffeln (Juli) konnten Vff. die inneren Schichten nicht ärmer an Tyrosinase finden, als die äußeren. — Chlf. zerstört die Tyrosinasewrkg. nicht, dagegen stark Cyankalium, absolut die Kochhitze. Auszüge aus Kartoffeln, die tyrosinasehaltig waren, geben stets auch Guajacbläuung und Aloerötung. Es gibt eine Reihe von Mikroben (Bact. phosphorescens, Bact. putidum und Actinomyces chromogenes), welche aus Tyrosin einen braunschwarzen Farbstoff bilden; Actinomyces chromogenes ruft auch auf eiweiß- und tyrosinfreien Nährböden ein Pigment hervor, er vermag also einen dem Tyrosin nahestehenden Körper selbst zu erzeugen und dann zu oxydieren. Bis zu einem ziemlich hohen Gehalt an Tyrosin steigt die Färbung mit dem Tyrosingehalt. — Es gibt Rassen von Actinomyces chromogenes, welche keine Tyrosinase u. kein Tyrosin erzeugen. Zuckerzusatz ist ohne Einfluß auf die B. von Tyrosin oder Tyrosinase. Die drei obengenannten Mikroorganismen verhalten sich so, als ob sie Tyrosinase produzierten. Es ließ sich aber keine Tyrosinase durch Lösungsmittel von Actinomyces chromogenes abtrennen, im Gegenteil schien es, als ob die Oxydation des Tyrosins in der lebenden Zelle stattfände, und erst das Oxydationsprod. nach außen diffundierte. Gewisse Mengen eines aloerötenden, aber nur zweifelhafte Spuren eines guajacbläuenden Körpers (Oxydase) sind durch Glycerin und W. den Actinomyceskulturen zu entziehen. Filtrate durch Tonzellen sind wirkungslos. Mit A. ist es nur sehr unvollkommen gelungen, diese Fermente niederzuschlagen und sie in W. wieder zu lösen.

Aus Kartoffeln und Weizenkleie wurde ein durch Papier filtrierbares Fermentgemisch extrahiert, das Aloeharz rötet, Guajac bläut und Tyrosin bräunt. Das Filtrat davon durch Tonzellen gab neben Diastaserk. noch Guajacrk., aber keine Tyrosinrk. (Arch. f. Hyg. 67. 99—113. Würzburg. Hygien. Institut der Univ.)

PROSKAUER.

August Jorns, *Über Bakterienkatalase.* Die *quantitative Best. des Katalasegehaltes* geschah in der Weise, daß eine abgemessene Menge der auf ihren Katalasegehalt zu untersuchenden Fl. (Bouillonkultur etc.), z. B. 1 ccm mit W. verd. wurde (meist auf 90 ccm), nachdem vorher ermittelt war, wieviel ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$-Lsg. von dem in der Fl. vorhandenen Eiweiß reduziert werden. Dann wurden abgemessene Mengen H_2O_2 (meist 10 ccm einer ca. 1%ig. Lsg.) zugesetzt. Die Fll. wurden in einer 200 ccm-Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel zusammengebracht. Der Augenblick, in dem der Zusatz der H_2O_2-Lsg. geschah, galt als Anfang der Rk. Nach der gewünschten Zeit wurde das unzers. gebliebene H_2O_2 in schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$-Lsg. zurücktitriert. Die $KMnO_4$-Methode der quantitativen H_2O_2-Best. in Fll., die geringe Mengen von Bakterienbouillonkulturen u. deren Filtraten, d. h. von organischer Substanz enhalten, hat vor der jodometrischen Methode den Vorzug größerer Genauigkeit und schnellerer Ausführung; die gasanalytische Methode arbeitet ebenfalls genau, ist aber zeitraubend.

Die Unterss. mit Prodigiosuskulturen zeigten, daß die Bakterienzellen eher zugrunde gehen, als die Fähigkeit der Kultur, H_2O_2 zu zersetzen, und daß auch das keimfreie Filtrat H_2O_2 spaltend wirkt. Durch Verweilen bei 55° wird die H_2O_2 zersetzende Substanz in ihrer Wirksamkeit geschwächt; diese Schwächung nimmt mit der Dauer der Temperatureinw. u. mit der Temperaturhöhe zu, bei 70° findet in 30 Min. völlige Zerstörung der Wrkg. statt. Alle Verss. liefern den Beweis, daß die Eigenschaft der H_2O_2-Zers. unter Entw. von freiem O durch Bouillonkulturen auf der Wirksamkeit eines spezifischen, von den Bakterien gebildeten Fermentes beruht. Die Bakterienkatalase tritt als Ekto- u. Endokatalase auf; so z. B. enthält

das Bakt. pyocyaneus und levans beide Fermente; sie verhalten sich ähnlich wie der Prodigiosus, bei Bact. pseudotuberculosis rodentium, capsulatum u. Bac. tenuis war nur noch Ektokatalase nachzuweisen. Die Katalasebildung ist eine fast allgemein verbreitete Fähigkeit der Bakterien, die allerdings quantitativ bei den einzelnen Arten sehr ungleich ist. (Arch. f. Hyg. **67**. 134—62. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Martin Jacoby und **Albert Schütze**, *Über den Wirkungsmechanismus von Arsenpräparaten auf Trypanosomen im tierischen Organismus.* Bei dem Studium des Wirkungsmechanismus von Atoxyl auf Trypanosomen ist es Vff. niemals gelungen, Leukocyten zur Aufnahme von Naganatrypanosomen zu veranlassen. Ebensowenig konnten sie ein Eindringen der Trypanosomen in die roten Blutzellen beobachten. Um die Frage zu entscheiden, ob nicht die Ggw. von Körperbestandteilen oder die primäre Einw. von Stoffen, die den Zellen entstammen, die Trypanosomen schädigt und sie dem Arsen gegenüber weniger widerstandsfähig macht, prüften Vff., wie sich Trypanosomen in Giftlsgg. verhalten, wenn sie bei möglichster Abwesenheit vom Körpermaterial mit dem Arsen in Kontakt gebracht werden. Vff. konnten zeigen, daß eine direkte Vernichtung der Trypanosomen durch Arsenmengen, die therapeutisch in Frage kommen, möglich ist. Trotzdem spricht vieles dafür, daß der Organismus selbst sich bei der Vernichtung der Trypanosomen nicht passiv verhält. (Biochem. Ztschr. **12**. 193—202. 22/7. [8/7.] Berlin. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Selter, *Weitere Untersuchungen über Autandesinfektion.* Die Verss. zeigen einmal, daß das Autanverf. dem LINGNERschen Verf. in seiner Desinfektionskraft gleich kommt, und weiter, daß bei beiden Verff. mit den angewandten Mengen — (bei 36 cbm Rauminhalt, Packung B. Autan für 40 cbm Raum, 25° w. W.; mit dem LINGNERschen App. 0,8 l Formalin, 2 l W., $^1/_2$ l Brennspiritus. 6 Stdn. Desinfektionsdauer) — eine ziemlich beträchtliche Tiefenwrkg. zu konstatieren war. Das Autanverf. in seiner jetzigen Packung mit Trennung des Paraforms und der Superoxyde erfüllt alle Forderungen, die man an ein Wohnungsdesinfektionsmittel stellen darf. (Hygien. Rdsch. **18**. 689—95. 15/6. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Christian, *Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.* Die Bemerkungen wenden sich gegen die im vorstehenden Referat von SELTER geübte Kritik einer Arbeit des Vfs. (Hygien. Rdsch. **17**. Nr. 19) und betreffen Fragen bakteriologischer Natur. Vf. bestreitet unter anderem die Richtigkeit der Schlußfolgerung SELTERs, daß das Formaldehyd eine Tiefenwirkung ausübe. (Hygien. Rdsch. **18**. 695—96. 15/6. Berlin.) PROSKAUER.

E. Seligmann, *Über zwei neue Formaldehydseifenpräparate. Morbicid* stellt eine braune, klebrige Fl. von starkem Geruch nach Seife und deutlichem Geruch nach Formaldehyd vor; es ist eine Kaliharzseifenlsg. mit 11,92% Formaldehydgehalt. Die Prüfung des Morbicids ergab, daß dasselbe, wie alle Formaldehydpräparate, bei Zimmertemperatur eine relativ geringe Tötungskraft gegenüber Staphylokokken u. eine relativ hohe Desinfektionskraft gegenüber Milzbrandsporen besitzt. Bei mäßig erhöhten Temperaturen (40°) steigt der Desinfektionswert beträchtlich, eine Eigentümlichkeit, die gleichfalls allen Formaldehydpräparaten zukommt. Neben beträchtlichen desinfizierenden Wrkgg. besitzt das Morbicid starke entwicklungshemmende Kraft. — *Morbicid G* enthält neben Harzseife noch Ölseife u. ist für gynäkologische

Zwecke bestimmt; sein Formaldehydgehalt wurde zu 12,87% bestimmt. Die Unterschiede im Desinfektionswerte beider Präparate waren im allgemeinen gering. Für praktische Zwecke kann man beide Morbicide als fast gleichwertig bezeichnen; sie übertreffen die doppelprozentigen Lysoformlsgg. an Abtötungskraft. (Desinfektion 1. 12—18. Juli. Berlin. Städt. Unters.-Amt f. hygien. u. gewerbl. Zwecke.) PROSK.

Hans Schneider, *Diphenyloxalester. Carbolsäure in haltbarer Tablettenform und mit erheblich erhöhter Desinfektionswirkung.* Es liegen bereits Verss. vor, die Carbolsäure für Desinfektionszwecke in eine feste, haltbare Form zu bringen. Zu diesen Präparaten gehört unter anderen das *Phenolphenolkali*, $C_6H_5OK \cdot 3\,C_6H_5OH$, von GENTSCH, das in Tablettenform von der Lysolfabrik SCHÜLKE & MAYR hergestellt war. Durch den Ersatz des H der OH-Gruppe durch K in einem Teile der Carbolsäure wird aber die desinfektorische Wrkg. des Mittels gegenüber der reinen Carbolsäure abgeschwächt, wie Vf. durch Verss. darlegt. Die von derselben Fabrik neuerdings in den Handel gebrachten „*Carbolsäuretabletten* (*Diphenyloxalester*)" erfüllen nach Vf. die Forderung, die Carbolsäure in eine haltbare, feste Form zu bringen und zugleich die Wrkg. derselben zu steigern. Das neue Präparat ist der neutrale Oxalester der Carbolsäure; es sind 2 Mol. Carbolsäure durch 1 Mol. $C_2H_2O_4$ zu einer labilen chemischen Verb., F. 122—124°, vereinigt; die Verb. ist nicht hygroskopisch und ätzt im Vergleich zur festen oder der verflüssigten 90%igen Carbolsäure sehr wenig. Beim Auflösen in W. zerfällt der Diphenyloxalester in seine Komponenten, und die Lsgg. besitzen gegenüber den üblichen Lsgg. der reinen Carbolsäure eine auf das 4—5-fache gesteigerte Desinfektionswrkg. Diese Steigerung der Desinfektionskraft kommt nach den Unterss. des Vfs. durch das Zusammenwirken der Carbolsäure und Oxalsäure zustande; von letzterer sind im Ester 32% enthalten. Die Desinfektionslsgg. des Diphenyloxalesters bestehen demnach zu 68% aus Carbolsäure und zu 32% aus Oxalsäure. Die Lsgg. besitzen auch die Fähigkeit, Sporen von Krankheitserregern zu töten. Das neue Präparat kommt in Tabletten à 1 g, die zu 15 Stück in Glasröhrchen verpackt sind (Preis 60 Pf. für das Röhrchen), in den Handel; es ist leicht blaßviolett gefärbt, um Verwechselungen zu verhüten. Die in hartem W. beim Lösen auftretende Trübung von Calciumoxalat setzt sich beim Stehen der Lsg. schnell ab. Auch dem Lysol ist das neue Prod. an Desinfektionskraft um mehr als das Doppelte überlegen. Bei Verwendung von Bouillonkulturen- oder Serum-enthaltender Aufschwemmung wird der Effekt des Diphenyloxalesters herabgesetzt. — Milzbrandsporen wurden durch die 4%ige Lsg. des Mittels schon innerhalb 2—3 Stdn. vernichtet (durch die gleichprozentige Carbolsäure war nach 4 Tagen noch keine Abtötung erfolgt.)

Die Lsgg. des Diphenyloxalesters müssen bei Verwendung zur Desinfektion metallischer Gegenstände vorher durch Soda neutralisiert werden. — Für die meisten Desinfektionszwecke wird eine ½%ige Lsg. des Esters ausreichen. — Über die Giftigkeit des Präparates hat Vf. keine Verss. angestellt. (Hygien. Zentralbl. **4.** 201 bis 209. August. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Fritz Croner und **H. Schindler**, *Carbolsäuretabletten* (*Diphenyloxalsäureester*), *ein neues Desinfektionsmittel.* Vff. bestätigen die im vorsteh. Ref. von SCHNEIDER gemachten Angaben über das chemische Verhalten des Präparates, das wahrscheinlich mit dem von STAUB und WATSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17.** 1740) beschriebenen o-Oxalsäurephenylester identisch ist. — Die bakteriologische Prüfung wurde sowohl mit Bouillonkulturen, als auch mit Fäden, die mit Bouillonkulturen von Staphylokokken und Typhusbacillen getränkt waren, ausgeführt; als Sporenmaterial wurde Milzbrand und der Kartoffelbacillus verwendet. Typhusbacillen wurden durch die ¾%ig. Lsg. der Tabletten in 3 Min., durch die ½%ig. in 6 Min. getötet, während

die $^1/_4$%ig. auch nach 1 Stde. nicht wirkte. Auf die widerstandsfähigeren Staphylokokken wirkte eine $^1/_2$%ig. Lsg. auch in 60 Min. nicht ein, eine $^3/_4$%ig. vermochte in dieser Zeit Abtötung zu erzielen; $1^1/_4$%ig. Lsgg. wirkten in 6, $1^1/_2$%ig. in 4 Min. vernichtend. Eine $^3/_4$%ig. Tablettenlsg. entspricht in ihrer baktericiden Wrkg. auf Staphylokokken und Typhusbacillen ca. einer 1%ig. Carbolsäurelsg. — Auch bei Verwendung von Bakterien, die an Seidenfäden angetrocknet waren, zeigte sich die Überlegenheit der Carbolsäuretabletten gegenüber der reinen Carbolsäure. Milzbrandsporen wurden von der 5%ig. Tablettenlsg. in 90 Min., Kartoffelbacillensporen in 2 Stdn. vernichtet.

Die Oxalsäure allein ist ebensowenig wie das Phenol imstande, in demselben Grade desinfizierend zu wirken, wie die entsprechenden Tablettenlsgg. Man muß daher annehmen, daß durch einen nicht näher erklärten Vorgang, analog den LAPLACEschen Beobachtungen über die Carbolschwefelsäuren, die Desinfektionskraft des Phenols durch Zusatz von Oxalsäure gesteigert wird.

Entgegen den Angaben SCHNEIDERS besitzt aber das Mittel nicht eine 4—6-fach stärkere Wrkg. als Phenol, sondern höchstens eine doppelt so hohe. Zur Händedesinfektion müssen mindestens $1^1/_4$—$1^1/_2$%ig. Lsgg. zur Anwendung kommen. — Der Diphenyloxalester besitzt mancherlei Vorzüge vor der reinen Carbolsäure, ist aber auch noch nicht ganz frei von Nachteilen. (Desinfektion **1**. 47—58. August. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

Benno Wagner, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Eselinmilch.* Am ersten Tage nach dem Abfohlen betrug der Fettgehalt der Eselinmilch 8,116%; er sank schnell, betrug am 5. Tage 2,587% und am 35. Tage nur noch 1,550%. Der Gehalt an Eiweißstoffen und Milchzucker wies keine großen Schwankungen auf; er bewegte sich während desselben Zeitraums für erstere zwischen 2,308—2,655%, für letzteren zwischen 6,616—7,600% (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 658; C. **1907**. I. 420). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 174—75. 1/8. Bad Salzbrunn) RÜHLE.

H. Wagner und **J. Clement**, *Zur Kenntnis des Baumwollsamens und des daraus gewonnenen Öls.* Der Gehalt von Baumwollsaat, im Durchschnitt von 8 Proben verschiedener Herkunft, an W. betrug 11,11%, N-Substanz 19,69%, Fett (Petrolätherextrakt) 20,86%, N-freie Extraktstoffe 23,43%, Rohfaser 21,10%, Asche 3,80%. Die aus 6 dieser Proben gewonnenen Öle wurden nach KRÜMMEL (Chem.-Ztg. **28**. 123; C. **1904**. I. 843) und einem anderen Verf. (Chem.-Ztg. **26**. 237) gereinigt und die Konstanten der Rohöle und der gereinigten Öle bestimmt. Die hierfür gefundenen Werte liegen nicht alle innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen; insbesondere liegen die Refraktometerzahlen der selbst gereinigten Öle, namentlich bei 25°, fast durchweg niedriger als bisher beobachtet wurde, vermutlich, weil die Bestst. an vollkommen frischen Ölen ausgeführt wurden.

Die HALPHENsche Rk. schlagen Vff. vor, in Druckfläschchen vorzunehmen; ihre Einrichtung wird durch eine Abbildung erläutert; sie lassen sich zu je 10 mittels eines Gestells in ein Wasserbad einsetzen. Vergleichende Verss. ergaben, daß die Ausführung der Rk. in Druckfläschchen der nach der amtlichen Vorschrift überlegen ist; die Färbungen erfolgen ebenso scharf und sicher bei einfacherer Handhabung. Bei niedrigprozentigen Gemischen (unter 5% Baumwollsaatöl) trat in den Druckfläschchen die Färbung erst beim Stehen im Lichte ein. Die Verss. der Vff. ergaben weiter, daß der Zusatz von CS_2 und Amylalkohol zu 5 g Fett ohne Beeinträchtigung der Farbstärke auf je 3 ccm ermäßigt werden kann, u. daß beim Arbeiten nach der amtlichen Vorschrift ein nochmaliger Zusatz der Reagenzien überflüssig ist. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. liegt bei einem Gehalte von

mindestens 1% Baumwollsaatöl (Siededauer 30 Min., deutliche Rotfärbung). Der Ausfall der Rk. in alten Ölen ist weniger von der Dauer als von der Art der Aufbewahrung — ob offen oder verschlossen, im Hellen oder Dunkeln aufbewahrt — abhängig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 145—60. 1/8. Duisburg-Ruhrort. Staatl.-chem. Unters.-Anst.) RÜHLE.

F. Hart, *Der Tran von Delphinus Phocaena.* Der vom Vf. analysierte Tran eines Schweinsfisches (D. Phocaena) ist hellgelb u. riecht fischig; $D.^{15}$ 0,9302; läßt man einige Tropfen konz. H_2SO_4 zu seiner Lsg. in Chlf. fließen, so tritt eine schwache violettblaue Färbung auf, die rasch in eine dunkelrote übergeht. Rk. nach KREMEL: Läßt man einige Tropfen von rauch. HCl zu einer Probe des Trans fließen, so tritt schwache Rosafärbung ein, die bald in unreines Orangegelb umschlägt. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 nach MAUMENÉ steigt die Temp. von 25 auf 86°. An freien Fettsäuren, auf Ölsäure umgerechnet, enthält die frische Tranprobe 1,39%. HÜBLsche Jodzahl 109,3; KÖTTSTORFERsche Verseifungszahl 222,2; der Gehalt an unl. Fettsäuren, die HEHNERsche Zahl 91,04; 1 g dieser unl. Fettsäuren verlangt zur Neutralisation 7,25 ccm $^1/_2$-n. KOH. Die unl. Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temp. halbflüssig, in einem fl. Anteil erkennt man deutlich feste Ausscheidungen (vgl. auch KÖNIG, Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 1, S. 146). (Chem.-Ztg. **32**. 819. 26/8.) BUSCH.

J. Vosseler, *Über Surrogate, Verunreinigungen und Verfälschungen des Bienenwachses.* Es kommt hierzu für deutsch-ostafrikanisches Bienenwachs in Frage ein als Hummelwachs bezeichnetes Prod. unbekannter Herkunft, ferner das Wachs kleiner stachelloser Bienen (Melipona- und Trigonawachs), das Wachs der Wachsläuse, ferner chinesisches oder Insektenwachs und Myrtenwachs; japanisches Wachs wird kaum benutzt werden. Verfälschungen finden ferner statt hauptsächlich durch Rindertalg, kaum durch Ceresin, Paraffin und Stearin; Harze kommen für diesen Zweck weniger in Betracht. An Verunreinigungen des Rohwachses finden sich Fremdkörper, wie Rinde, Sand, Mehl, Kalk; sie scheiden sich bei vorsichtigem Schmelzen des Wachses als Bodensatz ab. Natürliche Beimengungen sind bräunliche, während der Larvenzeit der Biene entstandene Häutchen, die beim Ausschmelzen in den Bodensatz gehen. (Der Pflanzer **4**. 113—18. 13/6.) RÜHLE.

Eduard Lübeck, *Alkoholfreie Getränke.* Vf. stellt folgende Thesen in bezug auf *Brauselimonaden* (*Brausen*) auf, begründet sie und empfiehlt deren Aufnahme in das Nahrungsmittelbuch: 1. Die Brausen stehen als Warengattung für sich da. 2. Sie täuschen keine Naturlimonaden vor. 3. Der Zusatz von unschädlichen *Schaummitteln* stellt eine Verbesserung der Brausen vor. 4. Der Zusatz von Schaummitteln hat mit einer „Ersparnis" an CO_2 nichts zu tun. 5. Das Schaummittel täuscht nicht den Gehalt an Fruchtsirupen vor. 6. Auch der Pflanzenstoff *Saponin* ist als Schaummittel gesundheitlich wie ästhetisch zulässig. (Pharmaz. Ztg. **53**. 637. 12/8. Magdeburg.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Victor Pöschl, *Über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte.* Wenn vom Krystallsystem, der D. u. Härte bei zwei Mineralien eins übereinstimmt, so herrscht bezüglich der beiden anderen keine Proportionalität. Jede der drei Eigenschaften muß also, wenn überhaupt, von mehr

als einer anderen abhängig sein. Es stellt sich heraus, daß, wenn ein Mineral im Vergleich zur heteromorphen Modifikation größere D. und höhere Symmetrie hat, die Härte nie niedriger, sondern größer oder gleich ist. Wenn ferner von einem polymorphen Stoff die Modifikation niederer Symmetrie höhere D. hat, so hat die Modifikation mit höherer D. nie geringere Härte (die Ausnahme Disthen: Andalusit-Sillimanit bedarf in Zukunft einer Erläuterung). Bei Mineralien verschiedener chemischer Zus. ist zunächst zu prüfen, ob die chemische Zus. selbst bereits für andere Eigenschaften bedingend ist. Aus einer Tabelle binärer Verbb. (Sulfide) folgt, daß die D. des Minerals ausnahmslos zwischen den DD. seiner Elemente liegt. Im allgemeinen weicht die D. des Minerals gewöhnlich nur wenig von der aus den Elementen berechneten, und zwar meist im positiven Sinne ab. Diese Abweichung ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes des Metalles. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 102—7. 8/7. Graz.) ETZOLD.

E. Tacconi, *Taramellit, ein neues Eisenbariumsilicat.* Beim Studium des Kalkgesteins von Candoglia-Ornavasso in Val Toce fand Vf. ein bisher unbekanntes Mineral, das er zu Ehren von Prof. TARAMELLI *Taramellit* nennt. Das rotbraune Mineral, $D.^{17}$ etwa 3,923, Härte etwa $5^1/_2$, schmilzt leicht zu einer schwarzroten, glasigen Kugel; Krystallform trimetrisch oder monoklin: es wird von SS. nicht angegriffen; nur bei längerem Digerieren mit konz. HCl zers. es sich zu geringem Teile. Die vorläufige Analyse ergab folgende Prozentzahlen: SiO_2 36,56, Fe_2O_3 21,54, FeO 4,47 und BaO 37,32, woraus sich die Bruttoformel $Ba_4Fe^{II}Fe^{III}{}_4Si_{10}O_{31}$ ergibt, die sich in die Formel $Ba_4Fe^{II}(Fe^{III}O)Fe_3(SiO_3)_{10}$ zerlegen läßt. Danach würde der Taramellit als das basische Salz eines Polymeren der Metakieselsäure erscheinen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 810—14. 21/6. Pavia. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Hart, *Natürliches Eisenhydroxydul.* In den miocänen Tonlagern der Unterelbe nahe Cuxhaven finden sich vielfach neben vulkanischen Schlacken in Nestern vorkommende steinartige Knollen von gelblichbrauner Farbe, die unter W. allmählich erweichen und im grubenfeuchten Zustand 4,8% Feuchtigkeit enthalten, die bei 105° verdunstet. Bei längerem Lagern zerfallen die Stücke, im Feuer zerspringen sie unter Knallen, bei stärkerem Erhitzen nimmt das Pulver eine rotbraun-dunkelbraune Farbe von warmem, angenehmem Tone an. $D.^{17,5}$ des Pulvers 3,205; in HCl Unl. 12,55% (Tonsubstanz); in HCl Lösl: 43,68% FeO, 0,42% Fe_2O_3, 4,50% $CaCO_3$, 8,52% $MgCO_3$, 0,75% SO_3, 27,71% H_2O, mit Ausschluß der Tonsubstanz ll. in verd. warmer HCl. Die 27,71% H_2O entweichen erst bei Rotglut, dürften deshalb chemisch gebunden sein mit FeO als *Ferrohydroxyd* (Eisenhydroxydul). Nach der Berechnung wäre das Material also etwa $FeO + 2H_2O$, Eisenoxyduldihydrat; es enthält hin u. wieder organische Reste, Spuren von Cl u. wasserl. organische Stoffe tierischen Ursprungs. (Chem.-Ztg. **32**. 746. 5/8.) BLOCH.

Der krystallinische Kalk *im Fichtelgebirge.* Beschreibung der in Phyllite eingebetteten zwei Gänge des weißen, krystallinischen Kalkes des Fichtelgebirggranitstockes in geologischer Beziehung, der Zus. des sehr reinen Kalkes u. seiner Verwendungsmöglichkeit. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **32**. 758. 8/8.) BLOCH.

A. Johnsen, *Über radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle.* Vf. beschreibt aus Pegmatiten und Graniten Muscovitsonnen, bei denen die Einzelkrystalle nach einer nicht singulären Richtung gestreckt und radial gestellt waren. Im Greisen von Rebordosa bei Porto in Portugal waren die verwachsenen Krystalle dagegen nach

der Symmetrieachse also nach einer singulären Richtung gestreckt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 504—6. 15/8. Göttingen.) ETZOLD.

Emilio Tacconi, *Über Taramellit, ein neues Mineral.* Im körnigen Kalkstein von Candoglia findet sich am Kontakt mit dem Gneis begleitet von Calcit, Magnetit, Chalkopyrit, Pyrit, diopsid-fassaitartigem Pyroxen, Alktinolith, Celsian und einem orangegelben, granatartigen Mineral ein neues Mineral in stengeligen und radialfaserigen Aggregaten oder als Adern in Magnetit u. Pyrit. Farbe braunrot, Glanz auf frischem Bruch glasartig, Härte 5,5, D. 3,92, Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch, Doppelbrechung ziemlich stark, positiv, Pleochroismus äußerst stark (c tief dunkel, fast schwarz, b und a hell fleischrot). Das Mineral ist wesentlich ein Ba,Fe-Silicat mit Spuren von Ti, Al, Mn und Mg. Eine vorläufige, mit wenig Material angestellte Analyse ergab 36,56 SiO_2, 21,54 Fe_2O_3, 4,47 FeO, 37,32 BaO, daraus folgt die empirische Formel $Ba_4Fe^{II}Fe_4^{III}Si_{10}O_{31}$. Daß eine neue Spezies vorliegt, ist nach alledem nicht zu bezweifeln. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 506—8. 15/8. Pavia.) ETZOLD.

Stephan Kreutz, *Pargasit von Grenville, Kanada, und von Pargas in Finnland.* Das Studium der optischen Eigenschaften der *Hornblende* von Grenville (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **15**. 392; **23**. 23; C. **1903**. II. 309; **1907**. I. 751) brachte zu der chemischen eine große physikalische Ähnlichkeit mit dem *Pargasit* aus Finnland. Letzterer ergab bei erneuter Unters. D. 3,095 u. Zus. 1. Demnach besteht der Unterschied beider Hornblenden in etwas mehr Fe, dagegen weniger F bei der finnländischen, wovon das letztere wahrscheinlich den deutlichen Unterschied der Brechungsindices bewirkt. Die Hornblenden von Pargas u. Grenville müssen offenbar unter den gleichen geologischen Verhältnissen entstanden sein, was deswegen von Interesse ist, da sowohl SUESS wie SEDERHOLM großes Gewicht auf die Ähnlichkeit der symm. gelegenen finnländischen und kanadischen Schilde legen. Zum Vergleich der optischen Eigenschaften wurde der Nachweis erbracht, daß auch bei den Tremoliten die fluorreichen Glieder kleine Brechungsindices haben. Aus der Schweiz wurde ein außerordentlich reiner *Tremolit* mit der Zus. 2 analysiert.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	48,38	0,05	10,83	0,76	1,56	0,04	20,78	12,24
2.	58,22	—	1,37	0,04	0,61	0,04	23,97	12,95

	K_2O	Na_2O	H_2O	F_2	Summe	ab $O = F_2$	Summe
1.	1,38	2,69	0,91	1,82	101,44	0,76	100,76
2	0,04	0,24	2,17	0,17	99,82	0,07	99,75

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 247—52. Univ. Wien.) ETZOLD.

Julius Hampel, *Über die chemische Konstitution des Augits aus der Paschkopole bei Boreslau.* Aus HANUSCHS Analyse (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **27**. 1; C. **1908**. I. 1904) berechnet Vf. die Formel $2NaAlSi_2O_6 \cdot CaAl_2SiO_6 \cdot MgAl_2SiO_6 \cdot 3FeSiO_3 \cdot 18MgSiO_3 \cdot 21CaSiO_3$. Demnach überwiegen die Silicate des Diopsids und Hedenbergits, auch ist der Alkaliengehalt hervorzuheben, welcher das reichliche Auftreten des Silicats $Na(K)AlSi_2O_6$ bedingt. Für reine Substanz wurde D. 3,149 gefunden. — Die *Hornblende* im Basalttuff von LUKOW (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **24**. 271; C. **1906**. I. 76) hatte D. 3,221. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 270—72. Tetschen-Liebwerd.) ETZOLD

Silvia Hillebrand, *Aktinolith als sekundäre Bildung.* Eine Pseudomorphose aus Kragerö (Norwegen) — augenscheinlich nach Diopsid — besteht größtenteils aus Aktinolith, Quarzkörnchen, Blättchen von Klinochlor (?) und Calcit. Der Aktinolith hat D. 3,059 und folgende Zus.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summa
54,42	1,48	1,96	8,18	17,86	12,76	0,59	0,77	2,03	100,05

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 272—73.) ETZOLD.

B. Granigg, *Die stoffliche Zusammensetzung der Schneeberger Lagerstätten.* Vf. stellt die in den Schneeberger Lagerstätten auftretenden Mineralien nach ihrer Entstehung und ihrem chemischen Charakter tabellarisch zusammen, beschreibt dann die wesentlichsten Erze u. Mineralien (Zinkblende, Bleiglanz, Quarz, Breunnerit, Granat, Hornblende, lichter und dunkler Glimmer) ausführlich, erörtert ferner die Gangstrukturen, die Adelszonen der Hangendlagerstätte und schließlich die Natur und Genesis. Mit v. ELTERLEIN, WEINSCHENK und BERGEAT werden die Lagerstätten als epigenetisch, als Gänge aufgefaßt und der pneumatolytisch-hydatogenen Gruppe zugerechnet. Sie stellen das einheitlich gebildete Prod. einer hochthermalen, sehr reaktionsfähigen Lsg. dar, welche — worauf zuerst WEINSCHENK hinwies — als Folge der Intrusion eines Granitlakkolithen empordrangen und auf das Nebengestein kräftig resorbierend und umgestaltend wirkten. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ist beigegeben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 329—34. 4/7. 341—45. 11/7. 359—62. 18/7. 374—78. 25/7. 389—91. 1/8. 398—400. 8/8.) ETZOLD.

Max Priehäußer, *Die Flußspatgänge der Oberpfalz.* Die nördlich u. östlich von Regensburg im Granit aufsetzenden Gänge, welche neben dem wechselvollgefärbten Flußspat Quarz, Schwerspat, silberhaltigen Bleiglanz und Uranglimmer führen, werden der Silber-Bleierzformation zugerechnet u. als Absatzprodd. juveniler h. Quellen aufgefaßt, während GÜMBEL für Lateralsekretion eintrat. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 265—69. 18/7. München. Petrograph. Seminar.) ETZOLD.

Horace V. Winchell, *Die Entstehung der Erzlagerstätten im Lichte moderner Anschauungen.* Durch die Analyse sind in frischen Eruptivgesteinen alle Bestandteile unserer wertvollen Erze nachgewiesen worden, die Entstehung von Erzlagerstätten aber ist ohne einen natürlichen Konzentrationsprozeß nicht denkbar, durch den das vorher 1000- und 100000-mal weiter verteilte Material auf engeren Raum zusammengebracht wird. Einerseits finden wir die Erze nach den Gesetzen der freien Bewegung angehäuft in den Seifen, anderseits in l. Gesteinen als Gänge, Imprägnationen oder unregelmäßige Lagerstätten. In letzterem Falle machen es V. und Verhältnis zum Nebengestein wahrscheinlich, daß sie aus wss. Lsgg. mit verschiedenem Gehalt an SS. oder Alkalien unter den wechselnden Bedingungen der Temp. und des Druckes ausgeschieden sind. Hinsichtlich der Herkunft der bei der B. der Erzlager beteiligten Wässer herrscht noch keine Übereinstimmung. Die einen sprechen von vadosen, die anderen von juvenilen Wässern. Wahrscheinlich haben beide recht und können Lagerstätten sowohl durch magmatische wie durch meteorische wieder aufsteigende Wässer sich bilden. Letztere Bildungsart wird für die oxydischen Erze allgemein angenommen, aber auch basische Erze, in denen die Metalle an S, As, Sb, Te und einige seltenere Elemente gebunden sind, können sich durch herabfallendes W. gebildet haben. Laboratoriumsverss. haben erwiesen, daß sulfidische Mineralien durch Rk. zwischen Sulfat- und Carbonatlsgg. und unzersetzten S-Verbb. und anderen in Gängen vorkommenden Mineralien entstehen können, und zwar bei normalen Temp.- und Druckverhältnissen. Gewöhn-

lich sind die Gänge in einiger Tiefe bereits erschöpft oder werden schmäler, ja keilen sich völlig aus. Durch Oxydation und Auslaugung wandern die sulfidischen Verbb. in die Teufe, und der entstehende eiserne Hut verschleiert die Natur des unveränderten Erzes (Mount Morgan in Australien, früher eins der größten Goldbergwerke, baut jetzt Kupfer, das Kupfervorkommen Butte wurde bloß durch Zufall gefunden, weil sein eiserner Hut nur Spuren von Edelmetallen enthält, deren Bau nicht lohnt). Die Rkk. unterhalb der Oxydationszonen laufen auf die Bildung größerer, reicher Sulfidmengen hinaus, wodurch manchmal höchst wertvolle Erzmittel entstehen, und zwar gewöhnlich in vom zirkulierenden W. erreichten Teufen. Scharungs- u. Kreuzungsstellen nicht bloß von Gängen, sondern auch von Gängen mit bloßen Sprüngen sind oft reich, und zwar da, wo niedersickerndes W. hinzutreten konnte. Ist also ein durch aufsteigende Lsgg. gebildeter Erzkörper vorhanden, so kann derselbe durch descendierendes W. in der Tiefe sekundär angereichert werden, wenn die Oxydation nämlich schneller vorschreitet als die Erosion. Je länger das W. von der Oberfläche her eingewirkt hat, je mehr seine Geschwindigkeit so war, daß das Maximum der chemischen Wirkungen hervorgebracht wurde, je günstiger schließlich die Wärme auf die Lsgg. einwirken konnte, desto größer ist das Resultat, welches die descendierenden Wässer hervorgebracht haben. So ist die sekundäre Erzanreicherung in warmen Gegenden stärker als in kalten oder gar von Eis bedeckten, auf der Südseite der Berge bedeutender als auf der schattigen Nordseite, sie ist auch von oft unbeachteten Einflüssen u. Bedingungen abhängig, erklärt aber anderseits Tatsachen u. Beobachtungen, die mit der Annahme bloßer Ascension unvereinbar sind. (Eng. a. Min. J. **1907**. 1067—70; Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 296—300. 18/7.) ETZOLD.

Nicholas Knight, *Die Zersetzung des Dolomits.* Obersilurischer Dolomit von Iowa wird an der Verwitterung ausgesetzten Stellen krümelig und mehlig. Wie Analyse 1. des frischen u. 2. des verwitterten Gesteins zeigen, ist das namentlich eine Folge der Kalkauslaugung. Schließlich scheint aus dem Dolomit durch Weggang der Carbonate der auflagernde, eisenschüssige Ton hervorgegangen zu sein, dessen Zus. 3. angibt:

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	0,83	0,34	0,25	53,62	44,96	—	—	—	100,00
2.	0,56	0,74		48,53	50,56	—	—	—	100,09
3.	16,68	60,87	6,18	—	—	0,22	0,03	17,14	101,12.

(Chem. News **97**. 217. 8/5.) ETZOLD.

E. Lehmann, *Petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen.* Das beschriebene Material wurde von A. PFLÜGER gesammelt. Vom Baininggebirge stammen *Monzonite*, Augitdiorite, Augitdioritporphyrite und Augitporphyrite. Die Monzonite zeigen vielfache Ähnlichkeit mit denen von Monzoni und Predazzo, besitzen die gleiche Spaltungsfähigkeit und sind gleichfalls mit den Augitporphyriten vergesellschaftet. Beim *Andesit* von Simpsonhafen ist von Interesse, daß er in seiner Zus. einem eutektischen Gemische entspricht. Beweise dafür sind die Gleichzeitigkeit der B. der Einsprenglinge, die eutektische Struktur einzelner Partien, sowie die angenäherte Übereinstimmung des chemischen Bestandes des Gesamtgesteins mit dem der Basis, also auch mit dem der Ausscheidungen. Bei der B. der Gesteine von Watom und Mérite wurde das Eutektikum auf relativ später Krystallisationsstufe erreicht, es sind anchi-eutektische Eruptivgesteine im Sinne VOGTs (Norsk geologisk Tidsskrift **1**. Nr. 2. 1905; C. **1907**.

I. 1218). Vf. stellt auf Grund der Unters. dieser Gesteine den Satz auf: Das quantitative Verhältnis der einzelnen chemischen Bestandteile des Magmas zu den entsprechenden des eutektischen Gemisches ist maßgebend für die Natur und das Mengenverhältnis der in dem Gestein auftretenden Mineralien. Zonarer Aufbau, also Wechsel An-reicher mit Ab-reichen Schichten war bei den untersuchten Andesiten verbreitet; er ist eine Eigentümlichkeit anchi-eutektischer Magmen u. entsteht im wesentlichen durch die Wirksamkeit der beiden Faktoren Krystallisationsvermögen u. Streben nach Herstellung des eutektischen Gemisches. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27.** 181—243. Berlin. Universität.) ETZOLD.

C. Engler, *Die Entstehung des Erdöls.* (Vortrag vor dem Verein deutscher Chemiker.) Im letzten Jahre ist eine unverkennbare Klärung der Meinungen eingetreten. Der Redner schildert die Entw. der beiden Hypothesen, der anorganischen und organischen, und das in neuerer Zeit erfolgende, in den Vordergrundtreten der organischen. Von seiner Auffassung über die chemische Umwandlung der organischen Substanz bei ihrem Übergang in Erdöl sei hier das Wichtigste angeführt.

Die erste Phase des Bituminierungsvorganges besteht in einem Gärungs- oder Fäulnisprozeß, zufolge dessen die Eiweißstoffe und die pflanzlichen Zellsubstanzen in der Hauptsache verschwinden; nur die Fettstoffe (einschließlich der Wachse) u. geringe Mengen anderer Dauerstoffe (darunter vielleicht auch geringe Mengen von Fettsäuren und Eiweißkörpern) blieben übrig. Die zweite, teilweise wohl schon neben der ersten verlaufende Phase ist die Verseifung der Fettglyceride unter Ausscheidung der freien Fettsäuren durch die Wrkg. von W. oder von Fermenten oder auch von beiden. Inwieweit auch die Wachsester ganz oder teilweise hydrolytisch gespalten werden, bleibt vorerst dahingestellt. Dritte Phase dürfte die Abspaltung von CO_2 aus den SS. oder Estern, von W. aus Alkoholen, Oxysäuren etc. sein, zunächst unter Zurücklassung von hochmolekularen, noch mit O-haltigen Resten vermischten KW-stoffgemischen (Ozokerit, Seeschlickbitumen). Nun erst folgt in einer weiteren Phase die B. des fl. Kohlenwasserstoffgemisches des Erdöles mit gewaltsamer Rk. unter Zersplitterung der hochmolekularen Zwischenprodd. in leichtflüchtige bis gasige Prodd. Dazu ist eine unter Aufwand von Energie erfolgende Rk. nötig, welche in unendlich langen Zeitperioden bei nur wenig gesteigerter Temp. verlaufen kann (also hohe Temp. kompensiert durch Zeit). (Verss. zeigen, daß man bei richtiger Regulierung von Temp. und Druck bei der Druckdestillation hochmolekulare Fette und KW-stoffe in beliebiger Weise spalten kann: bei mäßiger Wärme u. Druck in Mittelöle, bei hoher Temp. u. hohem Druck in leichter flüchtige Prodd. Es ist wohl auch ein Unterschied, ob der Druck durch Reaktionsdämpfe oder durch Gase hervorgebracht wird, die an der Rk. nicht beteiligt sind.) Bei den in der Erdkruste mit der Zeit verlaufenden Temperaturschwankungen dürften in einer weiteren Phase Polymerisationen u. Additionen von ungesättigten Spaltstücken unter Aufbau wieder höher molekularer Prodd. (Schmieröle) eintreten. Die Umwandlungsphasen können ineinander- und übereinandergreifen, einzelne Stoffe schon in Endprodd. umgewandelt sein, während andere noch in Zwischenstufen vorliegen (Äthylene), wieder andere noch gar nicht verändert sind (Wachsester). — Die Erdöllager dürfen als noch in steter, langsamer Umwandlung begriffen angesehen werden.

Die einzelnen *Kohlenwasserstoffgruppen* dürften etwa folgendermaßen entstanden sein: 1. Die Methanöle (Homologen des Sumpfgases) sind Prodd. direkter B. aus dem „Bitumen", d. h. aus den schon teilweise aus den Fettresten namentlich unter CO_2-Abspaltung gebildeten Zwischenprodd. (hochmolekularen KW-stoffen mit Resten freier Fettsäuren und deren Ester). — 2. Die Äthylene (Olefine), sofern sie in den unteren Gliedern noch vertreten sind, müssen ebenfalls direkt gebildet sein, sie

verschwinden wegen ihres ungesättigten Charakters und des Bestrebens, sich zu addieren und zu polymerisieren, mit der Länge der Zeit, bilden sich aber teilweise zurück bei der Dest. des Erdöles, namentlich der hochsd. Teile desselben, z. B. beim Crackingprozeß. — 3. Die Naphthene. Die relativ großen Naphthenmengen dürften eher indirekt gebildet sein als durch direkte Zers. (Erhitzen unter Druck) hydroaromatischer SS. oder Ester oder anderer Naphthenabkömmlinge, eher z. B. aus den isomeren Olefinen durch Wärme u. Druck nach KRÄMER u. ASCHAN. [Die Verss. des Redners mit EBERLE bestätigen die Ergebnisse von ASCHAN. *Hexylen* (*symm. Methylpropyläthylen*) von D. 0,6870 und Kp. 67—68° zeigt nach 14-tägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 360—365° D. = 0,7282, Kp. 67—240° und verringerte Bromabsorption. Nach ROGOWSKI geht *Propylen* beim Erhitzen auf 400—405° mehr als zur Hälfte in ein Br nicht mehr absorbierendes, *trimethylen*haltiges Gas über.] Der Rest der ungesättigten KW-stoffe kann zu Schmierölen polymerisieren. — 4. Die Schmieröle (schwierig zu trennende Gemische von gesättigten u. ungesättigten KW-stoffen der Reihen des Methans, der Naphthene, des Äthylens, Acetylens etc.) können entstehen durch direkte Abspaltung aus den Fettresten durch rascheren oder langsameren Abbau oder durch Selbstpolymerisation und -addition der ungesättigten KW-stoffe, die durch Zersplitterung der organischen Reste gebildet werden, mit oder ohne Katalysatoren (Äthylenkohlenwasserstoffe sowie Amylen und Hexylen gehen nach ROSENQUIST schon beim Erwärmen unter Druck auch ohne $AlCl_3$ in schwersd., dickflüssige Öle über) oder durch Synthese aus ungesättigten Komponenten, wie z. B. Styrol und Allylalkohol. — Benzol und Homologe können sich schon bei nicht allzu hohen Tempp. bei der Zers. der Fettstoffe oder aus den aus Eiweißstoffen entstandenen subst. Fettsäuren oder auch durch Ringschließung von aliphatischen Verbb. gebildet haben.

Eine überwältigende Zahl von Gründen spricht für eine Fermentwrkg. nur im ersten und gegen eine solche im letzten Stadium des Umbildungsprozesses, dagegen für einen gewaltsamen Vorgang bei der Endbildung des Protopetroleums.

Der Ursprung der optisch-aktiven Bestandteile. Die Beteiligung der Spaltprodd. der Eiweißstoffe, sowie der Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen, Gerbsäuren etc. an der optischen Aktivität der Erdöle kann nur eine zurücktretende sein; diese dürfte vielmehr durch die Beimischung einer einheitlichen Substanz bedingt sein, denn die Siedetempp. der optisch-aktiven Fraktionen von Erdölen verschiedener Provenienz bewegen sich in ihrem Maximum durchweg in einer Höhenlage. Fast alle Öle zeigen erst über 200 oder 250° (1 Atm.) einen nachweisbaren Gehalt an optisch-aktiven Bestandteilen, der bis zu den bei den Ölen der einzelnen Gebiete sehr wechselnden Maximalwerten meistens langsam zunimmt, um über dem Maximum wieder rasch zu sinken. Im einzelnen sind bei Pechelbronner Öl (mit LEDERER dest.) zwei Maxima zu erkennen, ein unteres mit +0,5° bei 69—76,5° u. 17 mm und ein oberes mit 6,6° bei 281—291° und 13 mm; zwischen beiden liegen mehrere inaktive Fraktionen. Destilliert man dasselbe Öl unter gewöhnlichem Luftdruck, so geht die Gesamtaktivität infolge Vernichtung oder Racemisierung erheblich zurück, die beiden Maxima bleiben erhalten, nur die inaktiven Teile verschieben sich nach unten. Überraschender noch ist, daß sämtliche (mit BARTNITZKI untersuchten) Javaerdöle in ihren neueren sd. Teilen linksdrehend sind (unter 190° bis −4,8°), dann inaktiv und zuletzt rechtsdrehend werden. Diese Beobachtungen erklären sich am leichtesten u. ungezwungensten durch die Annahme, die schon von MARCUSSON gemacht wurde, daß das *Cholesterin* das Substrat der optisch-aktiven Hauptbestandteile der Erdöle sei.

Redner suchte diese Annahme durch nachstehend zusammengefaßte Unterss. u. Überlegungen zu stützen: Die optischen Maxima der Erdöle verschiedenster Herkunft finden sich in der Hauptsache bei gleichhoch sd. Fraktionen vor, und diese

Kpp. stimmen mit denjenigen der Umwandlungsprodd. des Cholesterins überein. Das Cholesterin gibt (nach Verss. mit HULLARD) je nach der Art der Dest. verschiedenartige Prodd.; es geht im Vakuum unzers. über und bleibt linksdrehend; bei rascher Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht ein im ganzen rechtsdrehendes oder sogar, wie im Vakuum, ein schwach linksdrehendes Prod.; innerhalb einer Stde. scheint erst zwischen 300 u. 350° eine merkbare Umkehrung der Drehungsrichtung von links nach rechts zu erfolgen. Auch durch Dest. von Cholesterin im Druckrohr für sich oder mit Fischtran werden (nach MARCUSSON) rechtsdrehende Prodd. erhalten; wiederholt man jedoch diese Druckdest., so geht die Rechtsdrehung zurück u. verschwindet, bei entsprechender Erhitzung auch ohne Dest. In gleicher Weise geht *Phytosterin* im Vakuum anscheinend unzers. u. unter Beibehaltung der Linksdrehung über; bei nicht zu rascher Dest. unter Luftdruck erhält man stark rechtsdrehende Destillate (20 g Cholesterin, dreimal aus einer Retorte umdestilliert, ergaben Prodd. von +112 u. +128° Drehung.) Stets bildete sich auch etwas W. als Spaltprod. Keinesfalls ist es nötig, im hochaktiven Destillat des Cholesterins ein O-freies Prod. anzunehmen, es könnte auch ein Äther des Cholesterins darin enthalten sein. In galizischem Erdöl (von +25° Drehung) fand R. ALBRECHT 0,3% O. Daraus, daß das aktivste Erdöl (das galizische) nur ca. 1% der stärkstdrehenden Fraktion enthält, geht hervor, daß sehr geringe Mengen des Substrates (Cholesterin) genügen würden, um die Aktivität der Erdöle zu erklären. Dazu findet während der Umwandlungsphasen bei der großen Beständigkeit der Cholesterin- und Phytosterinderivate ein natürlicher Konzentrationsprozeß der optisch-aktiven Substanz statt, oder er hat stattgefunden. In Übereinstimmung mit dem optischen Verhalten von natürlichen Erdölen zeigen (mit R. ALBRECHT dargestellte) künstliche Gemische von inaktiven Komponenten, z. B. Kaiseröl, Schmieröl oder Vaselinöl u. Erdwachs („inaktives Kunstrohöl"), durch Zusatz der rechtsdrehenden Fraktionen von langsam destilliertem (1 Atm.) Cholesterin aktiv gemacht („aktives Kunstrohöl"), und der fraktionierten Dest. unter 1 Atm., dann im Vakuum unterworfen, auch die optischen Maxima in der Fraktion 240—290° (bei 14 mm). Weiter stimmen die Maxima der rechtsdrehenden hochsd. Fraktionen von javanischem Erdöl mit denen der Cholesterindestillate, und die linksdrehenden Teile jener Öle halten sich innerhalb derselben Siedegrenzen, wie der noch linksdrehende Anteil des Cholesterindestillates. Und mit LEDERER gelang es dem Redner, linksdrehende Javaerdölfraktionen in derselben Weise wie Cholesterindestillate in rechtsdrehende und optisch-inaktive Fraktionen in rechtsdrehende Prodd. zu verwandeln.

Redner empfiehlt, die Bezeichnung „optisch leere Erdöle" als unberechtigt fallen zu lassen und inaktiv erscheinande Fraktionen daraufhin zu prüfen, ob sie nicht durch Erhitzen auf 350—360° im zugeschmolzenen Rohre rechtsdrehend werden.

Die anorganische Hypothese der Entstehung des Erdöls muß danach, wenigstens für die großen *Petroleumlager*, ausscheiden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1585—97. 24/7. [11/5.* 15/6.] Karlsruhe-Jena.) BLOCH.

B. **Lauterborn**, *Bericht über die Ergebnisse der 4. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Basel—Mainz (vom 14. bis 25. März 1907).* (Vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 630; **25**. 99. 140; **28**. 1. 62. 92; C. **1905**. II. 1221; **1907**. I. 1148; **1908**. I. 1485.) Die dieses Mal erhaltenen Resultate waren im allgemeinen nicht so befriedigend, als die bei den früheren Untersuchungsfahrten gewonnenen. Der Grund hierfür lag in dem während der Fahrt eingetretenen Steigen des Stromes, bedingt durch die Frühjahrshochwässer der Nebenflüsse unterhalb des Bodensees. Vf. weist dabei darauf hin, wie sehr die allgemeine Tendenz der Pegelbewegung eines Flusses vor und während der Unters. deren Resultate beeinflußt, und wie die Gewinnung eines richtigen biologischen Bildes der Abwasserwrkgg.

nur bei entsprechenden günstigen Pegelständen zu erwarten ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 532—48. Juni 1908. [16/12. 1907.].) PROSKAUER.

M. Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der 4. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis unterhalb Koblenz vom 18. bis zum 25. März 1907.* Der Bericht bildet eine Fortsetzung der früheren Unterss. (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **25**. 140; **28**. 29. 92; C. **1907**. I. 1148; **1908**. I. 1485. 1486). Wegen der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 548—71. Berlin. Kgl. Vers.- u. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit.) PROSK.

A. Lacroix, *Über die Lava der jüngsten Ätnaeruption.* Die Unters. der frischen Ätnalava ergab deren basaltischen Charakter, wie er schon von den früheren Ausbrüchen bekannt ist. Der Vergleich der verschieden schnell abgekühlten Prodd. zeigt zwei Phasen der Mikrolithenbildung, die erste begann in der Teufe, setzte sich während des Ergusses fort und lieferte große Mikrolithen, aber äußerst wenig Magnetit. Diese Krystallisation wurde durch die etwas raschere Abkühlung an der Stromoberfläche unterbrochen, indem hier plötzlich fast der gesamte Magnetit, begleitet von kleinen Feldspat- und Augitmikrolithen sich verfestigte. Die B. des mikrolithischen Olivins fällt also zwischen zwei Generationen von Feldspat und Augit. Bei dem fast vollkommenen Fehlen von Olivineinsprenglingen ist das Gestein eigentlich als augitischer oder peridotitischer Labradorit zu bezeichnen, offen bleibt die Frage, ob der Olivin stets in Mikrolithen auftritt, wenn er als Einsprengling fehlt, oder in welcher Abhängigkeit von den physikalischen oder chemischen Verhältnissen das Auftreten des Olivins steht. An beigegebenen Analysen von Lava, kleinen Schlacken und Bomben zeigt Vf. die chemische Übereinstimmung dieser Prodd. Die abweichende Zus. der bei den Explosionen herausgeblasenen Asche aber führt zu der Vermutung, daß dieselbe von den durch Fumarolentätigkeit veränderten Kraterwänden herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 99—103. [13/7.].) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über die Fumarolenmineralien der jüngsten Ätnaeruption und über den Borsäuregehalt der jetzigen Fumarolen des Vesuvs.* Die jüngste Ätnaeruption hat infolge der raschen Erstarrung der geförderten Prodd. eine schwache Fumarolentätigkeit zur Folge gehabt. Da der Regen fehlte, blieben die Sublimationen erhalten, an ihnen zeigte sich, abgesehen vom Fehlen eines Kupfersalzes, nichts besonderes. Es wurden beobachtet: 1. Fumarolen mit Alkalichlorüren (NaCl, KCl, Spuren von Carbonaten u. Sulfaten) am Eruptionsschlunde, die ihre Tätigkeit bereits eingestellt hatten. 2. Salzsäurefumarolen mit einer dem F. des Zinks nahe kommenden Wärme, unter deren Sublimationsprodd. sich Eisenchlorür in der Form des *Kremersits* ($FeCl_3$, $2NH_4Cl$, H_2O) befand. Die Krystalle des letzteren sind wie die des Erythrosiderits rhombisch, nicht kubisch. 3. Salmiakfumarolen, deren Wärme nicht über 200° hinausging. In dem Salmiak wurde F nachgewiesen, auch stammt derselbe entschieden aus der Tiefe, da in jener Gegend jede Vegetation fehlt. — An einer Vesuvfumarole konstatierte Vf. die Bildung von *Sassolit.* Dieses Mineral und das häufig nachgewiesene F sprechen dafür, daß B und F bei den recenten Vulkanen noch die nämliche Rolle spielen wie bei den alten granitischen Intrusionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 161—65. [20/7.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. Schloesser, *Bemerkungen über die Genauigkeit der käuflichen maßanalytischen Meßgeräte.* Der Vf. verbreitet sich hauptsächlich über die Unsicherheit

über die Maßeinheit und — bei Geräten auf Ausguß — die Unsicherheit über die Art der Justierung. Für die *Entleerung der Pipetten* ist die beste Methode das Anlegen der Spitze an die Wand und Abstreichen nach zusammenhängendem Ausfluß; die Genauigkeit vergrößert man durch eine Wartezeit von etwa $^1/_4$ Minute. Bei *Büretten* ist die Entleerung bei vollständig geöffnetem Hahn zu bewirken; auch bei ihnen nimmt man die Ablesung, bezw. die letzte Einstellung auf die Marke nach einer gewissen Zeit vor. Bei *Kolben* und *Meßzylindern* auf Ausguß ist $^1/_2$ Minute Wartens erforderlich, um Verschiedenheit des Ausgießens und übereinstimmende Ergebnisse mehrerer Beobachter zu erzielen. Die Wartezeit ist auf den Geräten anzugeben.

Der Raumgehalt nach Kubikzentimetern ist mit ccm und nicht mit den veralteten Cc oder c.c. anzugeben. Bei den Büretten ist eine der Ablaufzeit entsprechende Ablaufspitze anzugeben. Die für die Genauigkeit der Geräte von der Normaleichungskommission festgesetzten Fehlergrenzen betragen bei den Kolben auf Einguß 0,08, bei denen auf Ausguß 0,16 ccm, bei den Vollpipetten 0,01, bezw. 0,025 und 0,05 ccm, bei den Büretten 0,04 ccm. Der Vf. berichtet über die Erfahrungen, die bei der Prüfung von Geräten aus dem Handel in dieser Beziehung gemacht worden sind. Näheres darüber s. im Original. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 353—56. 1/8. Charlottenburg.) BLOCH.

C. G. Baert, *Über die Untersuchung von Steinkohlen mit Hilfe von Bleiglätte.* Um den Brennwert von Steinkohle zu bestimmen, verfährt man häufig in der Weise, das man 1 g Kohle mit 40 g Bleiglätte in einem eisernen Rohr erhitzt und das gebildete metallische Blei wägt, wobei man von der Annahme ausgeht, die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung der Steinkohle sei proportional der verbrauchten O-Menge. Die Methode leidet an drei nicht zu unterschätzenden Fehlerquellen u. ist deshalb praktisch wertlos. Erstens enthält Steinkohle stets Wasserstoff, der natürlich ebenfalls reduzierend auf Bleiglätte einwirkt. Zweitens findet neben der Rk. $2\,PbO + C = CO_2 + 2\,Pb$ auch Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$PbO + C = CO + Pb$$

statt. Drittens wird bei der angewandten hohen Temp. stets ein Teil des gebildeten CO u. CO_2 gespalten in C und O; während alsdann der gebildete O rasch entweicht, vermag der zurückgebildete C neue Mengen PbO zu zersetzen. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 985—87. 22/8. Vlissingen.) HENLE.

Hans Alexander, *Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über Veröffentlichungen in den Jahren 1906 u. 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 801—2. 22/8. 817—19. 26/8. Berlin.) BUSCH.

Br. Tacke und **H. Süchting**, *Erwiderung auf die Abhandlung: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting, kritisch beleuchtet von A. J. Van Schermbeek.* Die vorliegende Abhandlung ist lediglich polemischen Inhalts und wendet sich gegen die von VAN SCHERMBEEK (S. 196) entwickelten Ansichten über *Humussäuren.* (Journ. f prakt. Ch. [2] **78**. 139—42. 1/8. Bremen. Lab. d. Moor-Versuchsstation.) POSNER.

Franz Herles, *Die Bestimmung des Zuckers in Melassefuttermitteln durch Polarisation.* Vf. beschreibt eine Methode, die auf dem Prinzip der doppelten Polarisation vor und nach Zusatz von reinem Zucker beruht. Dieselbe schaltet nicht nur den Einfluß des von der aufsaugenden M. eingenommenen Volumens, sondern auch den Einfluß des Nd. aus, der durch die Klärung des Melassefuttermittels mit Bleiessig entsteht. Zur Ausführung der Methode wird die $^1/_2$- oder $^1/_1$-n. Menge des Melassefuttermittels (= 13,024, resp. 26,048 g) mit w. W. in den Polari-

sationskolben gebracht. mit 10 ccm Bleiessig versetzt, $^1/_4$ Stde. stehen gelassen, abgekühlt, aufgefüllt, durchgeschüttelt und polarisiert. Zur zweiten Polarisation wird die $^1/_2$- oder $^1/_1$-n. Menge des Melassefutters u. gleichzeitig $^1/_4$ oder $^1/_2$ der normalen Menge Mehl aus raffiniertem Zucker (= 6,512, resp. 13,024 g) von bekannter Polarisation abgewogen, das Ganze in den Polarisationskolben gebracht und wie oben verfahren. Zur Ermittlung der richtigen Polarisation wird die direkte Polarisation des Melassefuttermittels mit der richtigen Polarisation der zugesetzten Menge raffinierten Zuckers multipliziert und durch die Differenz zwischen den Polarisationen mit u. ohne Raffinadezusatz dividiert. Die Resultate der Methode sind gut. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 626—28. August. Prag.) BRAHM.

Annibale Ferraro, *Bemerkung über die Bestimmung der Phosphate im Harn.* Vf. bespricht die maßanalytische P_2O_5-Best. im Harn mittels Uranylnitrat u. stellt folgende Regeln auf: 1. Ur-Lsg. darf nur tropfenweise unter lebhaftem Umrühren zufließen. 2. Die phosphathaltige Fl. ist beständig auf dem Wasserbade zu erwärmen. 3. Zum Umrühren bewährt sich ein Glaspistill besser als ein Glasstab. 4. Die letzten Tüpflungen sind nach 6—7 Minuten langem Rühren vorzunehmen, dabei ist auch das Pistill gut abzuspülen, damit nicht die Rk. durch die Anwesenheit von viel Ur-Lsg. undeutlich wird. Cochenilletinktur als Indicator hält Vf. für unzweckmäßig. (Boll. Chim. Farm. **47**. 399—400. Juni.) HEIDUSCHKA.

R. Ehrenfeld, *Über Oxydationen mittels Kupferoxydul in stark alkalischen Lösungen.* Vf. untersuchte die Reduktion von Kupferoxydsalzen durch Arsenite bei Ggw. von freiem Alkali zu dem Zwecke, sie für *maßanalytische Beststs. des Cu* heranzuziehen. Eine große Versuchsreihe zeigte aber, daß bei der jodometrischen Best. der arsenigen S. immer zu wenig gefunden wurde. Besondere Verss. lehrten dann, daß dieser Fehler von einer Mitoxydation von unverbrauchtem Arsenit herrührte. Vf. forschte daher zunächst nach dem Umfang der Oxydation und fand, daß Arsenit durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. freien Alkalis nicht angegriffen wird, daß eine mäßige Oxydation beim Erhitzen unter Luftdurchleiten eintritt, daß aber eine beträchtliche Oxydation in Ggw. von Cu_2O bei Zimmertemperatur statthat, fast gar keine in Ggw. von CuO. Um über den Oxydationsgang weitere Kenntnisse zu erlangen, wurden Oxydationsverss. mit Wasserstoffsuperoxyd angestellt. Es verbrauchten 20 ccm $^1/_5$-n. wss. Natriumarsenitlsg. in Ggw. von 10 ccm 5-n. KOH die berechnete Menge $^1/_{10}$-n. H_2O_2 momentan. Cu_2O zeigte sich dagegen als geringer H_2O_2-Verbraucher. Die Oxydation des Arsenits wird demgemäß wie folgt verlaufen:

$$As_2O_3 + 2Cu(OH)_2 + H_2O_2 = As_2O_5 + Cu_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Vf. verfolgt nun das Verhalten des Kupferoxyduls gegen Luftsauerstoff bei Ggw. starker Lauge und fand die absorbierten Sauerstoffmengen höher als nach der Gleichung: $2Cu_2O + O_2 = 4CuO$. B. von H_2O_2 war jedoch nicht nachzuweisen, doch mag dies primär gebildet u. nach folgenden Gleichungen verbraucht worden sein:

$$Cu_2(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 2Cu(OH)_2 + H_2O_2; \quad Cu_2O + H_2O_2 = 2CuO + H_2O.$$

Ammoniakalische Kupferoxydulsalzlsgg. weisen normalen O_2-Verbrauch auf, eine Aufschlämmung von Kupferoxydul in 5-n. Lauge reagiert mit H_2O_2 heftig. Analog verhält sich eine saure, schwefelsaure Cu_2O-Lsg., die Oxydation verläuft ebenfalls unter erhöhtem Verbrauch von O_2 bei gleichzeitiger B. von H_2O_2, das durch Titansäure nachweisbar ist.

Ähnlich wie arsenige S. verhält sich *antimonige Säure* in alkal. Lsgg. gegenüber Luftsauerstoff, in der Kälte ändert sich in Ggw. von Cu_2O der Titer einer

KOH-haltigen $SbCl_3$-Lsg. um 50% beim Schütteln oder Kochen im Luftstrom, während das Cu_2O unverändert blieb. Stark alkal. Antimontrioxydlsg. verbraucht H_2O_2 ebenfalls momentan. — Eine stark alkal. *Natriumsulfit*lsg. ist gegen Luftsauerstoff sehr widerstandsfähig, wird durch Cu_2O katalytisch oxydiert, wobei Cu_2O offensichtlich geschwärzt, und die Lsg. stets blau wird. Geringe Mengen H_2O_2 und Sulfit sind in Ggw. starker Laugen in derselben Lsg. längere Zeit beständig. — Stark alkal. *Zinnchlorürlsg.* autoxydiert sich in überwiegender Weise normal, wobei eine Aktivierung von O_2 nur in Spuren nachweisbar ist. — Stark alkal. *Chromsulfat*lsgg. oxydieren sich in geringer Menge beim Schütteln oder Kochen, wobei Cu_2O wahrscheinlich nicht katalytisch wirkt. — *Kaliumnitrit*lsgg. werden durch Luftsauerstoff nicht oxydiert. — *Kaliumphosphit* u. *Kaliumhypophosphit* sind in wss. Lsg., nicht aber in alkal. durch Luftsauerstoff oxydierbar. — Die Hypophosphite entwickeln beim Kochen mit Alkali H_2 in einer die berechnete nur wenig übersteigende Menge 10 ccm stark alkal. Lsg. von $^1/_{10}$-n. Kaliumhypophosphit mit 0,5 ccm $^1/_{10}$-n. H_2O_2-Lsg. versetzt, zeigt noch nach 16 Stdn. die Gelbfärbung der Titansäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 161—82. 25/7. [30/5.] Brünn. Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Francisco P. Lavalle, *Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe des Curcumapapiers.* Der Gebrauch von Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln ist in Argentina unbedingt verboten, und zum Nachweis der Borsäure hat das argentinische Ministerium die Anwendung eines besonders empfindlichen Curcumapapiers vorgeschrieben. Die gepulverte Curcumawurzel wird durch Extraktion mit Benzin von ihren Harzen befreit; alsdann wird der Farbstoff in A. gelöst und mit dieser Tinktur Filtrierpapier imprägniert. Es hat sich nun gezeigt, daß man bei Anwendung dieses besonders hergestellten Papiers sowohl in frischem Fleisch, wie auch in reiner Salzsäure und in reiner NaCl-Lsg. Borsäure nachzuweisen imstande ist, wahrscheinlich deshalb, weil eben in allen diesen Substanzen minimale Mengen Borsäure enthalten sind. Es ergibt sich hieraus, daß das auf die genannte Weise hergestellte Papier zum Nachweis von Borsäure, die absichtlich Nahrungsmitteln zugesetzt wurde, nicht angewandt werden kann. (Chem.-Ztg. **32**. 816—17. 26/8. Buenos-Aires.) HENLE.

Louis Kahlenberg und **Francis C. Krauskopf**, *Eine neue Methode zur Trennung von Lithiumchlorid von den Chloriden der anderen Alkalien und von Bariumchlorid.* Nach Angaben von NAUMANN u. SCHROEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4609; C. **1905**. I. 210) sollen die Chloride von Li, Ba, Mg, Sr und Ca in Pyridin l., KCl wl. und NaCl, CsCl, RbCl und NH_4Cl unl. sein. Vff. haben das Verhalten dieser Chloride gegen wasserfreies Pyridin und gegen Gemische von Pyridin mit wenig W. genau geprüft u. fanden, daß LiCl in wasserfreiem Pyridin u. in Pyridin, das 3, 5 u. 7 Volum-% W. enthält löslich ist. NaCl, KCl, RbCl, CsCl dagegen sind in wasserfreiem und in 3 Volum-% W. enthaltendem Pyridin unlöslich, in 5 Volum-% W. enthaltendem Pyridin swl. und in 7 Volum-% W. enthaltendem Pyridin wl. NH_4Cl ist in wasserfreiem Pyridin unl., in 3 oder mehr Volum-% W. enthaltendem Pyridin l. $BaCl_2$ ist in wasserfreiem, sowie in 3 oder 5 Volum-% W. enthaltendem Pyridin unl., in 7 Volum-% W. enthaltendem Pyridin wl. $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ sind in wasserfreiem Pyridin wl., in Pyridin mit 3 oder mehr Volum-% W. l. Die Löslichkeit von Lithiumchlorid in wasserfreiem und in 3 Volum-% W. enthaltendem Pyridin bei verschiedenen Temperaturen zeigen die folgenden Tabellen I. und II.:

I. Löslichkeit von LiCl in wasserfreiem Pyridin.

t	g LiCl in 100 g Lsg	g LiCl in 100 g Lösungsmittel	t	g LiCl in 100 g Lsg	g LiCl in 100 g Lösungsmittel
8°	11,31	12,71	49°	11,43	12,90
20°	11,81	13,39	60°	11,38	12,84
28°	11,87	13,47	80°	11,71	13,27
40°	11,60	13,10	100°	13,01	14,98

II. Löslichkeit von LiCl in einem Gemisch aus 97 Volum-% Pyridin und 3 Volum-% W.

t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel	t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel
22°	12,50	14,31	58°	16,72	20,08
32°	13,79	15,98	72°	17,12	20,66
45°	15,58	18,46	97°	18,35	22,48

Bei 28° zeigt die die Löslichkeit von LiCl in reinem Pyridin darstellende Kurve ein Maximum. Es wurde gefunden, daß bei dieser Temp. ein Übergangspunkt vorhanden ist, da unterhalb 28° die feste Phase, die sich mit der gesättigten Lsg. im Gleichgewicht befindet $LiCl \cdot 2C_5H_5N$ ist, während oberhalb 28° die mit der gesättigten Lsg. im Gleichgewicht befindliche feste Phase die Zus. $LiCl \cdot C_5H_5N$ besitzt. Ersteres Salz bildet rhomboedrische, letzteres scheinbar monokline Krystalle. Die Löslichkeitskurve für wasserhaltiges Pyridin zeigt keinen Übergangspunkt. Die Löslichkeit steigt gleichmäßig mit der Temp. Beim Abkühlen der h. Lsg. auf Zimmertemp. erstarrt fast die ganze Lsg. zu einer M. nadelförmiger Krystalle, deren Zus. der Formel $LiCl \cdot H_2O \cdot 2C_5H_5N$ entspricht.

Auf dem Verhalten der oben angeführten Chloride gegen Pyridin beruht die folgende *Methode zur Trennung von Lithiumchlorid von den anderen Alkalichloriden oder von Bariumchlorid.*

Eine wss. Lsg. des Chloridgemisches verdampft man gerade zur Trockne und kocht den 2 g oder weniger wiegenden Rückstand einige Min. lang mit ca. 25 ccm Pyridin, wobei größere Stücke mit einem Glasstabe zerdrückt werden. Den unl. Anteil läßt man während kurzer Zeit absetzen, dekantiert die klare Fl. durch ein kleines Filter und wäscht den Rückstand zweimal mit kleinen Mengen h. Pyridins aus. Den Rückstand löst man in einer kleinen Menge W., verdampft gerade zur Trockne und wiederholt die Extraktion mit h. Pyridin. Die LiCl enthaltenden Pyridinfiltrate vereinigt man, destilliert das Pyridin ab, wandelt LiCl in Li_2SO_4 um und wägt. Die vom Filter zurückgehaltenen Anteile der in Pyridin unl. Chloride spült man mit W. zu der im Becherglas befindlichen Hauptmenge, verdampft zur Trockne und wägt als Chloride. Wenn die vorhandene Menge LiCl im Vergleich zu den unl. Chloriden gering ist, empfiehlt es sich eine dritte Extraktion mit Pyridin vorzunehmen.

Die Methode ist besonders dann angebracht, wenn Li von anderen Alkalien vollkommen befreit werden soll. Die nach der angegebenen Behandlung in den unl. Chloriden verbleibende Menge Li ist unwägbar, kann aber spektroskopisch nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1104—15. Juli. [Mai.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Edward De Mille Campbell und **Walter Arthur**, *Bestimmung von Nickel*

und Chrom in Stahl. Nach JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1201; C. **1907**. II. 1448) wirkt die Ggw. von Vd, Wo, Mo u. Mn in technischen Stahlsorten bei der Titration des *Nickels* mit KCN und AgJ als Indicator nicht störend, wenn größere Mengen von Citronensäure verwendet werden. Nach Verss. der Vff. wird auch dann die dunkle Färbung der ammoniakalischen Lsg. nicht genügend aufgehellt. Befriedigende Resultate erhält man aber bei der schon von MOORE (Chem. News **72**. 92) empfohlenen Verwendung von Natriumpyrophosphat, wenn die Beststt. in der folgenden Weise ausgeführt werden.

1 g Stahl löst man in einer Kasserole in 10—15 ccm HNO_3 (D. 1,2) und, wenn nötig, etwas HCl, versetzt die Lsg. mit 6—8 ccm H_2SO_4 (1 : 1) und verdampft, bis SO_3-Dämpfe auftreten. Nun setzt man 30—40 ccm W. zu und erhitzt die Lsg. nahezu zum Sieden, oder bis alles Ferrisulfat gelöst ist. Die Lsg. überträgt man in ein 400 ccm-Becherglas, wenn nötig unter Filtration, damit sie im Becherglase vollkommen klar und hell ist. Im Becherglase versetzt man die ca. 60—70 ccm betragende Lösung mit einer 60—70° w. Lösung von 13 g Natriumpyrophosphat in 60—70 ccm Wasser und kühlt die einen dicken, weißen Niederschlag von Ferripyrophosphat enthaltende Lösung auf Zimmertemperatur ab. Nun setzt man tropfenweise unter starkem Rühren verd. NH_3 (1 : 1) hinzu, bis der größere Teil des Pyrophosphats gelöst ist, und die Lsg. einen grünlichen Ton angenommen hat. Die Lsg. soll nun gegen Lackmus alkal. reagieren, aber nicht nach NH_3 riechen. Beim Erwärmen löst sich dann der Rest des Pyrophosphats unter B. einer vollkommen klaren, hellgrünen Lsg. Wenn NH_3 zu schnell hinzugefügt und nicht genügend gerührt wird, so nimmt die Lsg. einen bräunlichen Ton an, der meist durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen verd. H_2SO_4 beseitigt werden kann. Die klare, hellgrüne Lsg. läßt man auf Zimmertemp. abkühlen, fügt 5 ccm $AgNO_3$-Lsg. (0,5 g $AgNO_3$: 1000 W.), dann 5 ccm 2%ig. KJ-Lsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg., bis die Lsg. vollkommen klar geworden, d. h. alles Ni in Kaliumnickelcyanid und alles AgJ in Kaliumsilbercyanid übergeführt ist. Vor der Berechnung des Ni-Gehaltes muß die für 5 ccm des Indicator notwendige Menge KCN in Abzug gebracht werden. Da die Titration des Ni nach der Gleichung:

$$NiSO_4 + 4KCN = K_2Ni(CN)_4 + K_2SO_4$$

verläuft, ist 1 ccm $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg. = 0,002935 g Ni. Die KCN-Lsg. kann auch gegen eine Ni-Lsg. von bekannter Stärke eingestellt werden.

Die angegebene Methode gibt bei Nickelstahlen, die weder Cu noch Cr enthalten, sehr befriedigende Resultate. Bei Stahlen, die nicht mehr als 0,4% Cu enthalten, erfordert das vorhandene Cu fast genau $^3/_4$ so viel KCN, wie die gleiche Gewichtsmenge Ni. Bei fast allen Cu enthaltenden Nickelstahlen bleibt Cu ungelöst, während Ni in Lsg. geht, wenn man die Probe in einem bedeckten Erlenmeyerkolben mit einem Gemisch aus 25 ccm W. und 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) behandelt. Die Lsg. wird abgekühlt, das ungelöste Cu abfiltriert und das Filtrat durch Kochen mit etwas überschüssigem H_2O_2 oxydiert. Nach dem Vertreiben des überschüssigen H_2O_2 wird, wenn nötig, konzentriert und weiter wie bei den Cu-freien Nickelstahlen verfahren.

Bei Chrom-Nickelstahlen wird die Probe in der zuerst angegebenen Weise gelöst u. in Sulfat übergeführt. Nachdem in der Kasserole in 40—50 ccm W. gelöst worden ist, erhitzt man zum Sieden und setzt tropfenweise 2—3%ig. $KMnO_4$-Lsg. hinzu, bis ein geringer, bestehenbleibender Nd. von MnO_2 entstanden ist. Die Cr nun als CrO_3 enthaltende Lsg. läßt man vollkommen auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert, konz. Filtrat und Waschwässer im Becherglase auf ca. 60 ccm, setzt Natriumpyrophosphat hinzu und verfährt weiter in der oben angegebenen Weise. *Chrom* kann in derselben Probe, die zur Ni-Best. benutzt werden soll, in der

Weise bestimmt werden, daß man die klare, CrO_3 enthaltende Lsg. der Sulfate mit einer genau gewogenen Menge Ferroammoniumsulfat, meist 0,7 g versetzt und das überschüssige $FeSO_4$ mit eingestellter $KMnO_4$-Lsg. titriert. Es empfiehlt sich, einen kleinen Teil des abgewogenen Ferroammoniumsulfats zurückzubehalten, mit $KMnO_4$ bis zum Auftreten der Rosafärbung zu titrieren, dann den Rest des Ferroammoniumsulfats hinzuzusetzen und die Titration unter Verwendung von Kaliumferricyanid als Tüpfelindicator fortzusetzen. Nach der Best. des Chroms erhitzt man die Lsg. wieder zum Sieden, oxydiert Cr durch 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. wieder zu CrO_3, filtriert nach dem Abkühlen die geringe Menge MnO_2 ab und verfährt weiter, als ob Cr nicht bestimmt worden wäre. Wenn mehr als 1 g Ferroammoniumsulfat verwendet worden ist, müssen noch 1—2 g Natriumpyrophosphat mehr als sonst genommen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1116—20. Juli. [24/4.] Ann Arbor. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

E. Pozzi-Escot, *Zum Nachweis und zur Bestimmung von Nickel und Kobalt.* Entgegnung an GROSSMANN (vgl. Chem.-Ztg. **32**. 315; C. **1908**. I. 1740). (Chem.-Ztg. **32**. 804. 22/8. Lima.) BUSCH.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Zur Gehaltsbestimmung von Unguentum Hydrargyri cinereum.* (Vgl. HEYL, Apoth. Ztg. **23**. 126; C. **1908**. I. 1315.) Bei einer Reihe Gehaltsbestst. von Hg-Salbenproben lieferte das von RUPP früher angegebene Rhodantitrationsverfahren (Arch. der Pharm. **244**. 536; C. **1907**. I. 304) durchweg niedrigere Werte als die Extraktionsmethode. Zur Aufklärung dieser Differenzen stellten Vff. Unterss. an, das Resultat derselben ist folgendes: Das Extraktionsverf. des Arzneibuches bei Salben aus reinem Hg ist dem exakten Titrationsverf. gleichwertig; da jedoch vielfach das billigste, metallisch verunreinigte Hg Anwendung zu finden scheint, wird das Arzneibuchverf. nicht selten einen Hg-Gehalt vortäuschen, der tatsächlich nicht vorhanden ist. Eines besonderen Augenmerkes bedürfen Quecksilbersalbe in Kugeln u. Ungt. Hydrarg. cin. in bacill., bei einigen Proben dieser Präparate konnten Vff. titrimetrisch einen sehr ungleichmäßigen Metallgehalt feststellen. (Apoth.-Ztg. **23**. 590—91. 15/8.) HEIDUSCHKA.

T. Stuart Hart, *Quantitative Acetonbestimmung im Harn.* Zur Best. des Acetons und der Acetessigsäure nebeneinander empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. Nach FOLIN wird zuerst Aceton bestimmt, dann wird der Harn ca. 5 Min. mit einigen Tropfen Phosphorsäure zum Sieden erhitzt und das entstandene Aceton in der üblichen Weise bestimmt. Als Apparatur dient die von FOLIN empfohlene. Die Resultate sind gut, die Ausführung der Methode erfordert nur $^1/_2$ Stde. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 477—81. Juni. [21/2.] New-York City. Lab. von E. G. JANEWAY.) BRAHM.

Joh. Rühle, *Über den Nachweis von Saponin.* Das Verf. von BRUNNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1197) ist durchaus brauchbar; es bedarf jedoch, um damit zu befriedigen den Ergebnissen zu gelangen, gewisser Vorsichtsmaßregeln. Von Brauselimonaden und ähnlichen Getränken werden 100 ccm, gegebenenfalls nach dem Neutralisieren mit $MgCO_3$, mit 20 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt und mit 9 ccm bei gewöhnlicher Temp. festem Phenol kräftig wiederholt geschüttelt. Die Phenollsg. wird dann mit etwa 50 ccm W., 100 ccm Ä. und wenn nötig, zur Verminderung der Emulsionsbildung, mit etwa 4 ccm A. geschüttelt. Nach 12—24 Stdn. ist die Emulsionsschicht auf ein höchstens 1—2 mm dünnes Häutchen zwischen den beiden Schichten zurückgegangen, das die saubere Trennung der wss. Saponinlsg. nicht mehr hindert. Der Rückstand dieser wird im Exsiccator getrocknet und je nach seinem Zustande unmittelbar oder nach Reinigung mit

Aceton auf Saponin geprüft. Von dextrinhaltigen Fll. werden 100 ccm zunächst auf etwa 20 ccm eingedampft, mit 150 ccm A. (96%ig.) gefällt, nach etwa ½ Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt u. sofort filtriert. Das klare Filtrat wird nach Zusatz von W. entgeistet, auf 100 ccm mit W. aufgefüllt u. weiter wie vorstehend angegeben behandelt. Es gelingt hiernach, 0,02 g Saponin in 100 ccm Fl. nachzuweisen; der Nachweis des Saponins ist erst dann als erbracht anzusehen, wenn, abgesehen vom Schäumen der wss. Lsg. des Rückstands, dieser selbst die Farbenrkk. mit konz. H_2SO_4 (Rosa- bis Rotviolettfärbung) u. mit FRÖHDES Reagens (Blauviolett- bis Grünfärbung) gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 165—71. 1/8. Stettin. Kgl. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

H. Ost und **F. Klein**, *Ameisensäure im Eisessig.* Vff. haben im Eisessig des Handels bis zu 0,5% Ameisensäure nachgewiesen, auch in solchen Prodd., die als rein bezeichnet wurden. Die gewöhnliche Reinheitsprobe für Eg., von dem 5 ccm mit 15 ccm W. verd., 3 ccm einer Permanganatlsg. 1 : 1000 in 15 Min. oder 1 ccm in 10 Min. beim Stehen in der Kälte nicht entfärben soll, zeigt kleinere Mengen Ameisensäure nicht an; auf die Abwesenheit derselben darf erst geschlossen werden, wenn Permanganat binnen 48 Stdn. nicht entfärbt wird. Zur *Best. der Ameisensäure im Eisessig* empfehlen Vff. die Methode von WEGNER (Ztschr. f. anal. Ch. **42**. 427; C. **1903**. II. 639), Erhitzen der Probe mit konz. H_2SO_4 u. Auffangen des gebildeten CO über KOH. Außerdem wurden für brauchbar gefunden die Methoden von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **14**. 746; C. **94**. I. 356), Titration mit Permanganat in alkal. Lsg. bei Siedehitze, von MACNAIR (Chem. News **55**. 229; C. **87**. 701), Oxydation, sd., mit Kaliumdichromat u. H_2SO_4; doch ist es nicht ratsam, nach der Zerstörung der Ameisensäure die Essigsäure abzudestillieren und im Destillat zu titrieren, wie MACNAIR angibt, weil dabei eine teilweise Oxydation der Essigsäure schwer zu vermeiden ist, sondern man titriert den Überschuß von Chromsäure mit KJ und Thiosulfat zurück; auch muß man in stark verd. Lsgg. arbeiten und die achtfache Menge der berechneten von Kaliumdichromat anwenden; dann ist nach ½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade die Ameisensäure glatt zu $CO_2 + H_2O$ oxydiert, u. die Essigsäure nicht angegriffen. Schließlich ist auch noch die Methode geeignet, nach der man in verd. Lsg. mit Natriumacetat versetzt, mit überschüss. $HgCl_2$ erwärmt u. dann das gebildete HgCl bestimmt (vgl. SCALA, Gaz. chim. ital. **20**. 393; C. **90**. II. 566). — Die Beseitigung der Ameisensäure aus dem Eg. ist durch fraktionierte Dest. nicht möglich, anscheinend auch nicht vollständig durch Rektifizieren über Permanganat. Am ehesten dürfte das Krystallisieren des Eg. und Ausschleudern zum Ziele führen. (Chem.-Ztg. **32**. 815—16. 26/8. Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

S. P. L. Sörensen und **H. Jessen-Hansen**, *Über Formoltitration stark gefärbter Lösungen.* (Comptes rendus des travaux du Lab. de Carlsberg **7**. 58—71. — C. **1908**. I. 1213.) RONA.

Alfredo Pagniello, *Zum Säuregehalt der Mehlsorten. Erwiderung an A. Fachinato.* (Siehe auch nachfolgendes Ref.) Vf. polemisiert gegen FACHINATO (S. 641), er hebt besonders hervor, daß seine Arbeit (Boll. Chim. Farm. **43**. 817; C. **1905**. I. 565) von andern Gesichtspunkten ausgeht als die FACHINATOs, und daher beide nicht ohne weiteres verglichen werden können. (Boll. Chim. Farm. **47**. 402—4. Juni. [8/6.] Venedig.) HEIDUSCHKA.

Annibale Ferraro, *Erklärung* (s. auch vorst. Ref.). Vf. polemisiert gleichfalls gegen FACHINATO u. macht darauf aufmerksam, daß wohl Ähnlichkeit, aber keine

völlige Übereinstimmung in den Erklärungen, Schlußfolgerungen u. Resultaten seiner Arbeit (Boll. Chim. Farm. **47**. 224; C. **1908**. I. 1992) mit denen der Arbeit FACHINATOs besteht. (Boll. Chim. Farm. **47**. 404. Juni. [10/6.] Genua.) HEIDUSCHKA.

W. Percy Wilkinson und **Ernst R. C. Peters**, *Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch, sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.* (Vgl. ROTHENFUSSER, S. 908.) Die alkoh. Lsg. des essigsauren Benzidins gibt mit aus H_2O_2 freigemachtem O starke Blaufärbung. Es werden 10 ccm der zu prüfenden Milch mit 2 ccm der etwa 4%ig. alkoh. Benzidinlsg., 2 bis 3 Tropfen Essigsäure, genügend um Gerinnung der Milch herbeizuführen, u. 2 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt. Bis 78° und darüber erhitzte Milch gibt keine Blaufärbung. In Mischungen roher mit gekochter Milch geben 15% ersterer noch deutliche Blaufärbung, 10% eine schwächere; 5% sind nicht mehr nachweisbar. Zur *Prüfung auf H_2O_2* wird etwas ungekochte Milch mit der Benzidinlsg. und Essigsäure versetzt und dann die auf H_2O_2 zu prüfende Fl. hinzugegeben; Ggw. von H_2O_2 ist an der entstehenden Blaufärbung zu erkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 172—74. 1/8. [17/3.] Melbourne. Regierungslab. v. Victoria.) RÜHLE.

Wilhelm Morres, *Die Säurebestimmungsmethoden der Milch und die Notwendigkeit ihrer Vereinheitlichung.* Vf. schlägt vor, von den fünf verschiedenen Verff. (SOXHLET, SOXHLET-HENKEL, THÖRNER, SEBELIEN, DORNIC) zur Säurebest. in der Milch, das SOXHLETsche Verf., als das älteste und verbreitetste, als Einheitsverf. zu wählen, mit der Abänderung, daß statt 50 ccm Milch mit $^1/_4$-n. Natronlauge, 20 ccm mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge titriert werden. (Milch-Ztg. **37**. 385—86. 15/8. Friedland in Böhmen. Molkereischule.) RÜHLE.

K. Fischer und **W. Schellens**, *Über den Wassergehalt des Schweineschmalzes und anderer Fette.* Vff. haben das Verf. von POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **25**. 505; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 754; C. **1907**. II. 172) nachgeprüft u. festgestellt, daß hiernach der Wassergehalt von Schweineschmalz, auch von etwas trübe schmelzenden Handelsschmalzen, sehr genau ermittelt werden kann. Auf Talg ist es nicht ohne weiteres übertragbar, da Talgproben mit dem gleichen Gehalte an W. zum Teil weit voneinander abweichende Trübungstempp. zeigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 161—65. 1/8. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Carlo Grimaldi, *Über den Einfluß der Konservierungsmittel auf die Reichert-Meißl-Zahl der Speisefette.* Veranlaßt durch eine Beobachtung von BEMELMANS (Ztschr. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 492; C. **1907**. I. 1592) hat Vf. festgestellt, daß Zusatz von Benzoesäure und Salicylsäure zu Oleomargarin und Cocosfett deren RMZ. erhöht. Bei Zusatz zu Butter bewirkt erstere S. eine Erhöhung der RMZ., letztere eine Erniedrigung, wenn davon mehr als 5‰ vorhanden sind. Diese Veränderungen sind sehr gering, wenn beide SS. nur zum Zwecke der Konservierung hinzugesetzt werden (von ersterer 1—2‰, von letzterer bis etwa 1‰). Eine Verfälschung von Butter mit Oleomargarin und Cocosfett unter Verwendung von Benzoesäure ist leicht durch Feststellung der Acidität nachzuweisen. (Chem.-Ztg. **32**. 794. 19/8. Verona.) RÜHLE.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn mit dem Weidenkaffschen Präzisionsgärungssaccharometer.* Vf. hat den App. (vgl. Chem.-Ztg. **32**. 316; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 223; C. **1908**. I. 1441) geprüft und hält ihn für die Best. von Zucker im Harn verwendbar, wie auch aus einer beigefügten

Tabelle von Analysenresultaten ersichtlich ist. Er empfiehlt, die beigegebene Quecksilbermenge immer vor Ausführung der Verss. abzuwägen, da beim Waschen des App. leicht einige Kügelchen Hg in Verlust geraten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 419—20. 8/8. Czernowitz. Chem.-techn. Lab.) BUSCH.

W. Hoffmann, *Über ein neues Prüfungsverfahren von Sterilkatgut auf Keimfreiheit.* Damit auch die im Inneren der Katgutfäden sitzenden Keime aufgefunden werden, beläßt man die Proben in einem Erlenmeyerkolben mit seitlicher Öffnung mit 90 ccm 0,5%ig. Sodalsg. 24 Stunden lang bei 55° in Berührung. Nach dieser Zeit wird aus einem auf dem Kolben sitzenden Scheidetrichter eine Mischung von 10 ccm 10%ig. Peptonlsg., 10 ccm W. und 2,4 ccm $^1/_{10}$-n. HCl zur Sodalsg. zufließen gelassen. Der Kolben kommt dann beliebig lange in den Brutschrank bei 37°. Erlenmeyerkolben u. Scheidetrichter werden mit den erwähnten Lsgg. vor der Beschickung mit Katgut zusammen sterilisiert; die 0,5%ig. Sodalsg. lockert den Faden, ohne das Auskeimen der Sporen zu beeinträchtigen. — Zum Nachweis von anaeroben Bakterien kann man vorteilhaft die PFUHLsche Leberbouillon in derselben Weise verwenden, wie obige Peptonlsg. Von der konzentrierten Leberbouillon läßt man aus dem Scheidetrichter so viel zu dem in 0,5%ig. Sodalsg. aufgeweichten Katgut fließen, bis die geeignete Konzentration der Nährfl. erreicht ist. Man kann diesen Nährboden zur Unters. des Katguts sowohl auf anaerobe, wie aerobe Bakterien verwerten; nur bietet er wegen seiner schwankenden Rk. in der Praxis gewisse Schwierigkeiten. (Desinfektion **1**. 2—12. Juli. Berlin. Hyg. Chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsakad. f. d. militärärztl. Bildungsw.) PROSKAUER.

Paolo Fiora, *Schnelle Wertbestimmung der Sublimatpastillen, der Jodkalium- und Jodnatriumwürfel des Handels.* Zur Lsg. der zu untersuchenden $HgCl_2$-Pastille zu 1 g gibt man 1,223 g KJ, es darf im Filtrat mit 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. kein Nd. entstehen. Bei Zulassung einer unteren Grenze von 0,05 g sind 1,162 g KJ zu nehmen. — Die Lsg. von zu untersuchenden KJ-Würfeln zu 1 g wird mit 0,816 g $HgCl_2$ versetzt und das Filtrat mit sehr verd. KJ-Lsg. geprüft, bei einer unteren Fehlergrenze von 0,05 g sind 0,776 g $HgCl_2$ nötig. Für NaJ-Würfel sind 0,904, bezw. 0,859 g $HgCl_2$ erforderlich. (Boll. Chim. Farm. **47**. 401—2. Juni; Giorn. Farm. Chim. **57**. 289—90. Juli. [April.] Turin. 3. Apotheke d. Alleanza Coop.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

H. Noll, *Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilicate.* Die von GANS zur Enthärtung, bezw. Entmanganierung von W. empfohlenen künstlichen Zeolithe (Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanst. u. Bergakad. **1905**. 179; **1906**. 63; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 206. 931; Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 8. 103; Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 153; C. **1906**. II. 1731; **1907**. I. 852. 1644; II. 363. 1664), von J. D. RIEDEL als „*Permutit*" in den Handel gebracht, untersuchte Vf. auf ihr Verhalten gegenüber manganhaltigen WW. und künstlichen Manganlsgg. Als Hauptresultate sind folgende anzuführen: Das Permutit ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit für die Beseitigung des Mangans aus dem W. sehr geeignet. Die gefundenen Nachteile, wie Löslichkeit des Permutits in W., seine Umsetzung durch CO_2 und der daraus entstehende Materialverlust dürften kaum imstande sein, seine Verwendbarkeit für die Technik auszuschließen. — Die für den ersten Filtervers. verwandte Permutitmenge betrug 1096 g, nach Beendigung der Filtration mit manganhaltigen WW. und Lsgg. enthielt der Permutit im Durchschnitt 1,96% Mn, in der oberen Schicht — $^1/_4$ der

Permutitmenge — 4,1% und in der unteren Schicht 1,3%. Beim Nachlassen eines Filters würde also wohl nur die obere Schicht erneuert zu werden brauchen. — Die Verss. haben ferner gezeigt, daß ein Filter unbrauchbar wird, wenn der Mn-Gehalt auf 2% gestiegen ist. 6750 kg Permutit sind imstande, ca. 135 kg Mn aufzunehmen. Bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 400 mm pro Stunde würde ein Filter von 100 qm Oberfläche in 24 Stdn. 960 cbm W. liefern, so daß bei einem Mangangehalt von 0,1 mg Mn_3O_4 im Liter das Filter 140,6, bei 0,5 mg Mn_3O_4 28,1 und bei 1 mg Mn_3O_4 im Liter 14 Tage gebrauchsfähig sein würde. 1 cbm W. würde sich bei Permutitbehandlung durchschnittlich um 0,17 Pf. verteuern.

Vf. empfiehlt, die *Regeneration des Permutits* mit möglichst konz. Salzlsgg. bei möglichst schneller Filtration zu bewirken, und dieselbe nur so weit auszudehnen, bis die Abflüsse nur noch einige mg Mn im Liter aufweisen. Für in den Handel gebrachte Waren müßte bezüglich der Aufnahmefähigkeit an Mn, d. h. des Nutzwertes, u. bezüglich der Löslichkeit bei den jeweiligen WW. ein gewisse Garantie gegeben werden.

Ein neuerdings hergestelltes Präparat soll an dest. W., das keine Elektrolyte enthält, geringe Mengen Alkalität u. Silicat (letzteres in kolloidaler Lsg.) abgeben, aber nicht oder nur die geringsten Spuren an W. mit geringen Mengen Salzen, wie sie jedes Fluß- u. Grundwasser enthält. Diese Angabe konnte Vf. nicht völlig bestätigen. (Gesundheitsingen. **31**. 533—39. 22/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

A. Frank, *Über Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium und von Kraftgas aus Torf.* (Vortrag vor dem Verein deutscher Chemiker.) Redner führte mit Unterstützung von MOND und CARO die Vergasung von ungeformtem, nassem Torf mit 40—50% W., 1,05% N (berechnet auf Trockensubstanz) und 3% Asche durch. Es wurden aus 1000 kg trockener Torfmasse bis zu 2800 cbm *Gas* erhalten von 17,4—18,8 Vol.-% CO_2, 9,4—11% CO, 22,4—25,6% H, 2,4—3,6% Methan, 42,6 bis 46,6% N und Spuren von O, also totale brennbare Bestandteile 36—39%. Heizwert pro cbm durchschnittlich 1400 Cal. Torf mit 65—70% W. gab Gas von höherem CO_2-Gehalt und höherem Volumen, aber eine Totalmenge der brennbaren Bestandteile von nur 28,6 Vol.-%. Pro effektive Pferdekraft waren 2,4 cbm des Gases notwendig. Es kann mit einer Ausbeute von 1000 Nutzpferdekraftstunden für die Tonne trockenen Torfes gerechnet werden. — Bei der Vergasung der gesamten organischen Torfsubstanz in einem Gemisch von Luft u. überhitztem Wasserdampf findet eine weitgehende Hydrolyse der wohl aus dem Pflanzeneiweiß entstandenen N-haltigen Prodd. der Torfmasse statt, wobei 77—80% des N-Gehaltes als *Ammoniumsulfat* im Schwefelsäureskrubber erhalten werden. Torf mit 1,05% N ergab bis zu 40 kg $(NH_4)_2SO_4$ auf die Tonne. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1597—1600. 24/7. [12/6.* 9/6.] Jena.)
BLOCH.

J. Hirschwald, *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit.* Die Unters. ergab, daß die Verwitterung der Bausteine im allgemeinen nicht auf der chemischen Wrkg. der Atmosphärilien beruht, welche sich erst in geologischen Zeiträumen bemerkbar macht, sondern daß namentlich die strukturellen und physikalischen Eigenschaften in Frage kommen. Nur einzelne schädliche Gemengteile, wie Pyrit, eisenreiche, in SS. leicht zersetzbare Gläser in Basalten oder Trachyten etc. können chemisch nachgewiesen werden, lassen sich aber meist auch bei der unerläßlichen mkr. Prüfung auffinden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 257 bis 264. 18/7.)
ETZOLD.

B. Neumann, *Das Metallhüttenwesen im Jahre 1907.* Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1789—98. 21/8. [5/6.] 1835—42. 28/8. Darmstadt.)
BUSCH.

E. Ruland-Klein, *Über moderne Aufbereitung von Kohle und Erzen.* Eine Beschreibung der modernsten, zur Sortierung der Kohlen und Erze verwendeten Maschinen mit Angaben über ihre Größe und Leistungsfähigkeit. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 365—70. 25/7. 384—89. 1/8. Marchegg.) ETZOLD.

William Augustus Tilden, *Das Rosten des Eisens.* Bei Verss. über das *Rosten des Eisens* wurde festgestellt, daß Sauerstoff oder Luft allein neben flüssigem W. für den Prozeß nötig sind, doch fördert anwesendes CO_2 die Rk. Bei Abwesenheit von O greift W. Eisen ebenfalls langsam an, wobei blaue Häutchen gebildet werden, die wahrscheinlich Ferrohydroxyd sind, da sie bei Zutritt von O in braunen Rost übergehen; es ist aber bemerkenswert, daß auch sehr alte Rostproben stets noch Ferroeisen enthalten. In erster Linie ist das Rosten auf einen elektrolytischen Vorgang zurückzuführen, der gewöhnlich durch die anwesende CO_2 und Beimengungen des technischen Eisens ermöglicht und dann durch die depolarisierende Wrkg. der Rostschicht gefördert wird. Über das Rosten des reinen Eisens ist noch gar nichts bekannt. Durch diese Unterss. wurden die Resultate von WALKER, CEDERHOLM und BENT (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1251; C. **1907**. II. 1762) im wesentlichen bestätigt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 169. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1356—64. Juli. London. Royal College of Science.) FRANZ.

A. Schmid, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen.* Polemik gegen GEILENKIRCHEN, S. 834. Die Theorie für das HÉROULTsche Verf. ist niemals auf den KJELLINschen Ofen übertragbar. Von großer Wichtigkeit scheint die Art des zugeschlagenen Erzes zu sein, die direkte Entschwefelung wurde nur beim Arbeiten mit Hämatit, Fe_2O_3, nicht beim Frischen mit Magnetit, Fe_3O_4, beobachtet. (Stahl u. Eisen **28**. 1179—80. 12/8. [Juli.] Zürich.) BLOCH.

Th. Geilenkirchen, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen.* Duplik gegen A. SCHMID (vgl. das vorsteh. Ref.). (Stahl u. Eisen **28**. 1180. 12/8. Remscheid.) BLOCH.

B. Bock, *Die Bedeutung des Fluors in Emaillegläsern.* Zur Darst. von Emaille, insbesondere weißgetrübter, verwendet man mit Vorliebe Fluor- und Kieselfluorverbb., z. B. Flußspat, Fluoraluminium oder Fluornatrium, Kieselfluornatrium und *Kryolith.* Letzterer kommt oft nachgeahmt als rein mechanisches ungleichmäßiges Gemenge von Kieselfluornatrium und Tonerde in den Handel. Derartige Gemenge lassen sich sofort erkennen, wenn man eine Probe in viel destilliertem W. stark und anhaltend kocht, vom Rückstande (Al_2O_3 u. SiO_2) abfiltriert u. mit kochender $BaCl_2$-Lsg. fällt. Ein leicht irisierender, unl. Nd. von $BaSiF_6$ zeigt das Gemenge an. — Nach den Erfahrungen und Verss. des Vfs. übt das Fluor selbst entgegen der Annahme der meisten Fachleute auf die mehr oder minder große Dichtigkeit der Glastrübung überhaupt keine Wrkg. aus, seine Bedeutung liegt einzig darin, daß infolge des niedrigen Schmelzpunktes und der Dünnflüssigkeit seiner Salze der Schmelzpunkt des gesamten Massesatzes herabgesetzt wird. Schon bald nach dem Schmelzen der Masse verflüchtigt sich das F mit dem Si der SiO_2 als SiF_4 nach $2Na_2SiF_6 + SiO_2 = 3SiF_4 + 2Na_2O$. Die übrig bleibenden Basen verbinden sich dann mit der Kiesel- u. Borsäure. Je inniger und homogener das Materialgemisch war, desto schneller erfolgt die Schmelzung und Umsetzung, in einem tadellos durchgeschmolzenen Salze darf kein F mehr vorhanden sein. Deshalb hat es natürlich keinen Einfluß auf eine beständige Trübung des Glases. Diese wird bei ungiftigen und keine phosphorsauren Verbb. enthaltenden Gläsern nur durch Tonerde oder eine Silicierungsstufe derselben hervorgebracht. — Die die Fluorgase ent-

führenden Schornsteine müssen möglichst hoch und weit ab von Wohnhäusern gelegen sein. Der Vf. empfiehlt das Auffangen dieser Gase in W. zu verd. Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Umsetzung mit Kochsalz zu Kieselfluornatrium. (Chem.-Ztg. **32**. 730—31. 1/8. Cradley Heath.) BLOCH.

Punchanan Neogi, *Die Reduktion von Fehlingscher Lösung zu metallischem Kupfer, ein Verfahren zum Niederschlagen glänzender, spiegelähnlicher Kupferschichten auf Glasgefäßen.* Man gießt Kupfersulfatlsg. in das zu verkupfernde, gereinigte Glasgefäß und fügt so viel alkal. Tartratlsg. hinzu, daß das $Cu(OH)_2$ gerade verschwindet, ein Überschuß ist zu vermeiden. Dann fügt man konz. Formaldehyd hinzu, neigt das Gefäß auf eine Seite und erhitzt hier, bis ein kleiner, glänzender Nd. auf dem Glase entsteht. Hierauf dreht man das Glas, worauf die Abscheidung des Kupfers auf der Glasfläche von selbst erfolgt. Ob die Reduktion in zwei Stufen, zuerst B. von Cuprosalz u. dann Abscheidung von Cu, erfolgt, vermochte Vf. nicht zu entscheiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 213—15. 15/7. [15/6.] Rajshahi, Indien. Rajshahi College.) MEUSSER.

H. Masing, *Über die Zusammensetzung der Dämpfe aus Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.* Der Vf. verdampfte die Gemische unter normalem Druck und parallel dazu im Vakuum, einige sogar unter vier verschiedenen Drucken; er prüfte auch den Einfluß des Druckes auf die Flüchtigkeit verschiedener Beimengungen des Spiritus. Danach erwiesen sich die ursprünglichen Werte der GRÖHNINGschen Tabelle für die Zus. des Dampfes als zu hoch, die Beststt. von SOREL als zu niedrig, der Wirklichkeit am nächsten kommen die Werte von BLACHER in HAUSBRANDS Buch: „Wirkungsweise der Destillierapparate", 2. Auflage. Für die Gemische mit einem Gehalt bis 94 Vol.-% A. wurden alle Flüssigkeitsquantitäten nach Gewicht, über 94 Vol.-% nach dem Volumen, die Zus. der Gemische nach dem spez. Gewicht bestimmt:

Zus. d. Gemische (= Vol.-%)	Zusammensetzung des Destillats bei einem Druck von			
	760 mm	400 mm	220 mm	40 mm
33,36 (40)	71,85 (78,56)	72,56 (79,18)	73,39 (79, 9)	75,26 (81,51)
52,14 (60)	75,91 (82,07)	76,38 (82,46)	76,87 (82,88)	78,18 (83,98)
73,50 (80)	83,00 (87, 9)	—	—	84,13 (88, 8)
85,66 (90)	88,00 (91, 8)	88,26 (92, 0)	88,53 (92, 2)	89,06 (92, 6)
88,26 (92)	89,81 (93,15)	—	—	90,70 (93, 8)
90,98 (94)	91,68 (94, 5)	91,89 (94,65)	92,03 (94,75)	92,39 (95)
93,83 (96)	94,04 (96,15)	—	—	94,57 (96, 5)
96,82 (98)	96,73 (97,94)	—	—	97,05 (98,15)

Die Flüchtigkeit des A. wächst mit abnehmendem Druck; die relative Flüchtigkeitszunahme ist für die alkoholreichsten Gemische am größten. Das bei 40 mm mit konstanter Zus. sd. Gemisch ist dem absol. A. um ungefähr 2 Vol.-% näher gerückt als das unter normalem Druck sd. Gemisch. Bei Abnahme des Druckes bis 400 mm ist die Zunahme der Flüchtigkeit sehr gering, bei weiterer Verminderung des Druckes wächst sie immer schneller. — Bei Abnahme des Druckes bis 400 mm war bei den Gemischen von 90 und 94 Vol.-% A. für Acetaldehyd, Äthylacetat u. Amylalkohol kein Unterschied in der Flüchtigkeit festzustellen. Bei 40 mm Druck hatte sich die Flüchtigkeit des Amylalkohols und Äthylacetats erheblich im Sinne einer erhöhten Rektifikationsfähigkeit des Spiritus geändert, die des Amylalkohols

hatte abgenommen, die des Äthylacetats zugenommen, für Acetaldehyd wurden keine sicheren Werte erhalten. (Chem.-Ztg. **32**. 745. 5/8. St. Petersburg) BLOCH.

E. J. Constam und E. A. Kolbe, *Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen. II.* (I. vergl. CONSTAM, SCHLÄPFER, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**. 741; C. **1906**. II. 1222.) Die Vff. studierten elf verschiedene Steinkohlen aus Nord-, Mittel- u. Südfrankreich, eine spanische Kohle aus den Pyrenäen, sowie einen französischen Lignit in bezug auf den Verlauf der Entgasung und die Zus. und Verbrennungswärmen der Entgasungsprodd. Sie verfuhren wie früher, löschten jedoch den nach der Entgasung verbleibenden Koks nicht mit W. absondern brachten das Schiffchen mit dem glühenden Koks in eine leere Eisenretorte die rasch luftdicht verschlossen wurde, weswegen der Wassergehalt des Retortenkoks ausschließlich nachträglich aufgenommene hygroskopische Feuchtigkeit ist, Das Gaswasser wurde soweit wie möglich abgegossen u. der Teer in einer Porzellanschale über P_2O_5 im Exsiccator getrocknet. Die Trennung des Teers von W. über P_2O_5 ist nicht vollständig, bei der Analyse wurde der H-Gehalt des Teers deshalb um 0,4—0,5% (entsprechend einem Wassergehalt von ca. 4%) zu hoch gefunden.

Die Verss. ergaben mit BUNTE und SAINTE-CLAIRE-DEVILLE die Regel, daß je höher der O-Gehalt der brennbaren Substanz, um so größer die Gewichtsausbeute an flüchtigen Bestandteilen u. um so geringer die Menge des Koks u. desto höher der Wassergehalt der lufttrocknen Kohle ist. Die Menge des verbleibenden Koks betrug 50,6—97,5% der brennbaren Substanz, die Teerausbeute 1,1—7,1%, in einem Falle 8,1%, die D. der Teere 1,178—1,232; die Peche (Ausbeute 0,55—2,88% der Kohlen) zeigten F. 106—129°, ihre D. war 1,252—1,271; der höchste Wert des Gasvolumens 329 l aus 1 kg *Kohle*, das Minimum an Gas zeigte ein Anthrazit (82 l), die höchsten DD. der Gase betrugen 0,5955 u. 0,5432, die Gasausbeuten liegen innerhalb 3,35—25,6%. Die Gasentw. während der ersten 10 Min. ist um so größer, je mehr flüchtige Bestandteile die destillierte Kohle enthält, sie wird um so langsamer, je mehr sich die Kohlen der Zus. der Schmiedekohlen nähern. 25 Min. nach Beginn der Entgasung war die Hauptmenge des Gases bereits ausgetrieben. Die Verbrennungswärmen und Heizwerte für Koks und seine brennbare Substanz zeigten sich wieder (vgl. CONSTAM, SCHLÄPFER) unabhängig von der chemischen Zus. der Kohlensubstanz und sind hauptsächlich bedingt durch die Temp. und Dauer der völligen Entgasung. Die mittlere Zus. der brennbaren Substanz beträgt C 96,50%, H 0,84%, O 0,44%, N 1,23%, S 0,99%, das Mittel der Verbrennungswärmen 8035 Cal. Koks aus Pyrenäenkohle zeigte eine Abweichung im C-Gehalt infolge eines abnorm hohen Gehalts an S. Mit zunehmendem Gehalt der Kohlen an fixen Bestandteilen nimmt der C-Gehalt der *Peche* zu, der Gehalt der Kohlen an O + N und an S spiegelt sich in den Pechen wieder. Zwischen dem C-Gehalt der Peche und ihren Verbrennungswärmen besteht ein Parallelismus. Mit steigendem Gehalt der Kohlen an fixen Bestandteilen nimmt der C-Gehalt u. die Verbrennungswärme der wasser- und aschefreien *Teere* zu. S-reiche Kohlen geben S-reiche Teere. Je größer die Gasausbeute einer Steinkohle ist, umso größer ist in dem erhaltenen Gase die Menge der CO_2, der schweren Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxyds und des Methans und um so höher das spez. Gewicht, um so niedriger der H-Gehalt und im allgemeinen (mit Ausnahmen) die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Gases. Die Bilanz der Deststt. ergibt einen mittleren Wärmeverlust von 4,4%, bei Weglassung zweier Braunkohlen einen solchen von 3,90%. Mit Zunahme des Gehalts der Reinkohle an fixen Bestandteilen steigt der Heizwert der Kohlen bis zu einem Maximum (bei Kohlen mit ungefähr 18—22% flüchtigen Bestandteilen). Die Heizwerte der wasser- u. aschenfreien Magerkohlen sind niedriger als die der genannten 3/4 fetten und Fettkohlen, diejenigen der Anthrazite sind wieder die

maximalen. Die Heizwerte der erhaltenen Teere und Peche weisen pro g keine großen Unterschiede auf, die ihnen entsprechenden Wärmeanteile nehmen mit zunehmendem Koksgehalte der Kohlen ab.

Entgegen GOUTAL läßt sich zurzeit eine für alle Kohlengattungen brauchbare Formel zur Berechnung der Verbrennungswärme und des Heizwertes aus der Immediatanalyse deshalb nicht aufstellen, weil keine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Zus. der flüchtigen Bestandteile von Kohlen aus ihrer Verbrennungswärme zu existieren scheint. Besonders bei langflammigen, jüngeren Steinkohlen (Saarkohlen) schwankt die Zus. der flüchtigen Bestandteile von Proben mit genau gleichem Gehalt an letzteren bedeutend, u. dementsprechend ergeben sich für den auf calorimetrischem Wege gefundenen Heizwert Unterschiede bis zu 300 und 400 WE. Dagegen gibt die modifizierte DULONGsche Formel (Deutsche Verbandsformel) für Steinkohlen in fast allen Fällen Werte, die den calorimetrisch gefundenen sehr nahe kommen. Die bei der Verbrennung von Anthraziten entwickelte Wärmemenge rührt zum weitaus größten Teil von der Verbrennungswärme des fixen C her, während bei den $^3/_4$ fetten Kohlen ein erheblicherer Teil von den flüchtigen Bestandteilen geliefert wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 669—73. 25/7. 693—99. 1/8. Eidg. Prüfungsanst. f. Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

Ossian Aschan, *Petrolsäuren oder Naphthensäuren?* Gegenüber dem Vorschlag von F. SCHULZ, S. 451, hält es der Vf. für angezeigt, den Klassennamen „Naphthensäuren" für die gesättigten Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ beizubehalten. Die Bezeichnung „Petrolsäuren" könnte man als Kollektivname für sämtliche in den Erdölen vorkommende SS. gebrauchen (außer Naphthensäuren, Fettsäuren und kompliziertere SS., di- und polycyclische Carbonsäuren der entsprechenden KW-stoffe, besonders in einigen den galizischen ähnlichen Rohölen). Weiter verbreitet sich der Vf. über die Wrkg. der H_2SO_4 auf die Rohdestillate. Keinesfalls darf man annehmen, daß durch sie die Seitenketten in den Molekeln der Naphthene zu Carboxylen oxydiert, bezw. abgebaut werden. (Chem.-Ztg. **32**. 729. 1/8. Helsingfors.) BLOCH.

Victor Joseph Kuess, *Verfahren zur Verseifung von Petroleum und anderen Mineralölen und Umwandlung des erhaltenen Produktes je nach seinen verschiedenen Anwendungszwecken.* Nach diesem patentierten Verf. von Vf. werden 10 kg eines verseifbaren tierischen und 10 kg eines verseifbaren pflanzlichen Fettes zusammen geschm. und in 100 l Petroleum von etwa 82 kg Gewicht gegeben. Man gießt darauf eine warm bereitete Lsg. von 9 kg käuflichem KOH in 12 l W. in das Petroleumfettgemisch, rührt $^1/_2$—1 Stde. bis zur beginnenden Verseifung der Fette und fügt Borsäure oder ein anderes Borderivat (im Verhältnis von etwa 3 kg zu 100 l des zu behandelnden Petroleums) hinzu, die man vorher in 12 l sd. W. behufs Lsg. etwa der Hälfte der Borsäure gekocht hat. Man rührt das Gemisch gut um und läßt 2—3 Tage ruhig stehen. Das Gemisch wird allmählich fest und wird dann behufs Überführung in Seife gekocht. Vf. macht noch genaue Angaben, wie man am besten dieses feste Petroleum in Haus-, technische, bezw. Toilettenseife verwandeln kann. (Les Corps Gras industriels **35**. 35—37. 15/8.) ROTH-Cöthen.

Adam Teodorowicz, *Über die Verwendung der galizischen Petroleumöle zur Herstellung des carburierten Wassergases.* Der Vf. schildert die Produktionsverhältnisse an galizischen Ölen und die Resultate, die in LEMBERG mit der Naphthawassergasanlage erzielt wurden. Das erzeugte carburierte Gas wird gemeinschaftlich mit dem Steinkohlengas gereinigt, wodurch Naphthalinverstopfungen verschwunden sind. Die verwendeten Gasöle (Blauöle) hatten D. 0,878—0,885, Viscosität (20°) 1,646—3,1543, Entflammpunkt 48—130°, Entzündungspunkt 98—154°,

Heizwert 10473—10685, C 86,26—86,96%, H 12,52—12,76%, O + S + N 0,38 bis 1,14%, bei der fraktionierten Dest. bis 360° ergeben sich 86,79—95,3% Destillat. Pro 1000 cbm erzeugtes Gas (760 mm u. 0°) war zu konstatieren ein Koksverbrauch von 670,7, bezw. 643,3 kg, ein Ölverbrauch von 448,3, bezw. 458,6 kg, Leuchtkraft des Gases 18,49, bezw. 19,39 HK, unterer Heizwert 5069, bezw. 5129,3 Cal, Zus. in Vol.-%: CO_2 4,60 und 4,34, C_mH_n 9,25 und 9,81, O 0,30 u. 0,38, CO 31,20 und 31,44, CH_4 17,95 u. 17,50, H 31,71 u. 32,88, N 4,99 u. 3,65. Die galizischen Gasöle müssen also in bezug auf Heizkraft, Gasergiebigkeit u. Reinheit zu den besten Gaserzeugungsstoffen gezählt werden. Das ungereinigte carburierte Wassergas enthält 19—20 g S in 100 cbm, also viel weniger als das bestgereinigte Steinkohlengas. Jetzt wird gemeinschaftlich mit dem Gasöl Rohöl (1 : 1) zur Darst. des Gases verwendet. Der Verbrauch ist nur unbedeutend höher als bei Gasöl, der im Gas enthaltene S ist größer als bei alleiniger Verwendung von Gasöl. Durch das W. des Rohöles werden die Gittersteine des Carburators gesprengt, und es findet bei Rohöl eine Graphitausscheidung im Carburator statt. Der Vf. empfiehlt, ein entbenziniertes und möglichst wasserfreies Rohöl oder eine Mischung mit den Gasölen zu verwenden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 673—77. 25/7. [29/5.*] Städt. Gasanstalt Lemberg-Wien.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 201233 vom 13/2. 1906. [5/9. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von Mineralsäuren* Das Verfahren zur Darst. von *Celluloseestern* aus *Cellulose* oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodd. durch Einw. von Säureanhydriden in Ggw. von Mineralsäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. in Ggw. von flüchtigen einbasischen Mineralsäuren oder deren Gemischen unter Erwärmen durchführt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylcellulose* unter Anwendung von Salzsäure oder Salpetersäure als Katalysator, u. zwar in Ggw. von Lg. bei 70°. Die Menge der S. entspricht 0,1—0,3 Gewichtsteilen der angewendeten Cellulose. Man gewinnt Lsgg., die beim Eindunsten säurefreies, haltbares Celluloseacetat hinterlassen.

Kl. 12o. Nr. 201369 vom 21/12. 1906. [5/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 173240 vom 11/2. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1093.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.* Im Patent 173240 wurde ein Verfahren zur Darst. von neutralen Säureestern aus Santelöl beschrieben, welche vor den bereits früher bekannten Estern, nämlich dem Acetat und dem sauren Phthalat, den Vorzug haben, die Schleimhäute nicht zu reizen. Es wurde nun bei weiterer Ausbildung des Verf. gefunden, das an Stelle der im Hauptpat. neben den einbasischen aromatischen SS. angewandten Kohlensäure oder der nach dem Pat. 193960 (C. **1908**. I. 1113) benutzten Camphersäure auch andere mehrbasische organische oder anorganische SS. verwendet werden können, vorausgesetzt, daß die Esterifizierung bis zu neutralen Estern durchgeführt u. nicht auf der Stufe der sauren Ester belassen wird. Die Darst. der neutralen mehrbasischen Ester geschieht am besten mittels der Chloride oder Ester der mehrbasischen Säuren: *Bernsteinsäuresantalolester*, aus *Santelöl* durch Einw. von Bernsteinsäurechlorid oder von *Bernsteinsäurephenylester*, ist eine fast geschmack-

und geruchlose Fl. — *Phosphorsäuresantalolester*, aus *Santelöl* u. *Triphenylphosphat*, ist dickflüssig und geschmackfrei. Erwähnt ist noch die Darst. der Santalolester von Phthalsäure, Citronensäure und Methylencitronensäure.

Kl. 12o. Nr. 201436 vom 12/1. 1907. [5/9. 1908].

Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung eines in kochendem Wasser unlöslichen Präparats aus Stärke und Formaldehyd.* Das Verfahren zur Herst. eines in kochendem W. unl. Präparats aus *Stärke* und *Formaldehyd* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd bei niederer Temperatur u. in Ggw. einer S. mittlerer Konzentration auf Stärke einwirken läßt. Das Korn der so gewonnenen *Formalinstärke* ist chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber äußerst beständig. In kochendem W. behält es seine Gestalt bei; unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt es sich wohl gequollen, jedoch nicht zerplatzt. Charakteristisch ist ferner, daß es auch von Natronlauge beliebiger Konzentration, Chlormagnesiumlauge, Chlorcalciumlauge etc. nicht aufgeschlossen wird. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sich das Prod. wesentlich von den bekannten, bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen, welche sich alle in h. W. lösen u. von SS., Alkalien und Lösungen hygroskopischer Salze verändert werden. Das Prod. kann auf verschiedenen Gebieten der Industrie Verwendung finden, beispielsweise als Füllmittel für plastische Massen, für spezielle Appreturen, in der Papierfabrikation etc.

Kl. 12p. Nr. 201324 vom 27/9. 1907. [4/9. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Thebainderivats.* Behandelt man die *Thebainsalze* in saurer oder neutraler wss. Lsg. mit *Ozon*, so entsteht als Hauptprod. eine neue, um zwei Sauerstoffatome reichere Verb. Die durch Ozon hervorgerufene Veränderung läßt sich leicht daran erkennen, daß aus der wss. Lsg. des Thebainchlorhydrats nach der Ozonisierung mit Soda ein Nd. erhalten wird, der im Gegensatz zum Thebain in Natronlauge l. ist. Die *Verb.* $C_{19}H_{21}O_5N$ krystallisiert aus Ä. in glänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, F. 125—126°; l. in 50 Tln. W.; sll. in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Essigester. Bei der Einw. von Ozon auf Thebain erleidet einer der Benzolkerne des Phenanthrenrestes Aufspaltung, während der Stickstoff im Seitenring tertiär gebunden bleibt. Ein Sauerstoffatom des neuen Körpers muß doppelt an Kohlenstoff gebunden sein, da die Umsetzung mit Semicarbazid ein Monosemicarbazon in nahezu quantitativer Ausbeute liefert. Bei der Einw. von Natronlauge auf das Thebainderivat erfolgt Verseifung des Methylesters einer S. Hiernach kann die Formel $C_{19}H_{21}NO_5$ wahrscheinlich weiter aufgelöst werden in: $C_{15}H_{15}NO(\cdot COOCH_3)\cdot(OCH_3)\cdot(CO)$. Auch andere Morphinalkaloide (*Morphin*, *Codein*) sowie mehrere ihrer Umwandlungsprodd. werden durch Ozon in analoger Weise verändert wie das Thebain. Das neue Thebainderivat soll als Ersatz für Morphin und Codein Verwendung finden. Das salzsaure Salz besitzt qualitativ in seinen Wrkgg. ganz auffallende Ähnlichkeit mit Morphin u. Codein; quantitativ steht es an Stärke der Wrkg. nicht hinter Morphin zurück.

Kl. 12p. Nr. 201370 vom 27/11. 1906. [4/9. 1908].

Julius Gnezda, Zagreb, Österr.-Ung., *Verfahren zur Darstellung von Arseneiweißverbindungen, welche neben Arsen Phosphor- oder Schwefelsäurereste in fester Bindung enthalten.* Das Verf. betrifft die Darst. von Arseneiweißverbb., die neben dem Arsen Phosphor- oder Schwefelsäurereste im Molekül des betreffenden Eiweißkörpers in fester Bindung enthalten. Es besteht darin, daß man *Eiweißstoffe*, wie *Albumin*, *Casein*, *Pflanzeneiweiß*, *Leim*, *Pepton*, *Albumosen* oder *Fibrin*, für sich oder in Ggw. eines indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit den ver-

schiedenen Phosphor- oder Schwefelsäuren, bezw. den Anhydriden oder Halogeniden der Phosphor- oder Schwefelsäure und alsdann mit den Trihalogeniden des *Arsens* behandelt, die überschüssigen Säureanhydride oder Säurehalogenide und etwa nicht in Rk. getretenes *Arsenhalogenid* mit W. zerlegt und den ausgefallenen Nd. so lange mit W. auswäscht, bis im Waschwasser keine freien SS. mehr nachgewiesen werden können. Die neuen Verbb sind verhältnismäßig ungiftig und insofern therapeutisch wertvoll, als die Wrkg. des organisch gebundenen Arsens im menschlichen Organismus durch die gleichzeitige Anwesenheit der Säurereste gesteigert wird. Die Prodd. sind halogenfrei, wasserunl. und das in ihnen enthaltene Arsen u. der Rest der verschiedenen Phosphorsäuren, bezw. verschiedenen Schwefelsäuren ist erst nach vollständiger Oxydation und Veraschung der Substanz nachweisbar. Sie sollen bei krebsartigen Erkrankungen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. **201371** vom 6/11. 1907. [5/9. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Schwefel in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten.* Nach dem im Pat. 164664 (C. **1905**. II. 1754) beschriebenen Verf. gewinnt man Schwefel in kolloidaler Form, indem man Schwefel nach bekannten, auf nassem Wege stattfindenden Rkk. bei Ggw. von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodd. aus seinen Verbb. abscheidet, die erhaltene Lsg. gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse eindunstet oder aus der Lsg. den kolloidalen Schwefel mit SS. fällt, auswäscht, mit Alkali wieder in Lsg. bringt u., gegebenenfalls wieder nach erfolgter Dialyse, eindunstet oder mit Eiweißfällungsmitteln, wie A., einem Gemisch aus A. und Ä. oder Aceton, fällt. Es wurde nun gefunden, daß man den *Schwefel* außer auf chemischem auch auf physikalischem Wege in kolloidalen Zustand überführen kann. Man hat dann nicht nötig, erst Verbb. des Schwefels herzustellen u. diese bei Ggw. von Eiweißkörpern zu zersetzen; man löst vielmehr Schwefel in geeigneten physikalischen Lösungsmitteln auf u. bringt ihn bei Ggw. von *Eiweißkörpern*, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- u. Abbauprodd. wieder zur Abscheidung. Die Abscheidung wird z. B. bewirkt, indem man die Lsg. mit wss. Eiweißlsg. verd., oder indem man das Lösungsmittel bei Ggw. von Eiweißkörpern entweder durch Dialyse oder durch Zers. entfernt. Die so erhaltenen Präparate eignen sich infolge ihrer Wasserlöslichkeit zur therapeutischen Verwendung, z. B. können sie vorteilhaft bei Hautkrankheiten an Stelle des unl. Schwefels benutzt werden. Die Präparate enthalten ungefähr 80—90% Schwefel in kolloidaler Form neben 10—20% Eiweißstoffen; sie lösen sich in W., physiologischer Kochsalzlsg., Blut und in Serum und sind unl. in Schwefelkohlenstoff, Bzl., Petroläther, Bzn., Glycerin. Sie lassen sich mit Seifen und Fetten zu gut einreibbaren Salben verarbeiten. Die wss. Lsg. wird durch SS. und durch Schwermetallsalze gefällt.

Kl. 12q. Nr. **201325** vom 9/5. 1907. [5/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren.* Der allgemeinen Verwendung der Acylsalicylsäuren (Acidylsalicylsäuren) in der Therapie ist ihr ausgesprochen saurer Geschmack und ihre üble Einw. auf die Magenschleimhaut hinderlich; es wurde nun gefunden, daß ihre bisher unbekannten Anhydride der allgemeinen Formel $C_6H_4(OR)(CO)-O-(CO)(OR)C_6H_4$ (R bedeutet Acidylgruppe), welche dieselben wertvollen therapeutischen Eigenschaften besitzen, diese Übelstände bei ihrer Verwendung nicht zeigen. Erhalten werden dieselben, wenn man entweder *Acylsalicylsäuren* mit zweibasischen *Säurehalogeniden*, wie Phosgen, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Ggw. von tertiären Basen, oder die *Halogenide der Acyl-*

salicylsäuren mit tertiären Basen und W. behandelt, oder die Halogenide der Acylsalicylsäuren auf die Acylsalicylsäuren in Ggw. von tertiären Basen oder von anderen alkal. wirkenden Mitteln oder auf die Salze der Acylsalicylsäuren einwirken läßt. — *Acetylsalicylsäureanhydrid*, aus *Acetylsalicylsäure* durch Einw. von Thionylchlorid oder Phosgen (oder seine Polymolekularen: Perchlormethylformiat oder Hexachlordimethylcarbonat) in Ggw. von Pyridin oder nach einer der vorgenannten Methoden erhalten (s. Patentschrift), weiße Krystalle, F. 82—83°, nach dem Umkrystallisieren aus A. F. 85°; kaum l. in W., wl. in Ä., leichter in h. A. und sll. in Aceton. Das Prod. ist neutral und völlig geschmackfrei u. gibt weder in wss. Suspension, noch in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid die violette Salicylsäurerk. — *Carboxäthylsalicylsäureanhydrid*, aus der *Carboxäthylsalicylsäure* (dargestellt durch Einw. von chlorameisensaurem Äthyl auf Salicylsäure in Ggw. von alkal. wirkenden Substanzen; vgl. amerikan. Pat. 639174 und Pat. 117267; C. **1901**. I. 347) und Sulfurylchlorid; zu Drusen u. Sternen vereinigte glänzende Nadeln, F. 64°, geruch- und geschmacklos, reagiert neutral, gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung. — *Benzoylsalicylsäureanhydrid*, aus A. weiße, neutral reagierende u. mit Eisenchlorid keine Violettfärbung gebende Krystalle, F. 106—107°, aus der Benzoylsalicylsäure (Pat. 169247; vgl. C. **1906** I. 1307) und Phosgen in Ggw. von Chinolin. — *Cinnamoylsalicylsäureanhydrid*, weiße Krystalle von neutraler Rk., F. 114—116°, aus der Cinnamoylsalicylsäure (Proceedings Chem. Soc. **22**. [1906] 317—18) u. Phosgen in Ggw. von Antipyrin.

Kl. 12q. Nr. 201326 vom 22/8. 1907. [5/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201325 vom 9/5. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren.* Die nach dem Hauptpatent als Kondensationsmittel zu verwendenden zweibasischen Säurehalogenide lassen sich nun auch durch andere *Säurehalogenide* oder *Schwefelhalogenide*, wie *Acetylchlorid*, *Benzoylchlorid*, *Äthylkohlensäurechlorid*, *Phosphortrichlorid*, *Phosphortribromid*, *Phosphoroxychlorid*, *Phosphorpentachlorid*, *Chlorsulfosäure*, *Schwefelchlorid*, mit gleichem Erfolg bei der Darst. der *Acylsalicylsäureanhydride* ersetzen.

Kl. 12q. Nr. 201327 vom 7/11. 1907. [4/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß entgegen der Annahme der Patente 162824 und 174699 (vgl. C. **1905**. II. 1206 u. **1906**. II. 1225) *α-Nitroanthrachinone* (*α-Dinitroanthrachinone*) mit *Aminoanthrachinonen* unter B. derselben Dianthrachinonimide reagieren, ohne daß Katalysatoren (Kupferchlorid) notwendig sind, lediglich in Ggw. von kohlensauren Alkalien, und daß auf diese Weise sich *α,α-* und *α,β-Dianthrachinonimide* darstellen lassen, was bei der bekannten Oxydierbarkeit der Aminoanthrachinone nicht zu erwarten war.

Kl. 21f. Nr. 201460 vom 27/10. 1906. [4/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 197382 vom 17/3. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1591.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht.* Das Verf. des Hauptpat. kann nun nicht nur auf Wolframmetall, sondern auch auf *Thorium-* und *Zirkonmetall* oder Mischungen oder Legierungen von Pulvern dieser Metalle miteinander oder mit anderen schwer schmelzbaren Metallen angewendet werden. Dabei wird das Metall vorteilhaft nicht in reiner Pulverform, sondern in Gestalt einer filzigen oder schwammigen Metallmasse, die in gewissem Sinne zwischen der pulverförmigen Beschaffenheit und der

homogenen Form des Metalls steht, angewendet. Solcher *Metallfilz* wird z. B. dadurch erhalten, daß man aus gewissen Legierungen der betreffenden Metalle das legierende Metall durch Lösungsmittel entfernt. Solche Metallfilze ergeben im allgemeinen viel homogenere Fäden als die Metallpulver u. ergeben größere Festigkeit und leichtere mechanische Verarbeitbarkeit. Besonders gute Eigenschaften zeigt der *Thoriumfilz*; er wird daher auch benutzt, um als Bindemittel für andere weniger leicht verfilzbare Metalle oder für Metallpulver zu dienen, indem diese in die filzige M. möglichst gleichmäßig eingebettet und dann mit dem Thoriumfilz zusammen verarbeitet werden.

Kl. 21f. Nr. 201461 vom 8/6. 1907. [4/9. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von dünnen Wolframfäden. Sehr dünne Wolframfäden,* die bisher kaum darstellbar waren, werden nun erhalten, indem ein dickerer Wolframfaden in einem Rezipienten, der Phosphordämpfe geringer Spannung enthält, durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zum Glühen gebracht wird, wobei sich die Stärke des Fadens mit großer Gleichmäßigkeit vermindert, was wahrscheinlich auf der B. von *Phosphorwolfram*, welches verdampft, beruht. Man verfährt z. B. in der Weise, daß in einen Rezipienten ein Stück mit Phosphorschwefelkohlenstofflsg. getränkte Asbestpappe gebracht wird, worauf der Rezipient mit Wasserstoff ausgewaschen wird; bei vermindertem Gasdruck wird dann der Wolframfaden so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis er die gewünschte Stärke erreicht hat.

Kl. 21f. Nr. 201462 vom 4/8. 1907. [5/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194468 vom 22/7. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1009.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen.* Das Verf. des Hauptpatentes wird nun in der Weise ausgeführt, daß das Erhitzen des sauren *Ammoniumwolframats* so lange fortgesetzt wird, bis die Temperatur auf 270° gestiegen ist. Das erhaltene Pulver wird dann in kleinen Portionen in sd. W. eingetragen, worauf die geklärte Lsg. im Vakuum eingedampft wird, wonach eine glasartige, durchsichtige, farblose oder schwach gefärbte, in h. W. unverändert l. M. erhalten wird, die durch viel k. W. hydrolytisch gespalten wird. Bei der Darst. der M. muß die B. von *Ammoniummetawolframat* (große Oktaeder) womöglich vermieden werden, weil dieselbe die geschmolzene M. beim Erkalten plötzlich zu einem steifen Krystallbrei erstarren läßt, der sich nicht gut zu homogenen Fäden verarbeiten läßt. Dieses Metawolframat entsteht besonders bei zu starkem u. zu langem Erhitzen des normalen Ammoniumwolframats, und wenn dabei Luft zutreten konnte; auch scheint die Anwesenheit von Spuren der fixen Alkalien die B. des Metawolframats zu begünstigen. Das *Ammoniumwolframsäurehydrogel* läßt sich in h. W. gel. leicht zu dünnen Federn ausspritzen; auch kann man es zusammen mit einem *Wolframoxyd*, z. B. dem *blauen* (W_2O_5 oder W_5O_8 oder beide zusammen) verarbeiten, was verschiedene Vorteile bietet.

Kl. 22a. Nr. 201213 vom 15/6. 1906. [31/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169732 vom 6/12. 1903; vgl. C. **1906**. I. 1810.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daß man die dort als zweite Komponente verwendete 2,5-Aminonaphthol-7-monosulfosäure, bezw. 2,5-Aminonaphthol-1,7-disulfosäure durch die folgenden Komponenten ersetzt: *Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-monosulfosäure*, *Aminobenzoyl-2-amino-8-naphthol-6-monosulfosäure*, *Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure*, *Aminophenyl-1,2-*

naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, Aminophenylnaphthathiazol-5-oxy-7-sulfosäure. Man erhält auf diese Weise Farbstoffe, die auf ungebeizte Baumwolle gefärbt, diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt Färbungen von orange bis blauroter Nuance liefern, die sich durch Klarheit des Tones, bemerkenswerte Säureechtheit und zum Teil durch eine ganz hervorragende Waschechtheit durch letztere besonders auch vor den Farbstoffen des Hauptpatentes und denen des Patentes 151017 (vgl. C. **1904.** I. 1381) auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 201377 vom 7/12. 1907. [5/9. 1908].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Herstellung von chromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen.* Zu wertvollen *o-Oxydisazofarbstoffen* gelangt man, wenn man *m-Amino-p-kresol*, welches in der Hydroxylgruppe durch den Arylsulforest geschützt ist, mit Diazoverbb., insbesondere mit *Diazosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe* kuppelt, die so erhaltenen Aminoazofarbstoffe sodann weiter diazotiert, mit Azokomponenten vereinigt und zum Schluß durch verseifende Mittel die Arylsulfogruppe abspaltet. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich neben vorzüglichen Echtheitseigenschaften ihrer chromierten Färbungen durch stark nach Grün hinneigende Nuancen aus. So ist der Farbstoff, welcher aus dem Farbstoff: Sulfanilsäure + m-Amino-p-kresoltoluolsulfoester + β-Naphthol erhalten wird, bereits ein ausgesprochenes Blaugrün. Der zur Verwendung gelangende *p-Tolylsulfo-m-aminoparakresolester* wird durch Reduktion des entsprechenden Nitro-p-kresolesters hergestellt; er krystallisiert aus A. in sternförmig gruppierten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, F. 78°.

Kl. 39b. Nr. 201214 vom 14/7. 1905. [5/9. 1908].

Julius Kathe, Köln-Deutz, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein.* Zur Herstellung einer auch in getrocknetem Zustande die Plastizität beibehaltenden plastischen M. aus *Casein* wird frisch gefälltes oder auch getrocknetes Casein oder auch trockenes Handelscasein mit konz. Schwefelsäure oder Chlorzinklösung zu einem zähen Schleim verrieben, worauf die S. oder das Chlorzink mit W. ausgewaschen wird. Die so erhaltene M. läßt sich in üblicher Weise unter Zusatz von W., Glycerin oder Alkoholen durch Druck mit oder ohne Erwärmen pressen und mit Formaldehyd härten, und man erhält unter Zusatz der üblichen Füllmittel *Horn-*, *Elfenbein-*, *Ebenholz-*, *Schildplatt-*, *Hartgummi-*, *Celluloid-* etc. *Ersatz*, der sich durch große Härte und Elastizität ausgezeichnet.

Kl. 78c. Nr. 201215 vom 17/12. 1902. [4/9. 1908].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von gelatinösen Nitrocellulosepulvern.* Eine Herabminderung der Verbrennungstemperatur bei gleichzeitiger Erhöhung der Triebkraft u. der Lagerbeständigkeit von gelatinösen, rauchlosen Pulvern aus Nitrocellulose oder aus dieser in Mischung mit Nitroglycerin wird nun durch einen Zusatz von *Cyanamid*, bezw. *Dicyandiamid* oder *Tricyantriamid*, *Melamin* zu einer der vorgenannten gelatinösen Mischungen erzielt.

Kl. 78c. Nr. 201306 vom 29/9. 1906. [4/9. 1908].

Julius Rudeloff und **A. & W. Allendorff**, Schönebeck a. E., *Verfahren zur Herstellung eines besonders für Granat- und Torpedofüllungen geeigneten Sprengstoffs aus Trinitrotoluol und Sauerstoffträgern.* Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß man als Bindemittel für das *Trinitrotoluol* und die diesem beizumischenden Sauerstoffträger ein aus *Nitrokohlenwasserstoffen und Nitrocellulose hergestellte Gelatine* verwendet, wodurch es gelingt, eine innige Mischung von einer D. bis zu 2,5 herzustellen; zweckmäßig wird zunächst das Trinitrotoluol mit der Gelatine

gemischt u. allmählich auf etwa 82° erwärmt, worauf der oder die Sauerstoffträger zugesetzt werden. Besonders bewährt haben sich folgende Misschungen: 18% *gelatiniertes Dinitrotoluol* (0,6 Kollodiumwolle), 14% Trinitrotoluol u. 68% Kaliumchlorat, bezw. 60% Kaliumchlorat und 8% *Bleinitrat.*

Bibliographie.

Ladenburg, A., Naturwissenschaftliche Vorträge in gemeinverständlicher Darstellung. Leipzig 1908. gr. 8. VII und 264 SS. Mark 9.

Luginin, W., et **Schtschukarew, A.**, Methodes de Calométrie, usités au laboratoire thermique de l'Université de Moscou. Traduit du Russe par **G. Ter Gazarian**. Genève 1908. 8. 142 pg. av. 8 planches et 22 figures. Mark 8.

Oesch, J., Kritische Studien über Mangan. Zürich 1907. 8. 124 SS. Mark 3.

Rickard, T. A., and **others**, Recent Cyanide Practice. London 1908. 8. 330 pg. with figures. cloth. Mark 9.

Rossmässler, F. A., Toxikologie, die Lehre von den Giften. Wien 1908. 8. Mark 3.

Rupprecht, H., Schmiermittel; ihre Herstellung, Verwendung und Untersuchung. Hannover 1908. kl. 8. 373 SS. mit 59 Figuren. Mark 4,80.

Stoughton, B., Metallurgy of Iron and Steel. London 1908. 8. 509 pg. with figures. cloth. Mark 13,50.

Sunde, E., Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. Freiburg (Schweiz) 1907. 8. 104 SS. Mark 2,60.

Thibault, P. J., Metallurgy of Tin. London 1908. 8. with illustrations. cloth. Mark 13.

Thomson, J. J., Die Korpuskulartheorie der Materie. Autorisierte Übersetzung von **G. Siebert**. Braunschweig 1908. 8. VIII und 166 SS. mit 29 Figuren. Mark 5.

Tigerstedt, R., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 4., umgearbeitete Auflage. Band II. Leipzig 1908. gr. 8. VIII und 508 SS. mit 196 teilweise farbigen Abbildungen.

Das vollständige Werk, 2 Bände, 1907—1908 mit 345 Abbild. Mark 24.

Valenta, E., Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Band II: Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben etc. Halle 1908. gr. 8. XV u. 346 SS. Mark 11,40.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1904—1908. 280 u. 361 SS. Mark 19,40.

Vanino, L., Das Natriumsuperoxyd. Wien 1908. 8. mit 6 Figuren. Mark 2

Vortmann, G., Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas. Leipzig u. Wien 1908. 8. 32 SS. Mark 1.

Wagner, B., Tabellen zum Eintauchrefraktometer. Sondershausen 1907. Lex. 8. 55 und (erläuternder Text) 25 SS. Mark 20.

Winther, A., Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der Organischen Chemie 1877 bis 1905, geordnet nach dem Charakter der chemischen Verbindungen und mit einleitenden Übersichten der Darstellungsweisen, der Konstitutionen und Gesetzmäßigkeiten. 3 Bände. Gießen 1908. 4. etwa 4000 SS. Mark 165.

Schluß der Redaktion: den 31. August 1908.