

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 11.

18. März.

Apparate.

Henri Muraour, *Konstantes Niveau im Laboratorium*. Fig. 23 zeigt einen App., der es ermöglicht, in dem Behälter *S* das Niveau der Fl. *A* konstant zu halten. *F* ist ein zylindrisches Gefäß mit dem seitlichen Abfluß *G*, durch die Röhre *H* fließt stetig *W*. zu. *F* wird so aufgestellt, daß die Flüssigkeitsoberfläche *n n'* in derselben Höhe von *NN'* sich befindet. Um eine Unterbrechung des Wasseraustausches durch Luftblasen zu verhindern, ist der Sammlungsballon *C* in die Verbindungsleitung *EB* eingesetzt. Ist die Fl. *A* *W*. oder eine wss. Lsg. mit nur wenig höherer *D.*, empfiehlt es sich, das Rohr *B* U-förmig zu gestalten, bei CaCl_2 -Lsg. mit hohem *Kp.* ist dies unzweckmäßig, es ist dann am besten, das Ende von *B* dicht unter die Oberfläche der CaCl_2 -Lsg. zu bringen. Um den App. in Gang zu setzen, füllt man *C* mit *W.*, bringt den Ballon in die gezeichnete Lage

und taucht *E* und *B* in *F*, bezüglich *S*. — Bei feststehenden App. versieht man *C* noch mit einer Röhre *K* (Fig. 24) und 2 Quetschhähnen bei *R* und *K*. Die Ingangsetzung geschieht dann wie folgt:

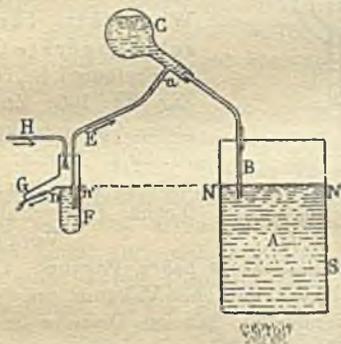


Fig. 23.

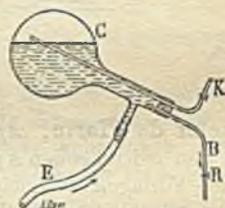


Fig. 24.

Hahn *R* wird geschlossen, *K* geöffnet, durch die Röhre *E* *W.* eingelassen, die Luft entweicht durch *K*. Ist der Ballon gefüllt, unterbricht man die Wasserzufuhr, schließt *K*, taucht das Rohr *E* in den Behälter *F* und öffnet *R*. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 10. 359–60. 3/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

T. W. Richards, *Bemerkungen zum Gebrauch von Zentrifugen*. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 30. 285–86. Februar. — C. 1908. I. 321.) BLOCH.

Differentialhahn. Die Wrkg. von *Präzisionshähnen* beruht im allgemeinen darauf, daß die zur Erzielung einer Querschnittsänderung notwendige Hahndrehung durch irgend eine Übertragungsvorrichtung leichter einstellbar gemacht wird. Die Präzision der Einstellung nimmt mit steigendem maximalen Durchlaßquerschnitt der Hähne ab und ist auch beim einzelnen Hahn selbst, falls er zylindrische Kücken-

bohrung besitzt, groß nur bei geringen durchfließenden Mengen. Schaltet man an Stelle eines Hahnes 2 Teilhähne mit halbem wirksamen Querschnitt parallel in eine Leitung, so verdoppelt sich die Präzision. Ebenso wächst bei mehreren Teilhähnen die Präzision mit der Hahnzahl. Fig. 25 zeigt einen Haupthahn mit parallel geschaltetem *Hahn* von geringerem Durchlaß. Bei der Anwendung läßt man den Hahn mit geringerem Durchlaß zunächst geschlossen und stellt den Haupthahn annähernd auf eine etwas geringere als die geforderte Menge ein. Dann gibt man mittels des kleinen Hahnes so viel Durchlaßquerschnitt zusätzlich frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Einkerbung an beiden Enden der Kükenbohrung zur weiteren Erhöhung der Präzision. Die Einstellungsgenauigkeit dieses *Differentialhahnes* ist bis zum maximalen Durchlaß-



Fig. 25.

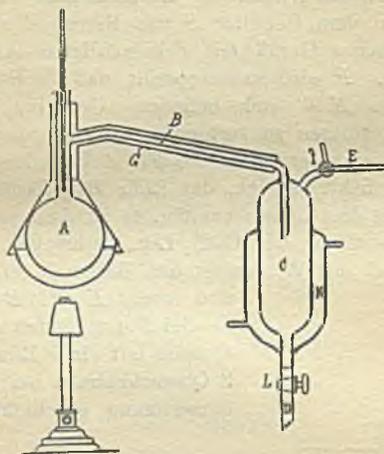


Fig. 26.

querschnitt des Haupthahnes bei jeder beliebigen wirksamen Öffnung die gleiche u. eine weit höhere als bei gewöhnlichen Hähnen. Der App. (DRGM. 323676) eignet sich zur genauen Regulierung der Durchflüßmengen von Gasen und Fl., z. B. für KIPPsche App., Schlammapp. u. a. Zu beziehen durch die Werkstätte für Forschungsgeräte G. m. b. H., Freiburg i. Br. (Chem.-Ztg. 32, 100; Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3, 97. 29/1. Berlin. Eisenhüttenmännisches Lab. d. Techn. Hochschule.)

VOLLAND.

H. Büeler de Florin, *Apparat für Destillation im hohen Vakuum*. Der Vf. konstruiert den beistehenden App. (Fig. 26) zur Dest. im hohen Vakuum, um das Auswechseln der Vorlagen zu erleichtern u. zu vermeiden, daß das Destillat im Kühlrohr erstarrt. Siedekolben A, Kühlrohr B u. Vorlage C kommunizieren ohne Kork- oder Gummiverb. Die Hülle G um das Kühlrohr kann aus Asbest oder Drahtnetz bestehen. Der Raum um die Vorlage (K) kann mit h. W. oder Dampf durchspült werden. Bei fraktionierter Dest. wird nach dem Auffangen jeder Fraktion in C durch Drehen des Dreiweghahnes I die Kommunikation mit der Saugpumpe (durch E) unterbrochen und das Destillat durch D aufgefangen und nach dem Schließen von L wieder evakuiert und weiter destilliert. (Chem.-Ztg. 32, 56. 15/1.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Bose und F. Conrat, *Über ein Silbermikrovoltmeter*. Zur coulometrischen Bestimmung sehr kleiner Stromstärken kann man mit Erfolg ein Silbervoltmeter benutzen, dessen Kathode aus einem kleinen Platindraht besteht, der an der NERNSTschen Mikrowage gewogen wird. Die Differenz zweier hintereinander geschalteter Mikrovoltmeter beträgt auch bei sehr kleinen Stromstärken (0,1—0,005 Milliampère) stets nur wenige Zehntel Prozent. Der App. dürfte sich für manche wissenschaftliche Zwecke nützlich erweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14, 86—88. 21/2. [30/1.] Danzig-Langfuhr, Phys. Chem. Lab. Techn. Hochsch.)

SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur Michael, *Stereoisomerie und das Entropiegesetz*. Es ist experimentell erwiesen, daß z. B. die Verbrennungswärme der Maleinsäure größer ist, als die der Fumarsäure, und daß daher der Energiegehalt der ersteren größer ist, als der der letzteren. Nach dem Entropiegesetz muß sich daher die *Maleinsäure* in die stereoisomere Form umwandeln; die Beschleunigung durch SS. ist vielleicht dadurch zu erklären, daß sich zunächst eine unbeständige Additionsverb. der Maleinsäure mit der Mineralsäure bildet, die dann wieder zerfällt. Ähnliches gilt durchweg für die übrigen ungesättigten stereoisomeren Verb., die ebenfalls verschiedenen Energieinhalt besitzen. Das Studium der thermochemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stereoisomeren ist bisher leider stark vernachlässigt worden. (Amer. Chem. Journ. 39. 1—16. Jan. TUFTS College Mass.) SACKUR.

J. E. Mills, *Molekularattraktion*. VII. Eine Untersuchung von sieben Estern. Vf. setzt seine Berechnungen (cf. Journ. of Physical. Chem. 11. 132; C. 1907. II. 3)

fort. Die früher abgeleitete Formel, wonach:
$$\frac{L - E}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \mu' \text{ (konstant) sein}$$

soll ($L - E$ ist die innere Verdampfungswärme, d und D die D.D. von Flüssigkeit und Dampf), wird an den von YOUNG und THOMAS (Journ. Chem. Soc. London 63. 1191) bestimmten Dampfdruckkurven von sieben Estern geprüft. L wird dabei aus der Dampfdruckkurve mit Hilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnet, wobei die BIOTSche Dampfdruckformel zugrunde gelegt wird. μ' wird im allgemeinen gut konstant gefunden. Die Abweichungen betragen im allgemeinen nicht mehr als 2% von den folgenden Mittelwerten für die einzelnen Ester: Ameisensäuremethylester 120,29; Ameisensäureäthylester 107,23; Essigsäuremethylester 109,52; Ameisensäurepropylester 98,74; Essigsäureäthylester 99,31; Propionsäuremethylester 99,03; Essigsäurepropylester 93,16; Propionsäureäthylester 91,45; Buttersäuremethylester 91,55; Isobuttersäuremethylester 88,51.

Nur nahe den kritischen Temperaturen treten größere Abweichungen über 5% vom Mittel auf; wahrscheinlich weil durch die Anwendung der BIOTSchen Formel eine gewisse Unsicherheit in die Berechnungen gebracht ist. Im Gegensatz zur Formel des Vfs. gilt die von CROMPTON vorgeschlagene einfache Gleichung: $L = 2 R T \log e d / D$ (wie in den früheren Fällen), nur für ein beschränktes Bereich, und liefert bei niedrigen Temperaturen zu hohe Werte für L . — Schließlich wird noch die vom Vf. abgeleitete Beziehung geprüft, wonach bei der kritischen Temperatur $\mu' \cdot m \sqrt[3]{d} / T = C$ (konstant), und zwar für nicht assoziierende Fl. ca. 10,76 sein soll. Die hier betrachteten Ester geben als Mittelwert für diese Konstante C 11,10 in genügender Übereinstimmung mit dem früher berechneten Wert. (Journ. of Physical. Chem. 11. 594—622. Nov. [16/8.] 1907. Univ. of North Carolina.) BRILL.

Theodore W. Richards und J. Howard Mathews, *Die Beziehungen zwischen der Kompressibilität, Oberflächenspannung und anderen Eigenschaften der Stoffe*. (Vorläufige Mitteilung.) Gelegentlich der Arbeit von RITZEL (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 319; C. 1907. II. 1825) geben Vf. kurz die Resultate einer auf dem gleichen Gebiet vorgenommenen Unters. wieder. Nach RICHARDS Theorie der kompressiblen Atome soll die „physikalische Anziehung“, die die Oberflächenspannung hervorruft, auch Druck erzeugen. Je größer diese Anziehung ist, desto kleiner wird also die

Kompressibilität des betreffenden Körpers sein, denn alle Stoffe haben unter höherem Druck eine kleinere Kompressibilität als unter niedrigerem Druck. Um diese Anschauung zu prüfen, werden die Kompressibilitäten (mittlere Kompressibilität $b = \beta \cdot 10^6$ zwischen 100 und 500 Atmosphären in kg pro qcm) und die Oberflächenspannungen γ , sowie die D.D. für folgende Substanzen bestimmt: *Methylanilin*, Kp. 195,7°; D^{20}_4 . 0,9865; b 41,87; γ 39,46. — *Dimethylanilin*, Kp. 193,7°; D^{20}_4 . 0,9555; b 47,98; γ 36,50. — *Äthylanilin*, Kp. 206,5°; D^{20}_4 . 0,9625; b 45,89; γ 36,58. — *Diäthylanilin*, Kp. 217,5°; D^{20}_4 . 0,9344; b 49,79; γ 34,17. — *o-Toluidin*, Kp. 196,5°; D^{20}_4 . 0,9986; b 40,43; γ 39,76. — *m-Toluidin*, Kp. 199,0°; D^{20}_4 . 0,9887; b 41,89; γ 36,92. — *o-Kresol*, Kp. 187,0°; D^{20}_4 . 1,0482; b 42,24. — *m-Kresol*, Kp. 201,0°; D^{20}_4 . 1,0341; b 42,58; γ 36,82. — *p-Kresol*, Kp. 200,5°; D^{20}_4 . 1,0347; b 42,14; γ 36,58. — *Benzylalkohol*, Kp. 204,5°; D^{20}_4 . 1,0463; b 40,20; γ 38,11. — *Essigsäureäthylester*, Kp. 77°; D^{20}_4 . 0,8990; b 81,6; γ 23,87. — *Ameisensäurepropylester*, Kp. 81°; D^{20}_4 . 0,8982; b 78,3; γ 24,45. — *Äthylbenzol*, Kp. 136°; D^{20}_4 . 0,8759; b 64,8; γ 28,90; Dampfdruck bei 20° 72,8 mm. — *o-Xylol*, Kp. 142°; D^{20}_4 . 0,8633; b 64,4; γ 28,40. — *m-Xylol*, Kp. 139°; D^{20}_4 . 0,8642; b 64,6; γ 28,48. — *p-Xylol*, Kp. 138°; Dampfdruck bei 20° 7,5 mm; D^{20}_4 . 0,8612; b 65,7; γ 28,24. — *Ameisensäureisoamylester*, Kp. 123°; Dampfdruck bei 20° 9,4 mm; D^{20}_4 . 0,8706; b 72,8; γ 24,58. — *Isovaleriansäuremethylester*, Kp. 116°; Dampfdruck bei 20° 14,15 mm; D^{20}_4 . 0,8808; b 74,6; γ 24,10. — *Buttersäureäthylester*, Kp. 120°; Dampfdruck bei 20° 11,9 mm; D^{20}_4 . 0,8785; b 76,9; γ 24,44. — *Isobuttersäureäthylester*, Kp. 110°; Dampfdruck bei 20° 18,8 mm; D^{20}_4 . 0,8710; b 80,8; γ 23,26. — *Essigsäureisobutylester*, Kp. 116,5°; Dampfdruck bei 20° 14,1 mm; D^{20}_4 . 0,8711; b 78,6; γ 23,62.

Propionsäureäthylester, Kp. 99°; Dampfdruck bei 20° 28,4 mm; D^{20}_4 . 0,8907; b 78,8; γ 23,32. — *Isobuttersäuremethylester*, Kp. 92°; Dampfdruck bei 20° 42,0 mm; D^{20}_4 . 0,8906; b 80,4; γ 23,72. — *Buttersäuremethylester*, Kp. 102°; Dampfdruck bei 20° 24,3 mm; D^{20}_4 . 0,8982; b 75,8. — *Valeriansäure*, Kp. 175°; D^{20}_4 . 0,9301; b 69,4; γ 25,23. — *Essigsäuremethylester*, Kp. 57°; D^{20}_4 . 0,9280; b 78,7; γ 24,58. — *Essigsäureäthylester*, Kp. 77°; Dampfdruck bei 20° 72,8 mm; D^{20}_4 . 0,8990; b 81,6; γ 23,87. — *Methylalkohol*, D^{20}_4 . 0,7940; b 85,7; γ 22,39. — *Äthylalkohol*, D^{20}_4 . 0,8040; Dampfdruck bei 20° 44 mm; b 72,75; γ 22,68. — *n-Propylalkohol*, Kp. 97°; Dampfdruck bei 20° 15,8 mm; D^{20}_4 . 0,8044; b 71,2; γ 24,23. — *n-Butylalkohol*, Kp. 117°; D^{20}_4 . 0,8094; b 69,2; γ 24,25. — *Tertiärer Butylalkohol*, Kp. 83°; Dampfdruck bei 20° 31,75 mm; D^{20}_4 . 0,7887; b 79,6; γ 20,44. — *Isoamylalkohol*, Kp. 131°; D^{20}_4 . 0,8121; b 75,6; γ 23,56. — *Äthylbromid*, Kp. 38,0°; D^{20}_4 . 1,4307; b 89,5; γ 23,23. — *Äthyljodid*, Kp. 72,2°; D^{20}_4 . 1,9330; b 74,4; γ 28,24. — *Äthylenchlorid*, Kp. 83,7°; D^{20}_4 . 1,2569; b 61,5; γ 32,50. — *Äthylenbromid*, Kp. 131,7°; Dampfdruck bei 20° 9,2 mm; D^{20}_4 . 2,1823; b 50,5; γ 38,83. (Daß die D.D. in der Ztschr. f. physik. Ch. 61. 452 als bei 30° gemessen angegeben sind, beruht wohl nur auf einem Druckfehler. Referent.)

Aus diesen Bestat. geht hervor, daß, wie erwartet, Stoffe mit großer Oberflächenspannung eine kleine Kompressibilität haben und umgekehrt. Die empirische Formel: $\beta \cdot \gamma^{1/3} = K$ (Konstante) trifft für ähnlich konstituierte Stoffe gut zu; mit Ausnahme der Halogenverbb., bei denen K zu groß ist, geben alle oben angeführten Verbb. für K Werte von im Mittel 2,53 mit Abweichungen bis zu ca. 10%. Offenbar wird diese Beziehung durch die spezifische Natur der Substanz beeinflusst. Vff. haben nach der Theorie der kompressiblen Atome auch vermutet, daß Verbb. mit großer Oberflächenspannung auch größere D.D. u. höhere Kpp. haben würden, aber auch diese Beziehung tritt nur manchmal hervor und wird gleichfalls meist durch konstitutionelle Einflüsse verdunkelt. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 449—54. 21/1. u. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 8—13. Jan. Cambridge. Mass. U.-S.-A. HARVARD-UNIV.)

G. Bakker, *Die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitshäutchen von ihren Dicken*. Die Formeln des Verfassers für die Dicke der Capillarschicht (Ann. der Physik [4] 17. 499; C. 1905. I. 1123) werden mit den Messungen JOHNNOTTS (Philos. Magazine [6] 11. 746) verglichen, der die Dicke der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitlamellen gemessen hat. Bei dem dünnsten schwarzen Fleck muß sich doch zwischen den zwei Capillarschichten, die die Lamelle begrenzen, etwas von der homogenen Flüssigkeitsmasse befinden; die Dicke der dünnsten Lamelle ist daher immer mehr als doppelt so groß als die einer ebenen Capillarschicht. Die Dicke der Capillarschicht für Wasser ergibt sich nach der Formel des Vfs. bei 46° zu etwa —2,4. Nach den Messungen JOHNNOTTS ist die Minimaldicke einer Lamelle ca. 6; die Dicke der ebenen Capillarschicht ist nach obigen Überlegungen etwa ein Drittel davon, d. i. 2. Die Übereinstimmung ist somit genügend. (Ztschr. f. physik. Ch. 61, 599—606. 31/1.)

BRILL.

A. Rosenstiehl, *Ist die Hydrolyse der Salze eine Hypothese?* (Vgl. Bull. Chim. de France [4] 1. 879; Chem.-Ztg. 31. 983; C. 1907. II. 1470.) Vf. legt dar, daß die auf die gleiche Weise aus einer S. und einem Oxyd (Alkohol oder Base) entstehenden Ester und Salze sich in den hier in Betracht kommenden Grenzen völlig gleich verhalten, derart, daß die sich auf die Ester beziehenden Sätze auch für die Salze Gültigkeit haben, und man zu folgern berechtigt ist, daß die doppelte Umsetzung nach dem Gesetze von BERTHOLLET für die einen wie für die anderen ein Kennzeichen der Hydrolyse ist. Es läßt sich daher dieses Gesetz wie folgt erweitern: Wenn beim Mischen der wss. Lsgg. von Estern und Salzen sich durch Austausch der SS. und Basen eine unl. Verb. bilden kann, so entsteht dieselbe unter der Bedingung, daß zuvor Hydrolyse stattgefunden hat. Die Hydrolyse der Salze ist also eine logische Folge sicher erwiesener Tatsachen und keine Hypothese. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 4—7. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

André Cathiard, *Anwendung von Flammen als Ventil für Wechselströme von hoher Spannung*. (cf. S. 915.) Bei der Transformation des hochgespannten Wechselstromes mittels einer Flamme findet eine Disaggregation der Kathode statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 229. [3/2.*].)

LÖB.

A. Wehnelt, *Über die Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum*. Erwiderung auf die Arbeit von SODDY (S. 702). Der Vf. hat nicht geglaubt, daß die großen Stromstärken in den WEHNELTSchen Röhren nur von Elektronen aus dem CaO getragen werden, u. daß sie daher durch jedes Vakuum hindurchgehen müssen. Daß aber solche Ströme auftreten können, zeigt das Vorhandensein von Sättigungsströmen, deren Stärke bei Drucken unter 0,1 mm vom Druck unabhängig sind. Die reinen Elektronenströme im besten Vakuum sind nur schwach, höchstens $\frac{1}{100}$ Amp. Erzeugt sich der Strom selbst seine Träger, so setzt die Oxydkathode den Kathodenfall, je nach ihrer Temperatur, mehr oder weniger herab, und man kann dadurch erheblich stärkere Ströme erzeugen. Dazu muß der Druck gering sein, darf aber nicht unter eine gewisse Grenze sinken. (Physikal. Ztschr. 9. 134 bis 135. 15/2. [11/1.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Aluminium und die Spannungsreihe*. Vf. hält die von VAN DEVENTER u. VAN LUMMEL (S. 194) gegebene Erklärung des anormalen elektrischen Verhaltens des Al mit dem Prinzip des durchlässigen Isolators nicht für richtig. Der Potentialunterschied zwischen Metall und Fl. bleibt unbekümmert um die Leitfähigkeit der Fl. oder des trennenden Oxydhäutchens unverändert, und nur der

Widerstand kann durch schlechte Leitfähigkeit enorm groß, die Stromintensität aber = 0 werden. Der Potentialunterschied wird allein von der elektromotorischen Wrkg. an der Metalloberfläche beherrscht. Das Oxydhäutchen des gewöhnlichen Al verhindert die B. von Al⁺⁺⁺-Ionen und macht es zu einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode. Beim amalgamierten Al dagegen kann das Al selbst elektromotorisch wirken. Das Stromverhalten zwischen Mg und Zn mit A. als Zellfl. aber, von dem l. c. berichtet wird, erklärt sich mit dem geringen Lösungsdruck der Metalle in A. (Chemisch Weekblad 5. 124—27. 22/2. [9/2.] Hilversum.) LEIMBACH.

F. Haber, *Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan*. Nach Verss. von A. Rieff u. P. Vogt. IV. Mitteilung über die Knallgaskette (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 289 u. 356; C. 1907. I. 320 u. 321). Die Durchführung der Verss. ist mit Rücksicht auf die Absicht KÖNIGSBERGERS (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik 1907. 158), für das Leitvermögen fester Stoffe den metallischen Charakter nachzuweisen, von Bedeutung. Als Elektrolyt dienten unglasierte Rosetiegel der K. Porzellanmanufaktur, als Anode und Kathode Zinn, dem durch Graphitelektroden der Strom zugeführt wurde. Die Kathode war der Innenraum. Das äußere Zinn befand sich in einem Tiegel von Stahl oder Korund, der wieder von einem solchen von Schamotte umgeben war. Das Ganze wurde durch Kryptol mit Gleichstrom geheizt. Es wurde dafür Sorge getragen, daß die Luft von der Kathode sorgfältig abgeschlossen war.

Verss. von RIEFF bei 800—1000° mit 55 Volt 15—20 Milliampère ($4\frac{1}{2}$, auf den qcm) in 8—10 Stunden. Nach beendeter Elektrolyse wurde das kathodische Zinn aufgelöst und analysiert. Für die gefundenen Gewichtszahlen von Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Mg₂P₂O₇, KCl, NaCl wurden die zum Transport notwendigen Coulombs berechnet und mit den durch ein Silbervoltmeter gemessenen (nachfolgend in Klammern) verglichen. Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten: 66,96 (63,2), 74,95? (65,9), 84,36 (83,45), 64,10 (72,36). Die Übereinstimmung ist also sehr gut. Die Vermutung liegt nahe und wird durch besondere Verss. bestätigt, daß der Transport des Stromes durch die Wanderung u. Abladung der Alkalimetallionen bewirkt wird. Das Aluminiumsilicat ist bei 800—900° an der Stromleitung nicht merklich beteiligt. Auffallend groß ist die gefundene Menge von Kalk u. Magnesiumoxyd. Durch Verss. von VOGT wurde das Resultat bestätigt, bei etwas höheren Temperaturen und 110 Volt schon in der Kälte angelegter Spannung. Das analytische Verf. war anders als bei RIEFF (s. Original). Die Zahlen sind hier folgende: 72,2 (106,5), 139,66 (126). Zur weiteren Kontrolle wurden die Scheiben vor und nach der Elektrolyse einer Unters. unterzogen. Dabei zeigte sich, daß das Zinn auf der Anodenseite schwer vom Porzellan zu trennen war, was für den elektrolytischen Vorgang eine Bestätigung ist. Die Analysenzahlen erweisen ferner eine erhebliche Abnahme des Kalis im elektrolysierten Scherben. Vergleicht man die aus den Scherben gefundene Veränderung mit der aus der Analyse des Zinns gefundenen, so findet man eine überraschende Übereinstimmung, die nur hinsichtlich des Anteils der Tonerde, des Eisenoxyds, der Titansäure zu wünschen übrig läßt. Daß ein elektrolytisches Leitvermögen des Porzellans von 300° an deutlich vorhanden ist, darf sonach als sichergestellt gelten. Zwischen 300—900° erhält sich das Aluminiumsilicat, das die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, wie ein nicht leitendes Lösungsmittel, in dem Alkalisilicate als leitende Stoffe in fester Lsg. vorhanden sind. Die Wegwanderung der Alkalimetallionen von der Anodenseite bedingt eine Verarmung an Leitern und damit eine Verringerung des Leitvermögens. Oberhalb 900° scheint ein mit der Temperatur zunehmendes Leitvermögen des Aluminiumsilicats zu bestehen, das an das vom Vf. und TOŁOCZKO am Chlorbarium beobachtete erinnert.

Anhang. Vf. hat in der III. Mitteilung dargelegt (s. oben), daß für die Kraft in der Sauerstoffelektrode der GROVESchen Kette nur der Dissoziationsdruck des anwesenden Platinoxyds maßgeblich ist, während der Druck des zugeleiteten Sauerstoffs ohne Wrkg. auf die Kraft ist. Vf. hatte bei der Erläuterung dieser Vorstellung ausgesprochen, daß die Messung der EMK. und des Temperaturkoeffizienten nach der Formel von HELMHOLTZ auf die Wärmetönung der B. des W. auch dann führt, wenn die Dissoziationswärme des Platinoxyds einen merklichen Betrag erreicht. Diese Bemerkung ist nicht zutreffend. Da der Dissoziationsdruck des Platinoxyds sich mit der Temperatur ändert, wenn die Dissoziationswärme einen merklichen Betrag hat, so entspricht der Temperaturkoeffizient der Kette der Summe aus der Kraftänderung, welche die Knallgaskette bei konstantem Druck aller beteiligten Stoffe durch die Temperaturerhöhung erfährt, und der Änderung des Dissoziationsdruckes des Platinoxyds. Es setzt sich auch daher die aus dem Temperaturkoeffizienten und der Kraft der Kette berechneten Wärme aus der Bildungswärme des W. u. der Dissoziationswärme des Platinoxyds zusammen. Wegen der weiteren Ergebnisse und der Betrachtung über die möglicherweise in Betracht zu ziehende Bewertung der festen Lsg. zwischen Platin u. Platinoxyd kann hier nur auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 154—73. 15/2. 1908. [20/12. 1907.] Karlsruhe Lab. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) MEUSSER.

W. W. Strong, *Die durchdringungskräftige Strahlung*. Die durchdringungskräftige Strahlung, welche einen Teil der Ionisation in geschlossenen Gefäßen erzeugt, kann nicht von γ -Strahlen des Ra im Boden herrühren, sondern muß von radioaktiven Prodd. in der Luft stammen. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß das *Radium des Bodens* in der Nähe des Erdbodens etwa 0,8 Ionen pro cem und Sekunde erzeugen kann, während die durchdringende Strahlung in der Luft 5- bis 10-mal so viel erzeugt. Ferner schwankt die beobachtete Strahlung der Luft erheblich, während sie fast konstant sein müßte, wenn sie aus dem Boden stammt. Das Zurückgehen bei starkem Regen u. das Ansteigen nachher spricht ebenfalls für den atmosphärischen Ursprung, da es bekannt ist, daß Regen u. Schnee radioaktive Prodd. mit niederreißen. — Die Ionisation ist nachts sehr klein und wächst in den ersten Tagesstunden stark. Kontrollvers. in einer wassergefüllten Cisterne zeigen keine Schwankungen, ebensowenig Vers. in einer Höhle. (Physikal. Ztschr. 9. 117 bis 119. 15/2. 1908. [30/12. 1907.] JOHN HOPKINS U.-S.-A.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Chanoz, *Wirkung der X-Strahlen auf die photographische Platte*. Vf. untersucht die Schwärzung der photographischen Platte durch X-Strahlen u. vergleicht die Erscheinungen mit den durch die Wrkg. des Lichtes hervorgerufenen. Es ergibt sich eine weitgehende Analogie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 172—74. [27/1.*].) LÖB.

John Trowbridge, *Phosphoreszenz, hervorgebracht durch Kanalstrahlen*. Gewöhnlich ist die Phosphoreszenz, die durch die Kanalstrahlen hervorgebracht wird, an Farbe der durch die Kathodenstrahlen hervorgebrachten ähnlich. LiCl erscheint unter den Kanalstrahlen leuchtend rot, unter den Kathodenstrahlen stahlblau. Vf. hat rote Phosphoreszenz auch unter den letzteren erzielt, indem er in einer zylindrischen Röhre mit einer konkaven Aluminiumkathode eine scheibenförmige Eisenanode mit zentraler Öffnung gegenüberstellte, und durch diese Öffnung die Strahlen in eine engere Röhre, die am Ende mit einer Lage LiCl und vermöge eines Glasstopfens geschlossen war, gelangen ließ.

Über diese Röhre war ein Solenoid gezogen, so daß die Röhre seinen Kern bildete. Durch dessen Einw. werden die Kathodenstrahlen auf dem LiCl konzen-

triert und verursachen rote Phosphoreszenz auf dem LiCl je nach Stellung des Solenoids auch blaue. Beim RbCl wurde eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Alle Stoffe werden dabei in kurzer Zeit zersetzt bis auf CaJ_2 , das daher als Schirm für X-Strahlen geeignet erscheint. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 141—42. Februar. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD-Univ.) MEUSSER.

John Trowbridge, *Die Anwendung eines longitudinalen magnetischen Feldes an einer X-Strahlenröhre*. Vf. beschreibt eine Röntgenröhre, die der im vorsteh. Ref. beschriebenen gleich mit der Abänderung, daß an der Stelle des LiCl ein Platinspiegel angebracht ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 143—44. Februar. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD-Univ.) MEUSSER.

Henri Becquerel, *Über die Emissionsspektren der Fluorverbindungen*. Vf. weist auf den Zusammenhang zwischen seinen Beobachtungen (S. 156. 196. 509. 796) und denjenigen von DUFOUR (S. 3. 926) hin und gibt theoretische Betrachtungen über die Spektralphänomene. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 153—56. [27/1.*]) LÖB.

A. Dufour, *Anomale Veränderungen der Spektrallinien verschiedener Verbindungen im magnetischen Felde*. Das früher (S. 926) bei dem Calciumfluorid beobachtete Verhalten der spektralen Linienverschiebung im magnetischen Felde in einem Sinne, der den positiven Elektronen entsprechen würde, findet sich auch bei anderen *Fluoriden und Chloriden alkalischer Erden*. Untersucht wurden CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CuCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 229—31. [3/2.*]) LÖB.

Burton Evans Moore, *Über die Zerlegung der Spektrallinien von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde*. Die Untersuchung gilt der Prüfung des Gesetzes, daß zwischen den *magnetischen Zerlegungen derjenigen Spektrallinien*, die Serien bilden, ein enger Zusammenhang besteht. Die Verss. waren nach der Methode von RUNGE angeordnet (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1902. 380. 720; 1904. 417; C. 1902. II. 418; 1904. I. 992) u. führten zu Ergebnissen, die eine große Mannigfaltigkeit der beobachteten Erscheinungen bewiesen und daher nicht kurz besprochen werden können. Als allgemeine Schlußfolgerung zieht der Vf. die, daß eine Unähnlichkeit zwischen den Zerlegungen der Spektrallinien von Yttrium u. Zirkon, sowie zwischen diesen und den Linien aller Substanzen, welche Serien bilden, besteht. Aber alle Substanzen haben gemeinsame Fundamentalintervalle von kleiner Größe u. geringerer Zahl, die meist innig verbunden sind mit einer ‚normalen Zerlegung‘. (Ann. der Physik [4] 25. 309—45. 7/2. [19/1.] Göttingen. Inst. für theoretische Physik.) SACKUR.

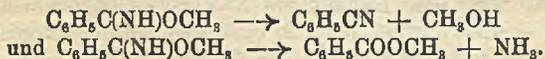
Stanislaw Kalandek, *Über die Lichtabsorption in Anilinfarbelösungen vom Gesichtspunkte der optischen Resonanz*. Mit der Vergrößerung des Brechungsindex des Dielektrikums vergrößert sich auch die Länge der vom Resonator ausgestrahlten Welle, d. h. löst man den Farbstoff in einem stärker brechenden Lösungsmittel auf, so müssen sich die Absorptionszonen nach Rot hin verschieben. Der Vf. mißt *Fuchsin, Phloxin, Magdalarot, Krystalviolett, Korallin u. Methylenblau* in A. oder W. und Anilin mit dem Mikrospektralphotometer nach ENGELMANN, das das Verhältnis der Absorption von Farblsg. und einem Glas von gleicher Dicke in Prozenten angibt. Die Resultate werden tabellarisch und graphisch verzeichnet. Der Folgerung der Theorie wird nur qualitativ Genüge geleistet. Ferner leitet der Vf. folgende Beziehung ab. Vergrößert man die Konzentration der Lsg., so muß sich die Absorptionszone mehr nach Violett hin erweitern als nach Rot. Vergrößerung

der Konzentration und der Schicht sind einander nicht genau äquivalent; vielmehr muß eine Konzentrationserhöhung die Absorption mehr verschieben als eine Vergrößerung der Schichtdicke. Auch diese Beziehung wird an mehreren Farben in A. oder W. geprüft. Die Beziehungen bestätigen sich an allen Farben außer am *Korallin*, dessen Struktur veränderlich ist. Bei ultramikroskopischer Unters. erwiesen sich alle Lsgg. als inhomogen. Die Absorptionserscheinungen sind derart, als ob auch in Farblsgg. optische Resonanz existiert. (Physikal. Ztschr. 9. 128—34. 15/2. 1908. [15/10. 1907.] Kiew. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Aldo Mieli, *Über die Kurven des momentanen Wärmeeffektes bei chemischen Reaktionen*. (Cf. Gaz. chim. ital. 37. II. 155; C. 1907. II. 1674.) Der Vf. behandelt das Thema, wie die *Reaktionswärme* im Laufe der Rk. selbst entwickelt wird, wie sich die auf die Zeiteinheit umgerechnete Wärmeentw. jedes unendlich kleinen Zeitintervalls im Laufe der Rk. ändert. Der Wärmeeffekt ist von der Geschwindigkeit der Rk. abhängig, ferner davon, ob die Rk. isotherm oder adiabatisch ist. Die mathematischen Deduktionen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Gaz. chim. ital. 37. II. 636—47. 31/12. [6/11.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

I. Shukow u. W. Kurbatow, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Schmelztemperaturen der Metalle*. Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, daß an einem elektrischen Pyrometer die Temperatur in dem Moment abgelesen wird, wenn ein durch den zu untersuchenden Metallfaden gehender elektrischer Strom infolge seines Abschmelzens unterbrochen wird. Dies wird seinerseits durch eine elektrische Klingel angezeigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1546—48. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Julius Stieglitz, *Studien über Katalyse. I. Die Katalyse von Estern und Iminoäthern durch Säuren*. (S. 510.) Es ist eine gut bekannte Tatsache, daß die Verseifung von Estern durch die Ggw. von H⁺-Ionen beschleunigt wird, doch sind wir über den Mechanismus dieses Vorganges noch völlig im Unklaren. Es wäre möglich, daß der Ester schwach basischen Charakter hat und der Verseifung eine intermediäre Salzbildung mit der S. vorausgeht. Der Ester würde jedoch eine so schwache Base darstellen, daß der direkte Nachweis des basischen Charakters nicht möglich ist. Daher bietet die Benutzung stark basischer Ester, wie der Iminoester vom Typus: RC : (NH)OR' mehr Aussicht, den Mechanismus der Säurewirkung aufzuklären. Das *Methyliminobenzozat* z. B. wird in W. sehr langsam zers. nach den Gleichungen:



Beim Zusatz von S. wird die zweite Rk. stark beschleunigt, es bildet sich ein hydrolytisch gespaltenes Salz der Base mit der S., und es ist unsicher, ob das positive Ion des Salzes oder die ungespaltene Molekel dann weiter verseift wird. Durch eine systematische Untersuchung aller auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkenden Faktoren ließe sich eine experimentelle Entscheidung herbeiführen.

Diese Unters. ist vom Vf. u. einer Reihe von Mitarbeitern ausgeführt worden; die Einzelheiten werden später ausführlich mitgeteilt werden. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Verseifung tatsächlich durch die Konzentration des positiven Esterions bedingt ist, daß also die katalysierende S. am Gleichgewicht in der Lsg. wenigstens bis zu einem gewissen Grade teilnimmt u. die Konzentrationsverhältnisse der sich umsetzenden Stoffe verschiebt. Die früher allgemein angenommenen Sätze, daß die Geschwindigkeit der Konzentration des Katalysators direkt

proportional ist, daß der Katalysator das Gleichgewicht nicht verschiebt und daß die beiden inversen Rkk. in gleichem Maße beschleunigt werden, gelten also nur in erster Annäherung, falls nämlich die zur Salzbildung verwendete Menge der S. sehr klein ist. Bei den stark basischen Iminoestern ist dies nun nicht der Fall, wohl aber bei den gewöhnlichen Estern, deren basischer Charakter offenbar sehr gering ist. Trotzdem erscheint es notwendig, für den Verseifungsverlauf aller Ester denselben Mechanismus anzunehmen, wie er in vorliegender Arbeit für die Iminoester bewiesen wurde. (Amer. Chem. Journ. **39**. 29—63. Jan. Kent. Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

S. F. Acree, *Antwort auf Julius Stieglitz' Bemerkung über die Arbeiten Acrees: „Studien über Katalyse“*. Vf. weist die Ansprüche von STIEGLITZ (S. 510) auf die Priorität zurück, und versucht ausführlich den Nachweis zu führen, daß nicht er, sondern STIEGLITZ die Arbeiten u. Ergebnisse früherer Forscher unberücksichtigt gelassen hat. (Amer. Chem. Journ. **39**. 145—56. Jan. 1908. [31/12. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Wilhelm Manchot, *Über Sauerstoffaktivierung*. (Vgl. S. 439.) Der Vortrag bringt nach einer kurzen historischen Einleitung eine Zusammenstellung der eigenen Beobachtungsergebnisse des Vfs. über *langsame Oxydation (Autoxydation) durch Sauerstoff*. Wenn man Wasserstoff oxydiert, so entsteht als primäres Prod. H_2O_2 , nicht H_2O . Die Oxydation von labilen Hydroverbb. ist also eine indirekte u. läßt sich auf die Oxydation von naseierendem Wasserstoff zurückführen. Das Sauerstoffmolekül mit der Verkettung zweier Sauerstoffatome wirkt als intaktes Ganzes und bildet zunächst Wasserstoffsuperoxyd. In ähnlicher Weise läßt sich auch die Autoxydation von Metalloxydulverbb. als indirekt nachweisen. Der Vortragende geht dann auf die Oxydationsvorgänge im Blute der lebenden Wesen ein u. zeigt weiter, daß eine gleiche oder ähnliche Erscheinung wie bei der Oxydation durch freien Sauerstoff auch bei anderen Oxydationsmitteln auftritt. Für die Oxydationsprozesse überhaupt kommen drei Momente in Betracht: 1. Anlagerung des Oxydationsmittels. 2. B. eines Primäroxids. 3. Verkettung von Sauerstoffatomen. (Verhandlungen d. Phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg **39**. 215—39. Vortrag, geh. vor d. Phys.-med. Ges. zu Würzburg. 21/11. 1907. Sep. v. Vf.) POSNER.

W. Manchot, *Notiz über Bildung von Stickoxyden im Ozonisorator*. Vgl. S. 439. Nach WARBURG u. LEITHÄUSER (S. 922) entstehen bei der Ozonisierung von Luft Stickoxyde. Vf. konnte bei Benutzung von O mit ca. 2% N nach 1-stdg. Einleiten des Ozons in W. durch $FeSO_4$ kein Stickoxyd auffinden. Bei andauerndem Leiten des Gasstromes über Alkali wird aber die Stickoxydrk. selbst bei 99,3%ig. O deutlich. Verwendet man also hochprozentigen O, so sind die Stickoxydmengen so gering, daß sie erst bei längerem Sammeln nachweisbar werden. — Hohe Spannung gibt mehr Stickoxyd als niedrige. — Die *Eigenschaften des reinen Ozons* können also nur bei absolutem Ausschluß von N im Ozonisorator oder bei absolut sicherer Befreiung des Ozons von Stickoxyden festgestellt werden. Leitet man 10%ig. Ozon langsam durch 15%ige KOH, so wird sein Gehalt zwar auf $4\frac{1}{2}\%$ heruntergedrückt, aber das Gas ist dann frei von Stickoxyd. In diesem Zustande zeigt das Ozon weder saure Rk., noch macht es W. leitend; sein Verhalten gegen organische und anorganische Basen ist das früher beobachtete. — Die somit bisher nicht bestätigte Vermutung, daß Ozon ein Säureanhydrid sei, ist entbehrlich, da die Rk. des Ozons

mit Basen einfach auf seinem Additionsvermögen beruhen kann. Dafür spricht die Rotfärbung von fl. NH_3 gleich den Alkalien. Ein Einwand gegen jene Hypothese ist, daß man Ozon durch starke Alkalilauge teilweise unzers. hindurchleiten kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 471—72. 22/2. [31/1.]) JOST.

W. Kurbatow, *Über eine neue polymorphe Form von Jod.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1543—46. 24/2. — C. 1908. I. 208.) V. ZAWIDZKI.

H. Le Chatelier und S. Wologdine, *Über die Dichte des Graphits.* In den Lehrbüchern sind als Dichte des Graphits die Werte 1,8—2,6 angegeben. Diese Differenzen veranlaßten die Vff., die Best. der D. an folgenden Graphitsorten zu wiederholen: 1. Graphit von Acheson, im elektrischen Ofen aus Anthracit gewonnen, 2. Graphit von Ceylon, 3. Graphit von Südaustralien, 4. Graphit von Mugrau (Böhmen), 5. Graphit von Scharzbach (Böhmen), 6. Graphit des Handels, 7. Graphit von Omenask (Grönland), 8. Gußeisengraphit. Vor der endgültigen Best. wurden diese Graphite folgendem Reinigungsverf. unterworfen: Nach vorausgegangener Einw. von h. rauchender HNO_3 wurde die gewaschene und getrocknete M. mit KOH 30 Minuten im Silbertiegel bei Dunkelrotglut geschmolzen, nach dem Erkalten mit W. aufgenommen und mit sd. HCl, D. 1,12, behandelt. Schließlich wurde der Graphit gewaschen, getrocknet, bei Dunkelrotglut geglüht und sodann mehrmals mit einem Druck von 5000 kg pro qcm zusammengepreßt. Die Bestat. wurden mit Hilfe eines Gemisches von Acetylenbromid und Ä. ausgeführt und ergaben bei den Graphiten 1, 2, 3, 5 und 7 den Wert 2,255, bei 4 den Wert 2,256 und bei 6 den Wert 2,264. Die höhere D. des Graphits des Handels dürfte auf ungenügende Reinigung zurückzuführen sein. — Die sämtlichen natürlichen und künstlichen Graphite besitzen also nach vollkommener Reinigung die D^{15} , 2,255. Der aufquellende Graphit zeigt vor oder nach dem Aufquellen die gleiche Dichte wie der gewöhnliche Graphit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 49—53. [13/1.*])

DÜSTERBEHN.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Darstellung von reinem Ammoniumchlorid.* Den Anlaß zur Ausführung dieser Untersuchung bot die Neubestimmung des At.-Gew. des N, die von RICHARDS auf ausgedehnter Grundlage zur Durchführung gelangen sollte. Der Vf. hatte es unternommen, reines NH_4Cl , das zur Überführung in AgCl in Anwendung kommen sollte, durch elektrolytische Reduktion der HNO_3 darzustellen; für die Durchführung dieser Absicht konnte er sich mehrere Unterss. anderer Forscher zu nutze machen, unter anderen die von TAFEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 289; C. 1902. II. 328). Es empfahl sich, die Elektrolyse der salpetersauren Lsg. zur Vermeidung von Hydroxylaminbildung bei Ggw. eines Cu-Salzes bei nicht zu niedriger Temperatur vorzunehmen. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, gleiche Mengen einer CuSO_4 -Lsg., die 21 g kristallisiertes Salz auf 100 ccm W. enthielt, sowie einer verd. HNO_3 -Lsg. (20 ccm konz. HNO_3 mit 100 ccm destilliertes W.) mit der gleichen Raummenge destilliertes W. bei 4—5 Amp., 10 Volt unter Bewegung der Fl. zu elektrolysieren. Nach einer Stunde wurde neue HNO_3 hinzugegeben usf., bis die Lsg. neutral war. Die Ammoniumsulfat enthaltende Fl. wurde in einen Vakuumexsiccator gegossen, dessen Unterteil aus Porzellan bestand, und mit überschüssigem, gelöschtem Kalk versetzt. Vorher war schon auf einem Glasdreieck eine gereinigte, mit HCl beschickte Platinschale aufgestellt worden. Der Exsiccator wurde dann schnell geschlossen und evakuiert. Wenn alles NH_3 von der HCl aufgenommen war, wurde die HCl u. das W. in einem elektrischen Ofen verdampft. Das in der Unterseite der Schale verbleibende NH_4Cl war stets, wahrscheinlich zufolge der Einw. auf das Pt, gelblich gefärbt. Der Rückstand wurde aus Quarzgefäßen wiederholt sublimiert, ehe es zur Überführung in AgCl benutzt

wurde. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 290—93. 14/2. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) MEUSSER.

Julius Meyer und Emil Trutzer, *Zur Kenntnis des Ammoniumnitrits*. Die Vf. glaubten ursprünglich, daß sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Ammoniumnitrits* zur analytischen Best. kleiner H-Ionenkonzentrationen eignen würde. Diese Annahme bestätigte sich nicht, da die Geschwindigkeit der Zers. schlecht reproduzierbar ist und von dem Alter des verwendeten Präparates abhängt. Reines, frisch dargestelltes Ammoniumnitrit zers. sich im festen Zustande von selbst in Ammoniak und Stickoxyde; die letzteren werden festgehalten u. beschleunigen dann bei der Auflösung die Zers. Verss. mit völlig reinen, frischen Präparaten bewiesen, daß die Zers. monomolekular, also nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ verläuft und nicht bimolekular, kryptobimolekular oder quadribimolekular, wie frühere Autoren angenommen haben. Absolut neutrales Ammoniumnitrit ist in wss. Lsg. ziemlich lange haltbar. Durch kolloidales Platin wird die Zers. beschleunigt, doch wirkt das meist vorhandene freie Alkali hemmend. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 69—76. 14/2. [10/1.] München. Lab. für angewandte Chemie der Univ.) SACKUR.

De Forcrand, *Bildungswärme des wasserfreien Strontium- und Bariumoxyds*. Nach dem bei Li_2O bewahrten Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1321. 1402; 145. 702; C. 1907. II. 577) stellt Vf. aus den Hydraten bei 850° reines BaO und SrO dar. Bei 15° ist die Lösungswärme in W. für SrO 30,800 Cal., für BaO 35,640 Cal. Durch Kombination dieser Werte mit den Lösungswärmen der Metalle (GUNTZ) in W. für Sr 99,40 Cal., für Ba 92,50 Cal. folgt im Vergleich mit den Werten für Ca und Li :



Die Bildungswärme der Dioxyde ist:



Die Differenzen der Werte der beiden Tabellen geben die Bildungswärmen der Superoxyde aus den Oxyden. Die Bildungswärme der Hydroxyde bedarf noch genauerer Feststellung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 217—20. [3/2.*.] LÖB.

Jules Roux, *Anormale Ionenbeweglichkeit bei einigen seltenen Erden*. Vf. hat aus der Leitfähigkeit der Bromide des *Lanthans, Yttriums, Cers, Gadoliniums und Samariums* die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen bei 18° bestimmt:

Verwandte Lösung:	Beweglichkeit in:		
	$\frac{1}{100}$ -n. Lsgg.	$\frac{1}{200}$ -n. Lsgg.	$\frac{1}{10000}$ -n. Lsgg.
$\frac{1}{3}(\text{NO}_3)_3\text{La}$	111	112	—
$\frac{1}{3}\text{Br}_3\text{La}$	111	112,5	116
$\frac{1}{3}\text{Br}_3\text{Yt}$	115	116,5	—
$\frac{1}{3}\text{Br}_3\text{Ce}$	112	—	—
$\frac{1}{3}\text{Br}_3\text{Gd}$	91	—	—
$\frac{1}{3}\text{Br}_3\text{Sm}$	66	—	—

Die Beweglichkeiten sind größer, als die einwertiger und zweiwertiger Ionen (außer H^+ u. OH^-) und dreiwertiger Anionen; nur Sm zeigt den Wert einwertiger Ionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 174—75. [27/1.*.] LÖB.

Arthur Bakowski, *Das Bogenspektrum des Cers.* Das Bogenspektrum des Cer wurde mit einem großen ROWLANDSchen Konkavgitter an fünf verschiedenen Präparaten aufgenommen u. in sehr ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Die Genauigkeit der Messungen beträgt 0,005 Å.-Einheiten. Außer dem Linienspektrum wurden auch einige Banden beobachtet, doch ist ihre Intensität so gering, daß eine Ausmessung unmöglich war. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 73—100. Febr. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

G. Wyrubow, *Über das Rubidiumdichromat.* Auf die Ausführungen von STORTENBEKER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 240; C. 1907. II. 1588) bezugnehmend, hält Vf. seine Löslichkeitskurve für die richtigere, weil es wegen der in den monoklinen Krystallen häufig vorkommenden wss. Einschlüsse durchaus notwendig sei, das in Lsg. gegangene Salz vor dem Wägen bis zum Schmelzen und nicht nur bis 150° zu erhitzen. Außerdem hat Vf. eine Veränderung der Krystallform während der Aufbewahrung in der Mutterlauge oder in trockenem Zustande niemals beobachten können. Das Rubidiumdichromat zeigt nach Ansicht des Vfs. nichts Anormales; es gehört zu der Gruppe der polymorphen Körper, deren verschiedene Formen in sehr weiten Temperaturgrenzen gleich beständig sind, und welche infolgedessen unbegrenzt lange nebeneinander existieren können. Die Phasenregel läßt sich eben nur in dem besonderen Falle anwenden, wo die Unbeständigkeit der Formen die Umwandlung ermöglicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 7—10. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Erich Müller, *Über die reduzierende und oxydierende Kraft von Eisensalzen.* (Nach Verss. von Friedrich Kapeller.) Die reduzierende Kraft von Ferrosalzen und die oxydierende von Ferrisalzen ist keineswegs durch ihren Gesamtgehalt in der Lsg. gegeben. So werden z. B. Cuprisalze durch Ferrosulfat weder in neutraler, noch in saurer Lsg. reduziert, bei Zusatz von Kaliumfluorid entsteht dagegen in neutraler Lsg. Cuprohydroxyd, in saurer metallisches Kupfer. Andererseits oxydieren Ferrisalze bekanntlich Jodionen zu Jod, bei Ggw. von Kaliumfluorid wird dagegen Jod durch Ferrosalze zu Jodionen reduziert. Die Ursache dieser Erscheinungen ist, daß die oxydierende oder reduzierende Kraft einer Eisenlg. lediglich durch das Verhältnis der Ferro- u. Ferriionen bedingt ist. Der Zusatz von Fluorid begünstigt beim Eisen die B. von Komplexen der Ferristufe mehr als die der Ferrostufen, vergrößert also das Verhältnis $\frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}$ u. erhöht daher die reduzierende Kraft.

Beim Kupfer andererseits ist die Komplexbildung der o-Stufe mit Fluorionen stärker als die der i-Stufe, so daß der Zusatz von KF die oxydierende Kraft der Cuprisalze erhöht. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 76—82. 14/2. [19/1.] Stuttgart.) SACKUR.

H. Malfatti, *Beiträge zur Kenntnis des Eisensulfids.* (Vgl. KONSCHIEGG und MALFATTI, Ztschr. f. anal. Ch. 45. 747; C. 1907. I. 148.) Der schwarze Nd., der in Ferrislg. durch NH_3 und Schwefelammonium entsteht und mit zur Erkennung des Eisens dient, ist nicht, wie allgemein angenommen, ein Gemenge von FeS und S, und letzterer nicht durch einen Überschuß von Schwefelammonium lösbar und entfernbar, sondern der entstehende Nd. ist eine Ferriverb. Sie enthält stets neben dem S auch Ammoniak, und zwar solange die umgebende Fl. mindestens 0,5% NH_3 enthält, in einer Menge, die annähernd der Formel FeS, NH_4 entspricht, bei höherer Ammoniakkonzentration vielleicht noch mehr. Dieses Ammoniak wird sehr leicht abgespalten bei Verringerung der Ionenkonzentration des Ammoniumhydroxyds, z. B. durch Auswaschen oder durch Zusatz von NH_4Cl . Bei dieser Abspaltung bleibt, wenn sie vollständig ist, ein Körper Fe_2S_3 zurück, der das Fe als drei-

wertiges Fe enthält. Derselbe Körper entsteht bei der Fällung von *Ferrihydroxyd* mit H_2S ; eine Reduktion von dreiwertigem Fe zu zweiwertigem findet dabei nicht statt. — Obige Formel FeS_2NH_4 wird gestützt durch die Analogie mit dem *Kaliumeisensulfid*. Wird $Fe(OH)_3$ mit alkoh. KOH verschiedener Konzentration vermischt und mit H_2S behandelt, so entstehen schwarze Ndd., die nur zur Formel FeS_2K passen. Dieses zers. sich im Gegensatz zu wasserl. FeS_2K beim Übergießen mit W. in K_2S und ein gelatinöses Eisensulfid, welches der Vf. noch nicht K-frei erhalten konnte. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 133—40. 30/1.) BLOCH.

O. Binder, *Über eine Selbstentzündung von Schwefelmangan*. Während der Vf. bei einer Manganbest. das Filter einäscherte, entzündete sich das *Mangansulfid*, die rote, wasserhaltige Verb., während sie sich auf einem Uhrglas befand, das auf Glanzpapier stand; das Ganze war mit einem großen Uhrglas bedeckt. Das Mangansulfid war an einigen Punkten ins Glühen geraten, und der abgeschlossene Raum war danach mit Dämpfen erfüllt. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 144. 30/1. 1908. [Dez. 1907.] Wiesbaden.) BLOCH.

Marcel Guichard, *Über die Jodierung gewisser Elemente im Vakuum*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 10—12. 5/1. — C. 1908. I. 7.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guichard, *Über eine neue Uranverbindung, das Tetraoxid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 13—14. 5/1. — C. 1908. I. 218.) DÜSTERBEHN.

Gregory Paul Baxter und John Hunt Wilson, *Revision des Atomgewichtes von Blei*. I. Mitteilung. *Die Analyse von Bleichlorid*. Vf. berichten kurz über die ausgeführten Atomgewichtsbest. des Bleis und finden als verhältnismäßig geeignete Methode zur Best. des At.-Gew. die Ermittlung des Cl-Gehaltes in $PbCl_2$ durch Überführung desselben in $AgCl$. Eine Probe des verwendeten Bleichlorids wurde aus metallischem Blei hergestellt durch Überführung desselben in Nitrat, Sulfat, dann Sulfid durch H_2S . Dieses wurde wieder in Nitrat übergeführt, das zuletzt in Platingefäßen vielfach umkristallisiert wurde. Die andere Probe wurde aus käuflichem $PbNO_3$ bereitet. Dieses Salz wurde siebenmal aus verd. HNO_3 umkristallisiert. Dann wurde es gel. und in eine große Quarzschale, in die HCl hineindestilliert war, unter Umrühren gegossen. Nach Trennung vom Königswasser erfolgte Umkristallisieren in Platingefäßen. Die so gereinigten Salze wurden trotz allem beim Erhitzen in HCl etwas dunkel, und beim Lösen des geschm. Salzes in W. verblieb ein dunkler Rückstand. Ferner ergab sich, daß auch Papierfilter merkliche Mengen Bleiverbb. aus einer Lsg. des Chlorids absorbieren. Um zu ganz reinem Chlorid zu kommen, wurde das Salz noch mehrere Male ohne Anwendung von Filtrierpapier umkristallisiert. Dieses Salz veränderte sich beim Trocknen in HCl nicht. Das HCl-Gas wurde für die Analyse zuerst durch Stickstoff, dann durch Luft ersetzt u. das Salz unter Ausschluß der feuchten Luft gewogen u. im Jenaer Glaskolben oder Platinkolben in Lsg. gebracht. Die Fällung mit 10%ig. HNO_3 -Lsg. erfolgte im roten Licht. Es wurden 15 Analysen zu Ende geführt, die im Mittel zu 207,190 führten, bei Annahme des At.-Gew. $Ag = 107,93$, oder zu 207,09, wenn das At.-Gew. des Silbers = 107,88 genommen wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 174—84; Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 187—95. 15/2. 1908. [11/12. 1907.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) MEUSSER.

Francis Joseph Brislee, *Die Geschwindigkeit der Reduktion der Oxyde des Bleies, Cadmiums und Wismute durch Kohlenoxyd und die Beständigkeit der Suboxyde dieser Metalle*. Die Oxyde des Bleies, Cadmiums und Wismuts wurden in

Porzellanschiffchen in einem App., in dem Kohlenoxyd zirkuliert, auf 300° erhitzt; in bestimmten Zeitabschnitten wurden die Schiffchen gewogen u. aus den erhaltenen Resultaten Kurven konstruiert, welche als Abszissen die Zeit, als Ordinaten das Gewicht der Substanz enthielten. Diese Kurven zeigen einen deutlichen Knick in der Nähe desjenigen Punktes, der der Zus. des Suboxyds entspricht. Ein völliges Zusammenfallen tritt nur ein, wenn die Geschwindigkeit der Reduktion Oxyd → Suboxyd sehr verschieden ist von der der Reduktion Suboxyd → Metall. Durch diese Unterss. werden die Resultate TANABAS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 495; C. 1902. II. 564; vergl. auch Ztschr. f. anorg. Ch. 27. 304. 432; C. 1901. II. 16. 332) bestätigt, daß die Suboxyde definierte chemische Verb. sind, ohne daß ihre Beständigkeit erwiesen wird, da sie nur als Zwischenphasen der Reduktion Oxyd → Metall auftreten. Die Kurve der Oxydation des Bleies zu Bleioxyd in reinem Sauerstoff verläuft ganz regelmäßig. (Proceedings Chem. Soc. 23. 286–87. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 154–64. Januar. Liverpool. Univ. Muspratt Lab. of Physic. and Electro-Chem.) FRANZ.

Bouzat, Über das ammoniakalische Cuprosulfat. Das Verf. zur Darst. besteht darin, aus Ammoniumsalzen das NH_3 durch ammoniakal. Kupferoxydul in wss. ammoniakalischer Lsg. zu verdrängen. Man trägt in wss. Ammoniakflüssigkeit Cu_2O u. Ammoniumsulfat ein u. fällt aus der resultierenden Lsg. das ammoniakalische Cuprosulfat bei etwa 50° durch A. aus. Alle Operationen müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luft im H-Strom ausgeführt u. der A. (u. Ä.) durch Auskochen zuvor von der gel. Luft befreit werden. Der weiße kristallinische Nd. wird mit A. u. Ä. gewaschen und zuerst im Vakuum und darauf bei 60–80° getrocknet; er entspricht dann der Formel: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. In gut getrocknetem Zustande sich leicht verarbeiten lassend, oxydiert sich das Salz, wenn es noch Spuren von Mutterlauge enthält, an der Luft sofort unter Grünfärbung u. starker Wärmetw. Durch W. wird das Salz unter Abscheidung von Cu_2O zers., durch verd. H_2SO_4 in Cu, CuSO_4 und Ammoniumsulfat zerlegt. HNO_3 wird durch das Salz unter Entw. roter Dämpfe reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 75–77. [13/1.*]) DÜSTEBEHN.

E. Biron, Spezifische Gewichte wässriger Lösungen des Cadmiumchlorids. Vf. hatte die DD. wss. Lsgg. des CdCl_2 bei 20,0° $\pm 0,03^\circ$ mittels eines SPRENGEL'schen Pyknometers bestimmt und erhielt folgende Werte:

Gew.-% CdCl_2	51,21	51,20	46,29	40,72	32,52	28,61	23,19	16,65	8,046
D^{20}_4 . beobachtet	1,7020	1,7021	1,6011	1,4965	1,3659	1,3090	1,2380	1,1613	1,0720
D^{20}_4 . berechnet	1,7019	1,7016	1,6016	1,4987	(1,3659)	1,3096	(1,2380)	1,1611	(1,0720)

Die berechneten Werte ermittelte er aus der Interpolationsformel:

$$10^4 \cdot D^{20}_4 = 9983 + 87,144 p + 0,474 p^2 + 0,009 91 p^3.$$

Mittels der von GROTRIAN (Ann. der Physik [3] 19. 190) bestimmten Temperaturkoeffizienten ergeben sich aus dieser Interpolationsformel für die Temperatur von 15° folgende DD.:

Gew.-% CdCl_2	10	20	30	40	50
D^{15}_4 . berechnet	1,0927	1,2016	1,3318	1,4893	1,6804
D^{15}_4 . beob. von GROTRIAN	1,0930	1,2018	1,3322	1,4892	1,6817
D^{15}_4 . beob. von KREMERS	1,0908	1,1967	1,3211	1,4740	1,6497
D^{15}_4 . ber. von MENDELEJEV	1,0929	1,1990	1,3262	1,4836	1,6652.

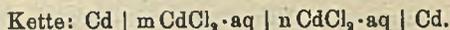
Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die von KREMERS beobachteten und

von MENDELEJEV berechneten DD. nicht richtig sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1502—6. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

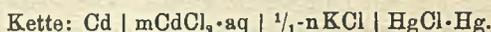
E. Biron, *Untersuchungen der Konzentrationsketten. I. Ketten mit Cadmiumchlorid.* Um neues Experimentalmaterial zur Erforschung der konz. Lsgg. zu gewinnen, hatte Vf. das Studium der Konzentrationsketten, zunächst derjenigen mit CdCl₂, aufgenommen. Zu dem Zwecke hatte er die DD. und die spezifischen Leitfähigkeiten *K* folgender Lsgg. bestimmt:

Lösung.	I	II	III	IV	V	VI
Gew.-% CdCl ₂	45,32	40,65	24,24	5,776	0,604 5	0,060 7
D ₂₀ ⁴	1,582 8	1,497 4	1,251 5	1,050 4	1,036	0,998 8
Spez. Leif. <i>K</i>	0,016 12	0,016 70	0,025 14	0,017 87	0,003 80	0,000 595.

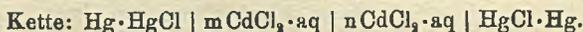
Mit diesen 6 Lsgg. wurden Konzentrationsketten: mit Cd-Elektroden (Überführung des Anions), mit Kalomelektroden (Überführung des Kations) und mit AgCl-Elektroden zusammengestellt. Die Messungen ihrer EMKK. (E in Volt) ergaben folgende Werte:



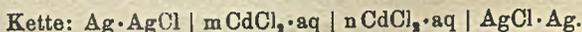
	←				→				
<i>m</i>	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
<i>n</i>	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
<i>E_a</i>	0,0024	0,0138	0,0108	0,0283	0,0172	0,0428	0,0251	0,0444	0,0236.



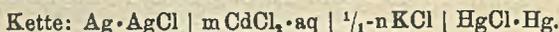
			→						
<i>m</i>		I	II	III	IV	V	VI		
<i>E</i>		0,6978	0,7023	0,7181	0,7334	0,7426	0,7324.		



			→						
<i>m</i>	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
<i>n</i>	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
<i>E_k</i>	0,0029	0,0041	0,0016	0,0107	0,0092	0,0304	0,0212	0,0481	0,0315.



			→						
<i>m</i>	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
<i>n</i>	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
<i>E</i>	0,003 13	0,004 52	0,001 71	0,010 63	0,008 92	0,029 17	0,020 76	0,047 55	0,036 32.



	←								
<i>E</i>	I	II	III	IV	V	VI			
<i>m</i>	-0,0132	-0,0118	-0,0157	-0,0047	+0,0313	+0,0834.			

Diese Daten zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Theorie der umkehrbaren Elektroden die EMK. der Konzentrationsketten *n* abhängig von der Art der Elektroden ist.

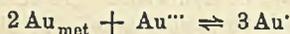
Berechnet man für eine Reihe von Konzentrationsketten mit derselben Lsg. *m* die EMKK. bei der Überführung des Anions (*E_a*) u. diejenigen ohne Überführung (*E*) u. bestimmt deren funktionelle Abhängigkeit von der Konzentration der zweiten Lsg. *n*, so liefert das Verhältnis der Ableitungen dieser beiden Funktionen die Überföhrungszahl (*W_a*) des Anions in der betreffenden Lsg. *n*. Auf diese Weise berechnete Vf. folgende Überföhrungszahlen *W_a* und *W_k*:

Lösung des CdCl ₂	II	III	IV	V
W _a -Überführungszahl des Anions . . .	0,68	0,88	0,59	0,54
W _k -Überführungszahl des Kations . . .	0,38	0,10	0,37	0,59
W _a -Überf.-Zahl aus HITTOFFs Messung .	1,01	0,76	0,59	0,57.

Die aus den EMKK. der Konzentrationsketten berechneten Überführungszahlen des Anions stimmen nur in verd. Lsgg. mit den von HITTOFF direkt bestimmten. Bei konz. Lsgg. sind die Unterschiede sehr groß. Ihre Deutung soll in der nächsten Mitteilung erfolgen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1506—21. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Emil Bose, *Beitrag zur Kenntnis des Gleichgewichts $2 Au_{met} + Au^{III} \rightleftharpoons 3 Au$* . Der Vf. hat früher nachgewiesen (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 978; C. 1907. II. 788), daß sich metallisches Silber durch Erhitzen in konz. Silbernitratlsg. umkristallisieren läßt, indem sich das Silber in der Hitze zu einem Argentoion auflöst, und dieses in der Kälte wieder zu metallischem Ag und Ag⁻-Ion zerfällt. Ein ähnlicher Vorgang war auch beim Erwärmen von Gold in Aurilsgg. zu erwarten und wurde auch experimentell verifiziert. Wiederum scheint das Gleichgewicht:



stark von der Temperatur abhängig zu sein. Übrigens hatte schon WOHLWILL (Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 379. 402. 421; C. **98**. I. 910. 1092; II. 833) gefunden, daß sich Gold in h. Aurilsgg. auflöst. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 85—86. 21/2. [30/1.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

J. W. Mallet, *Resultate der Einwirkung von Quecksilber auf Legierungen anderer Metalle*. Manche Legierungen verhalten sich gegen Reagenzien (z. B. SS.) abweichend von ihren Komponenten. Vf. untersuchte das Verhalten von Quecksilber bei Zimmertemperatur zu verschiedenen Legierungen. *Zinn-Platin-Legierung* (1 Pt auf 2 Sn, mit 45,26% Pt, enthält die Komponenten in Form einer Verb.; D. 10,72; mäßig hart, sehr spröde, läßt sich leicht zu Pulver zerstoßen) wurde als Pulver von Hg erst nach Zusatz von etwas Na ein wenig angegriffen. Das Hg löste nur wenig Pt und Sn; der mit verd. HNO₃ gereinigte Rückstand, dessen Einheitlichkeit nicht sicher war, enthielt 48,08% Pt (Pt₇Sn₇ würde 48,33% Pt erfordern.)

Silber-Platin-Legierung (4Pt auf 1 Ag) mit 31,09% Pt nahm allmählich das fünffache Gewicht Hg auf, zerbröckelte und bildete mit weiteren Hg-Mengen ein butterartiges, am Glase festhaftendes Amalgam. Beim Filtrieren durch Gmsleder blieb ein erhärtender Rückstand, welcher Neigung zum Zerbröckeln hatte u. Platinfolie amalgamierte (auch einfaches Silberamalgam amalgamiert nach einiger Zeit Pt; es wird dabei von Pt sowohl Hg als Ag gel.). Das filtrierte Amalgam ließ nach Abdestillieren des Hg einen Rückstand der Zus. 18,78% Pt u. 81,22% Ag.

Kupfer-Zinn-Legierung (2 Teile Cu auf 1 Teil Sn; ungefähr Cu₂Sn) löste sich (weit langsamer als die einzelnen Komponenten) in Hg zu einem buttrigen, nicht an Glas haftenden Amalgam. Beim Filtrieren nach 4—5 Tagen blieb eine bröcklige M., die u. Mk. noch Spuren ungel. Metalles zeigte. Der geringe filtrierbare Teil des Amalgams schien Cu im Verhältnis zu Sn etwas reichlicher zu enthalten, als die ursprüngliche Legierung. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **80**. 83—87. 13/2. 1908. [27/8. 1907.] Virginia. Univ.)

GROSCHUFF.

Alfred G. C. Gwyer, *Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium* (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 303; **45**. 24; **47**. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79). Kupfer u. Alu-

minium wurden anfangs unter CO_2 in kleinen hessischen Tiegeln mittels Gebläse zusammengeschmolzen und dann mit Holzkohlepulver bedeckt. Da hierbei der Abbrand zu groß war, bezw. Al_2O_3 -Häutechen die B. einer homogenen Schmelze verhinderten, wurden die Legierungen von 0—70% Cu (ca. 5 cm Schmelze) durch Zusatz von Cu, bezw. Al zu einer 65%igen Legierung in Jenenser Glasröhren unter H_2 , die Cu-reicheren Legierungen (ca. 3,5 cm) in elektrisch geheizten Porzellanröhren unter N_2 aus Cu und der 65%ig. Legierung hergestellt (bei 77,5—55% Cu wurden auch Verss. mit 12,5 cm Schmelze in glasierten Porzellanröhren angestellt). Cu u. Al (ft. in allen Verhältnissen mischbar) bilden drei Verb. Cu (F. 1084°) gibt mit Al von 91,5—100% Cu, Al (F. 657°) mit Cu von 0 bis ca. 4% Cu Mischkristalle. Cu_2Al (87,6% Cu; F. 1050°) bildet mit Cu, bezw. CuAl , Mischkristalle von 71—88,5% Cu; Eutektikum der Mischkristalle (91,5 u. 88,5% Cu) ca. 1040° und 88,5% Cu (zuerst krystallisieren die Cu-reicheren Mischkristalle, dann der mit 88,5% Cu allein). Bei 625° reagiert der gesättigte Mischkristall (71% Cu) mit der Schmelze (56% Cu) unter B. der Verb. CuAl (70,12% Cu), welche bei 590° mit der Schmelze (45% Cu) die Verb. CuAl_2 (53,99% Cu) bildet; Eutektikum (CuAl_2 + Mischkristall mit 4% Cu) 544° u. 32,5% Cu. — Vf. diskutiert dann die von anderen Autoren (z. B. GUILLET, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 464; C. 1905. II. 1080) erhaltenen Resultate, welche sowohl unter sich als auch mit den Erfahrungen des Vf. zum Teil in Widerspruch stehen. Auch gegenüber CARPENTER u. EDWARDS (Eight Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Intitute of Mechanical Engineers 1907) hält Vf. seine Angaben aufrecht; zwischen 780 u. 880° bei 84—81% Cu, zwischen 880 u. 600° bei 81—73% Cu, zwischen 580 u. 600° bei 73—54% Cu konnte Vf. keine thermischen Effekte auffinden; die von CARPENTER u. EDWARDS auf Grund einer Rückstandsanalyse angegebene Verb. Cu_2Al (91,4% Cu) existiert nicht, sondern entspricht dem gesättigten Mischkristall mit 91,5% Cu. Die Legierungen von 87—73% Cu lassen sich durch Erhitzen auf 600° homogenisieren.

Eisen und Aluminium wurden unter N_2 in elektrisch geheizten Porzellanröhren (zum Teil auch in Magnesia- röhren) zusammengeschmolzen. γ -Eisen bildet mit Al Mischkristalle von 100—66% Fe. Die Magnetisierbarkeit derselben nimmt mit der Zunahme an Al stark ab (bei 80% Umwandlungspunkt 816°, bei 70% Fe nicht mehr magnetisierbar). Thermische Effekte für die Umwandlung von β - in α -Eisen wurden schon bei 1% Al nicht mehr gefunden. Fe u. Al bilden eine Verb. FeAl_3 (40,75% Fe); F. 1444°; Eutektikum (FeAl_3 + Al) in der Nähe des F. von Al. Zwischen 40,75% u. 66% Fe sind die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt und zum Teil vom Standpunkt der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht unverständlich. Zwischen 40,8 u. 47,5% Fe befindet sich eine zweite Reihe Mischkristalle, deren eines Ende vielleicht die Verb. FeAl_2 ist; die Kurve des Krystallisationsbeginnes dieser Reihe schneidet sich bei C (50% Fe u. 1152°) mit der für die γ -Eisen-Mischkristalle, welche etwa bei 1300° u. 70% Fe einen Wendepunkt (wird hier schwach konvex zur Konzentrationsachse) zeigt. Ferner sind eutektische Haltepunkte vorhanden, die bei 65, 62,5 u. 60% Fe bei 1087°, von 57,5—50% Fe mit zunehmendem Al-Gehalt zu höheren Temperaturen (anscheinend auf den Punkt C zu) steigen. Die mikroskopische Unters. zeigt bei 55—52,5% Fe, primär gebildet, eine andere Krystallart als bei 65—57,5% Fe, während das Eutektikum von 52,5 bis 65%, die gleiche lamellare Struktur besitzt. Längeres Erhitzen auf 1115°, bezw. Abschrecken änderte die Struktur nicht.

Nickel u. Aluminium wurden in Porzellan-, bei 40—90% Ni in Magnesia- röhren zusammengeschmolzen. Bei 1300° wirkten die Metalle oft explosionsartig aufeinander. Oberhalb 1600° griffen die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelementes stark an. Ni u. Al bilden drei Verb. NiAl (68,4% Ni; F. 1640°) und

Ni geben miteinander Mischkrystalle mit einer Lücke von 81—87,5% Ni (Eutektikum 1371° u. 87,5% Ni); die Mischungslücke scheint sich bei tieferer Temperatur etwas zu ändern; eine Legierung von 85% Ni wurde durch längeres Erhitzen auf 1050° homogen, durch Erhitzen auf 1350° aber wieder inhomogen; die Mischkrystalle von 81—79% Ni spalten beim Abkühlen Ni ab. Die magnetische Permeabilität nimmt von 100—85% Ni stark ab; gleichzeitig sinkt die Temperatur der magnetischen Umwandlung (bei 87,5% auf 50°). Bei 1130° bildet sich durch Einw. der Schmelze (42% Ni) auf NiAl die Verb. NiAl₂ (52% Ni), welche mit der Schmelze (27% Ni) reagiert unter B. der Verb. NiAl₃ (41,9% Ni); Eutektikum (NiAl₂ + Al) 630° u. 6% Al. Zwischen 41,9 u. 0% Ni machte sich ein geringerer Wärmeeffekt bei 550° bemerkbar, der von 0—7% zunimmt, dann fast konstant bleibt u. schließlich verschwindet. Aus dieser Abhängigkeit von der Konzentration wäre die B. einer neuen Verbindung zu vermuten, doch konnte diese mkr. nicht nachgewiesen werden.

Kobalt u. Aluminium wurden in Porzellan-, von 45—92% Co (wegen der großen Wärmeentw., die bei 1400° eintrat) in Magnesiumröhren zusammengeschmolzen. Sie bilden drei Verbb. CoAl (68,5% Co; F. 1628°) und Co bilden Mischkrystalle miteinander (Mischungslücke nach mkr. Unters. von 80—90,5% Co; Eutektikum, bezw. Minimum bei 90,5% Co u. 1375°). Mit zunehmendem Al-Gehalt nimmt die Magnetisierbarkeit sehr rasch ab (die Legierungen von 82,5—68,5% Co sind nur schwach magnetisierbar); magnetische Umwandlungstemperaturen 1130° bei 100% 830° bei 90%, 790° bei 85% Co. Bei 1165° bildet sich durch Einw. der Schmelze (38% Co) auf CoAl die Verb. Co₂Al₃ (46,54% Co); bei 60—50% Co u. 1110° zeigte sich eine schwache Wärmetönung, welche von einer polymorphen Umwandlung der Verb. Co₂Al₃ herzurühren scheint, merkwürdigerweise aber in Konglomeraten ohne AlCo ausbleibt. Bei 940° reagiert die Schmelze (20% Co) mit Co₂Al₃ unter B. der Verb. Co₃Al₁₃ (33,4% Co); Eutektikum (Co₃Al₁₃ + Al) 644° und fast 0% Co. Bei 550° tritt von 0—46,5% Co, ähnlich wie bei den Ni-Legierungen, eine geringe Wärmetönung ohne mkr. erkennbare Strukturänderung auf. Da diese von 2 bis etwa 20% Co abzunehmen, darauf bis 33% zuzunehmen, dann wieder abzunehmen scheint, liegen vielleicht zwei durch verschiedene Ursachen (B. einer Co-ärmeren Verb., bezw. polymorphe Umwandlung von Co₃Al₁₃) bedingte Wärmeeffekte vor, die zufälligerweise bei derselben Temperatur auftreten; Al selbst zeigt bei 550° keine merkliche Wärmetönung.

Blei u. Aluminium, bezw. Cadmium u. Aluminium wurden in Jenenser Glasröhren (5 ccm Schmelze) unter H₂ geschmolzen, ohne daß im festen oder fl. Zustande Mischbarkeit beobachtet werden konnte.

Das Verhalten von Al zu Fe, Co, Ni, bezw. zu Cu, Ag, Au, sowie zu Pb und Sn, bezw. zu Zn u. Cd bestätigt die Regel von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475), wonach die Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element entweder sämtlich Verbb. eingehen oder sämtlich keine bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 113—153. 15/2. 1908. [5/12. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie der Univ.)

GROSCHUFF.

L. Doński, *Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer.* Zu den Verss. wurde Calcium der Elektrochemischen Werke in Bitterfeld (mit 0,55% Al u. Fe u. 0,28% SiO₂; F. extrapoliert 796°) verwendet. Das in Ä. gereinigte, silberweiße Ca wurde unter Paraffinöl abgewogen. Geschmolzenes Ca greift (Jenenser) Glas stark an unter B. einer schwarzen, fest am Glase haftenden Schicht. Zur Verlangsamung der Abkühlung bei der Aufnahme der Abkühlungskurven wurde das Schmelzrohr in ein Sandbad gestellt.

Calcium-Zink. Ca wurde in kleinen Stücken bei 650° in das geschmolzene Zn eingetragen (ca. 6 ccm, von 40% Ca ab 10 ccm Schmelze). Bis ca. 30% Ca wird das Glasrohr nur wenig angegriffen. Ca u. Zn bilden fünf Verb. CaZn_{10} (5,78% Ca, scheidet sich aus ihrer Schmelze erst nach einer Unterkühlung bis zu 16° aus), F. 717°; Eutektikum ($\text{Zn} + \text{CaZn}_{10}$) beim F. des Zn. — CaZn_4 (13,29% Ca): F. ca. 677°; es konnte nicht entschieden werden, ob die Verb. unzers. schm. oder eine sehr geringe Menge CaZn_{10} beim Schmelzen ausscheidet. — Ca_2Zn_3 (29,02% Ca): F. 688°; Eutektikum ($\text{Ca}_2\text{Zn}_3 + \text{CaZn}_4$) 633° u. 16,3%. — Bei 431° reagiert Ca_2Zn_3 mit der Schmelze (ca. 53% Ca) unter B. einer neuen Verb., deren Zus. wahrscheinlich CaZn ist u. die an der Luft bräunlich anläuft; Eutektikum derselben mit Ca 415° u. ca. 56,6% Ca. — Ca_4Zn (71,03% Ca) bildet sich bei 385° aus CaZn (?) und Ca (bezw. Ca-reichem Mischkristall); wird beim Ätzen mit sehr verd. HNO_3 grau. — Die Legierungen von 0–6% Ca haben die Farbe des Zn, sind ein wenig härter als Zn und ziemlich beständig gegen Luft u. W.; die von 6 bis 19% Ca werden an der Luft ziemlich schnell dunkel; die von 20–29% Ca zers. schon merklich W.; diese u. die Ca-reicheren Legierungen werden (auch über konz. H_2SO_4) nach einiger Zeit schwarz und zerfallen in ein schwarzes Pulver. — Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von reinem Zn bis etwa 30% Ca allmählich zu u. dann bis zum reinen Ca ab.

Calcium-Cadmium. Auch diese Legierungen wurden, wie die vorigen, ohne Schutzdecke zusammengeschmolzen, nachdem sich ergeben hatte, daß eine als Schutz gewählte eutektische Mischung von CaF_2 u. CaCl_2 sich durch Aufnahme von Ca schwarz färbte. Ca u. Cd sind ff. nicht in allen Verhältnissen mischbar. In der Mischungslücke bildet sich bei 685° aus den beiden Schichten (12, bzw. 64% Ca; die Cd-reichere Schicht ist die schwerere) die Verb. β - CaCd (26,3% Ca), welche bei 635° (wenigstens in Berührung mit der Ca-reicheren Schmelze) in α - CaCd übergeht. Zwischen 32 u. 65% Ca treten bei 510° weitere Haltepunkte von geringer Zeitdauer auf; α CaCd bildet hier mit der Schmelze (ca. 70% Cd) anscheinend eine neue Verb., vielleicht Ca_3Cd , deren B. aber (etwa infolge Umbüllens von α - CaCd durch diese) nur partiell zu erfolgen scheint. Eutektikum von α - CaCd (bezw. Ca_3Cd ?) u. Ca-reichem Mischkristall (87% Ca) bei 415° u. 71% Ca. — CaCd_3 (10,6% Ca): F. 615° (ob diese Verb., welche sich erst nach einer Unterkühlung von 8° ausscheidet, unzers. schm. oder dabei eine geringe Menge CaCd abscheidet, konnte nicht entschieden werden). Eutektikum ($\text{CaCd}_3 + \text{Cd}$) 316° u. ca. 1% Ca. — Bis zu 10% Ca sind die Legierungen an der Luft, sowie gegen k. u. h. W. beständig; Härte etwas größer als die des Cd. Von 10–26% Ca wächst die Unbeständigkeit (die Schliffflächen laufen blau an); aus k. W. wird bereits H_2 (unter starkem Acetylengeruch) entwickelt. Von 30% Ca ab zerfallen sie an der Luft, langsamer im Exsiccator, zu schwarzen Pulvern. Die Sprödigkeit nimmt von 10 bis zu 40% Ca schnell zu, nimmt dann wieder ab.

Darstellung calciumreicherer Legierungen. In der Art, wie bei Zn und Cd, konnten von den übrigen Metallen nur Ca-arme Legierungen hergestellt werden, da die Schmelze sich beim Überschreiten eines bestimmten Ca-Gehaltes mit einer auch oberhalb 800° nicht schm., harten Schicht bedeckte, die weiteres Zuführen von Ca unmöglich machte. Die Legierungen wurden deshalb im Vakuum (10–12 mm) zusammengeschmolzen. Da das Schmelzgefäß (Jenenser Glas) bei 800° nicht mehr vakuumdicht war, wurde es in ein Porzellanrohr (durch Asbestpapier geschützt) hineingeschoben u. dieses evakuiert u. erhitzt. Die B. der harten Schicht an der Oberfläche der Schmelze konnte auch so nicht ganz vermieden werden. Wegen des Vakuums mußte als Schutzrohr für das Thermoelement ebenfalls Porzellan genommen werden, obwohl dieses von den Ca-reichen Schmelzen zum Teil rasch zersetzt wird; doch gelang es, von CaAl -Legierungen Abkühlungskurven bis

90% Ca, von CaTi-Legierungen bis 15% Ca aufzunehmen. Bei den übrigen Legierungen mißlang dieses Verf. ebenfalls, denn entweder wurde das Schutzrohr infolge der hohen Reaktionswärme zerstört, oder es hatte sich eine harte Oxydrinde gebildet, welche man mit dem Schutzrohr nicht durchbrechen konnte.

Calcium u. Aluminium sind fi. nicht in allen Verhältnissen mischbar. In der Mischungslücke bildet sich bei etwa 692° aus den beiden Schichten (16, bzw. 43% Ca) die Verb. CaAl_3 (33,0% Ca). Eutektikum ($\text{CaAl}_3 + \text{Al}$) ca. 610° und 8,1% Ca. Eutektikum ($\text{CaAl}_3 + \text{Ca}$) 550° u. ca. 75% Ca. Die Legierungen von 0—8% Ca haben die Farbe des Al u. sind etwas härter als Al; gegen Luft und k. W. beständig, h. W. zers. Die Legierungen mit mittlerem Ca-Gehalt sind porös (stark porös von 20—50% Ca) u. spröde, haben grobkristallinen silberweißen Bruch, laufen an der Luft braun an und zersetzen schon k. W. Die Ca-reichen Legierungen sind unbeständig an der Luft u. weniger spröde. — Die Angaben von SCHLEGEL (Diss. Leipzig 1907) stimmen in den Hauptpunkten annähernd mit den des Vf. überein.

Calcium-Thallium. In dem untersuchten Bereich (0—15% Ca) scheidet sich bei 558° u. 14,9% (= 47,1 At.-%) primär die Verb. TlCa aus, welche bei ca. 524° mit der Schmelze (ca. 6% Ca) die Verb. CaTl_3 (6,14% Ca) bildet. Tl gibt mit Ca Mischkristalle; der gesättigte, nur wenig Ca (jedenfalls weniger als 2,0% Ca) enthaltende Mischkristall wandelt sich (beim Erhitzen) bei einer um 6° höher als der F. des Cd liegenden Temperatur in eine Ca-ärmere Schmelze und CaTl_3 um. Die Umwandlungstemperatur des reinen Tl (238°) wird durch Ca (2—4%) um ca. 24° erhöht. — Die untersuchten TlCa -Legierungen sind härter als Tl (lassen sich nicht mit dem Messer schneiden) u. brüchig. Die polierte Oberfläche bedeckt sich (bereits bei 2% Ca) viel rascher als Tl mit einer bläulichen, nach einiger Zeit braunen Schicht. Die Legierungen von 0—6% Ca entwickeln nur aus h. W. H_2 .

Calcium löst sich in geschmolzenem Blei unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temperatur bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen (infolge der Unterschiede der D.D.) und oxydiert sich derart, daß es sich später auch oberhalb 700° nicht mehr löst. In Stückchen von 0,2 g eingetragen, löst sich das Ca bei etwa 700° schnell auf; die Temperatur steigt dann jedesmal bis um 250°. Bei Schmelzen mit mehr als 6,0% Ca traten Saigerungserscheinungen auf, die durch stetes Umrühren sich beseitigen ließen. In dem untersuchten Gebiet (0—12% Ca) scheidet sich die Verb. CaPb_3 (6,07% Ca) aus, die von 6,07 bis ca. 6,7% (25 bis ca. 27,5 At.-%) Ca Mischkristalle bildet; der gesättigte Mischkristall kristallisiert bei 625° u. etwa 35 At.-% Ca mit einer anderen (unbekannten) Krystallart eutektisch. Eutektikum ($\text{CaPb}_3 + \text{Pb}$) in der Nähe des F. von Pb. — Bis 4% Ca sind die Legierungen härter als Pb u. nicht brüchig, bei höherem Ca-Gehalt brüchig. K. u. h. W. werden erst von Legierungen mit mehr als 6% Ca zers. Ca-ärmere Legierungen bleiben im Exsiccator unverändert, Ca-reichere (mehr als 10%) zerfallen nach einiger Zeit in schwarze Pulver.

Calcium löst sich in Zinn bei etwa 650° (unter Temperatursteigerung auf etwa 900°). In dem untersuchten Gebiet (0—18% Ca) scheidet sich die Verb. CaSn_2 (10,10% Ca) aus, die von 10,1 bis ca. 11,4% Ca Mischkristalle bildet; Eutektikum des gesättigten Mischkristalls mit einer anderen (unbekannten) Krystallart bei 603° u. ca. 14,9% (34,1 At.-%) Ca. Eutektikum ($\text{CaSn}_2 + \text{Sn}$) in der Nähe des F. von Sn. — Die Legierungen werden an der Luft nach kurzer Zeit grau. K. W. wird bereits bei 2% Ca zers. Legierungen bis 4% Ca sind härter als Sn und ziemlich zäh. Mit steigendem Ca-Gehalt werden die Legierungen brüchig.

Calcium löst sich in auf ca. 700° erhitztem, geschmolzenem Wismut unter Feuererscheinung auf, begleitet von kleinen Verpuffungen. Bei den Legierungen mit 20,30 u. 37 At.-% Ca konnten die primären Knicke nicht aufgefunden werden,

dagegen Haltepunkte bei 498°. Es existiert jedenfalls eine nadelförmige Verb., deren Zus. aber nicht ermittelt werden konnte, die mit Bi eutektisch in der Nähe des F. von Bi (ca. 5° tiefer) kristallisiert. Die Verb. zerfällt (auch im Exsiccator) in schwarzes Pulver u. zers. W.

Calcium vereinigt sich bei 700° mit Antimon unter Explosion und Feuererscheinung. Bei 10% Ca beginnt die Legierung an der Berührungsfläche mit der Luft zu glühen unter B. einer harten Oxydschicht. In dem untersuchten Gebiet (0—9,1% Ca) existiert ein Eutektikum von Sb u. einer unbekanntenen Verb. bei 585° u. etwa 8% Ca. Das Sb scheidet sich bei 0—8% Ca erst nach einer Unterkühlung von 2—20° aus. H. W. wird erst von Legierungen mit 9% langsam zers. Ca-arme Legierungen haben die Farbe von Sb, sind weniger brüchig als Sb; die mit 9% Ca ist ebenso brüchig wie Sb, außerdem sehr porös.

Beim Eintragen von Calcium in geschmolzenes Kupfer entwickelten sich Ca-Dämpfe, die unter Verpuffung verbrannten. Durch 1% Ca wird der F. des Cu um 8°, durch 5% um 74° erniedrigt; bei 920° findet sich ein eutektischer Haltepunkt. K. W. wird schon bei 1% Ca merklich zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 185—219. 15/2. 1908. [11/12. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Urasow, Über die Legierungen des Kupfers mit Magnesium. BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 794; 136. 1327; C. 1902. II. 1497; 1903. II. 100. 485) hatte auf Grund thermometrischer und mkr. Unters. der Cu-Mg-Legierungen auf die Existenz der 3 Atomverb. Mg_3Cu , $MgCu$ und $MgCu_2$ geschlossen. Da er aber für denjenigen Teil der Erstarrungskurve, welcher das Existenzgebiet der Verb. $MgCu$ u. $MgCu_2$ umfaßt, nur wenige Messungen angibt, so hatte Vf. seine ganze Unters. wiederholt. Die Best. der Erstarrungstemperaturen führte er in Graphittiegeln unter einer schützenden Schicht von geschmolzenem $KClNaCl$, bezw. $BaCl_2$, aus. Die Abkühlungskurven wurden mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen. Auf diese Weise bestimmt Vf. 76 Erstarrungspunkte, von denen folgende Tabelle eine Auswahl wiedergibt:

Atom-% Cu:	0	1,67	6,4	14,48	16,0	17,0	29,4	33,3	33,86
Erstarr.-Temp.:	650°	634°	580°	500°	B	494°	566°	570°	569°
Eutekt.-Temp.:	A	478°	480°	480°	480°	480°	480°	C	552°
Atom-% Cu:	37,8	40,45	41,5	42,58	45,1	50,37	60,0	65,4	66,6
Erstarr.-Temp.:	564°	557°	D	600°	661°	721°	787°	798°	799°
Eutekt.-Temp.:	554°	555°	555°	555°	554°	554°	554°	554°	E
Atom-% Cu:	66,93	70,0	73,0	77,5	78,0	79,8	85,7	90,0	100
Erstarr.-Temp.:	797°	786°	765°	728°	F	748°	861°	948°	1084°
Eutekt.-Temp.:	723°	725°	725°	725°	725°	725°	725°	725°	G

Das aus diesen Daten konstruierte Erstarrungsdiagramm weist 3 Eutektika, B, D u. F und nur zwei Distektika E und G auf, welche letztere den FF. der Atomverb. Mg_3Cu und $MgCu_2$ entsprechen. Dazu zeigt der Verlauf der eutektischen Linien, daß beide Metalle weder miteinander, noch mit den genannten Atomverb. feste Lsgg. bilden. Zu demselben Ergebnis führte auch die Unters. der Mikrostruktur dieser Legierungen. Hieraus schließt Vf., daß die von BOUDOUARD angegebene Atomverb. $MgCu$ nicht existiert. Auch hatte BOUDOUARD den F. der Verb. $MgCu_2$ zu hoch (915 gegen 799°) angegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1566—81. 24/2. Petersburg. Polytechnikum.)

v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

B. Menshutkin, *Über die gegenseitige Verdrängung der Komponenten der Molekularverbindungen und über die Stabilität dieser letzteren.* (Forts. von C. 1903. II. 1237; 1906. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; 1908. I. 6.) Die vom Vf. in den früheren Mitteilungen beschriebenen Komplexen Molekularverbb. des MgJ, u. MgBr, wurden alle auf dieselbe Art u. Weise, nämlich durch Einw. verschiedener organischer Verbb. auf die Diätherate dieser Salze erhalten. Die angewandten organischen Verbb. verdrängen also den Ä. aus dessen Verb. mit dem Halogensalz. Andererseits aber wurden alle diese organischen Verbb. aus den gebildeten Molekularkomplexen durch Wasser verdrängt. Hierauf gründete sich die maÑanalytische Best. des Halogens in den betreffenden Komplexen durch Titration ihrer wss. Lsgg. mittels AgNO₃.

Obige Tatsachen veranlaÑten den Vf. besondere Verss. darüber anzustellen, in wiefern die verschiedenen organischen Verbb. cinander aus den genannten Molekularkomplexen verdrängen können. Zu dem Zwecke hatte er diese Molekularkomplexe in geringen Quantitäten der fraglichen organischen Verbb. aufgelöst, die erhaltenen Lsgg. im Exsiccator stehen gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle analysiert. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate derart zusammengestellt worden,

Stabilitätsgrad:	DE.	Assoziationsgrad nach:		
		RAMSAY	TRAUBE	LONGINESCU
1. Harnstoff	—	—	—	—
2. Wasser	81,7—76,0	3,68—3,81	1,79	—
3. { Anilin	7,15	1,05	1,07	1,4
{ Acetamid	59,2	—	—	—
{ Urethan	13,6	—	—	—
{ Ameisensäure	58,5—62,0	3,61	2,44	1,8
4. Methylalkohol	31,8—35,4	3,43	2,53	3,1
5. Äthylalkohol	27,7—27,4	2,74	1,80	2,1
6. { Acetonitril	35,8—36,4	—	—	3,1
{ Essigsäureanhydrid	17,9	0,99	1,04	—
7. Essigsäure	6,5	2,74	1,80	2,1
8. Propionsäure	5,5—3,1	1,77	1,45	1,6
9. { Äthylacetat	5,8—6,1	0,99	1,04	—
{ Aceton	20,7—21,9	1,26	1,18	1,6
10. { Orthoameisensäureester	—	—	—	—
{ Benzaldehyd	14,4—16,9	0,97	1,03	1,3
11. Methylacetat	7,08	—	1,04	—
12. { Acetal	—	—	—	—
{ Acetylchlorid	15,5—25,3	1,06	1,08	—
13. Methylal	2,7	—	—	—
14. Äthyläther	4,4	0,99	1,04	—
15. Anisol	3,55	0,55—0,92	—	—
16. Anethol	—	—	—	—

daß in der durch laufende Ziffern bezeichneten Reihenfolge jede voranstehende Verb. alle nachstehenden aus dem entsprechenden Molekularkomplexen mit MgJ, und MgBr, verdrängt. Die unter derselben Ziffer angeführten Verbb. zeigen ungefähr denselben Stabilitätsgrad, werden also voneinander nicht verdrängt. In der 2. bis 4. Kolonne der Tabelle sind die DEE. und Assoziationsgrade der betreffenden Verbb. angeführt worden. Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß der Stabilitätsgrad der Molekularkomplexe sowohl mit der DE. wie auch mit dem Assoziations-

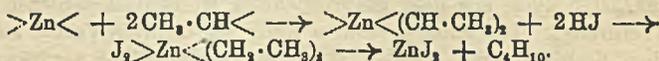
grad der betreffenden organischen Komponenten zunimmt. Ein strenger Parallelismus zwischen diesen Größen besteht leider nicht.

Betrachtet man die verschiedenen Gruppen der betreffenden organischen Verbb., nämlich die Sauerstoffverbb. für sich, u. ebenso die Stickstoffverbb. für sich, so ergibt sich folgendes: Unter den Sauerstoffverbb. nimmt die Stabilität ihrer Molekular-komplexe in der Reihenfolge vom W. zur Ameisensäure, Methylalkohol, A., Essig-säure, Propionsäure, u. weiter zu den Estern, Aldehyden, Ketonen u. den Äthern stetig ab. Demnach scheint die Komplexbildung durch die Fähigkeit der Sauerstoffatome, höhere Valenz anzunehmen, bedingt zu sein. Am ausgesprochensten tritt diese Fähigkeit der Sauerstoffatome im W. auf. Durch Ersatz des einen Wasserstoffatoms des W. durch Alkylradikale wird sie um so mehr geschwächt, je größer das Mol.-Gew. des substituierenden Radikals ist. Noch mehr wird sie geschwächt durch Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Alkaliradikale.

Dieselben Verhältnisse wiederholen sich auch bei den Stickstoffverbb., deren Fähigkeit für Komplexbildung mit anorganischen Salzen durch den Übergang der trivalenten Stickstoffatome in pentavalente bedingt ist. Bekanntlich ist diese Fähigkeit am ausgesprochensten beim Ammoniak entwickelt. Sehr starke Tendenz zur Komplexbildung zeigen auch alle Substitutionsprodd. des Ammoniaks, insbesondere die verschiedenen Amine u. ebenfalls die Amide. Bedeutend schwächer ist diese Tendenz bei den Nitrilen entwickelt, u. die organischen Nitroverbb. zeigen überhaupt keine Neigung zur Komplexbildung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1548—65. 24/2. Petersburg. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

Zelda Kahan, *Die Einwirkung von Hitze auf Alkyljodide*. Beim Erhitzen erleiden die Alkyljodide einen Zerfall, wobei wahrscheinlich Alkylen oder Alkylden und Jodwasserstoff gebildet werden; nebenher ist aber auch eine Dissoziation in Alkyl und Jod als möglich anzunehmen. Die bei diesen Rkk. gebildeten Prodd. entstehen dann durch sekundäre Rkk. aus den Dissoziationsprodd.; gleichzeitig wird der Einfluß von Zink, Natrium, Chlorsilber und Bariumsuperoxyd auf den Gang der Rk. untersucht. Im V. MEYERschen App. beginnt die Dissoziation des Äthyl-jodids bei 192° und schreitet regelmäßig bis 280° fort, wo, wahrscheinlich durch Nebenrkk. Abweichungen auftreten; bei dieser Temperatur erscheinen auch größere Mengen Jod, das bereits bei 210° spurenweis zu beobachten ist. Erhitzt man das Äthyljodid im geschlossenen Gefäß für sich auf 250—270° und entfernt periodisch das gebildete Gas, so findet man durch fraktionierte Dest. desselben hauptsächlich Äthan und Äthylen neben sehr wenig Wasserstoff; die Menge des Äthylens nimmt bei fortgesetztem Erhitzen immer mehr ab, bis schließlich nur Äthan u. Wasserstoff gefunden werden. Durch längeres Erhitzen auf 250°, und noch schneller bei 270°, werden beträchtliche Mengen Kohle abgeschieden. Der direkte Nachw. für den gebildeten Jodwasserstoff konnte nicht geführt werden; doch ließ sich beim Erhitzen von C₂H₅J in Ggw. von AgCl im Gasgemisch HCl nachweisen. — Zink u. C₂H₅J liefern, auch wenn Zn von vornherein im Überschuß ist, ein Gemisch von Äthan, Äthylen u. Butan; größere Mengen Zn erhöhen die Ausbeute an C₄H₁₀. Die B. des letzteren wird am besten durch eine Dissoziation C₂H₅ + J erklärt, wenn man nicht annehmen will, daß das Zn, mit zwei Nebenvalenzen begabt, nach folgendem Schema mit den Prodd. der Dissoziation: C₂H₅J = CH₃·C< + HJ reagiert:

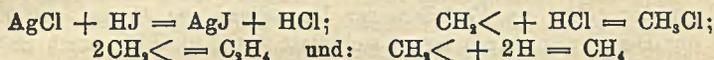


Wasserstoff tritt bei der Rk. wieder nur in geringer Menge auf. — 1 g Natrium- und 3 g C₂H₅J liefern in 3—4 Stdn. bei 130—150° ein Gasgemisch, das aus 40% C₂H₄, 45% C₂H₆, 15% C₄H₁₀, 0,5—1% H und 0,5—1% CH₄ besteht.

Methyljodid zers. sich viel schwerer in C_2H_4 und CH_4 . In Ggw. von $AgCl$ entsteht in 5 Stdn. bei 275° ein Gasgemisch, das zu $\frac{4}{5}$ in W. l. ist; der Rest besteht aus CH_4 mit 2% C_2H_4 ; im W. läßt sich HCl nachweisen. Sammelt man das Gas über Quecksilber, so lassen sich 14% durch Kalilauge absorbieren; durch Fraktionierung des Restes wird dieser in ca. 25% CH_4 , 74% CH_3Cl (und wenig CH_3J , 2% C_2H_4 und 0,5% H) zerlegt. Die Gleichung:



dürfte wohl kaum der Ausdruck für den Verlauf der B. von CH_3Cl sein, schon weil dann das Auftreten von CH_4 nicht zu erklären wäre; wahrscheinlich beginnt der Prozeß auch hier mit $CH_3J \rightarrow CH_3< + HJ$, worauf dann:



folgen. Aus diesem Verlauf ist für $CH_3<$ zu entnehmen, daß es sich leichter als C_2H_4 mit HCl vereinigt, und daß diese Addition leichter als die Polymerisation zu C_2H_4 eintritt. — In Ggw. von Bariumsuperoxyd bildet CH_3J bei 250° ein Gas, das aus 50% CH_4 , 18% CO_2 , 14% CO , 6,5% H, 5% C_2H_4 (?) u. ca. 6% C_2H_6 (?). Da CH_4 erst bei 300° mit O reagiert, werden wohl CO und CO_2 durch Einw. von O, der aus BaO_2 durch HJ frei wird, auf $CH_3<$ entstehen. Beim Erhitzen mit Zn verhält sich CH_3J wie C_2H_5J .

Propyljodid und *Isopropyljodid* geben beim Erhitzen für sich nur Propan; in Ggw. von Zn oder Na entstehen außerdem viel Propylen und etwas Wasserstoff. (Proceedings Chem. Soc. 23. 307. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 132 bis 145. Januar. London. Univ. College.)

FRANZ.

Al. Faworski, *Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide von der Zusammensetzung $C_nH_{n+1}Br$ und $C_nH_{2n}Br_2$* . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 469—520. — C. 1907. II. 1057.)

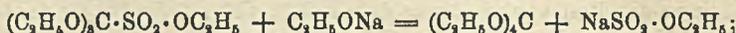
BLOCH.

W. Spring, *Über die Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins*. Glycerin, Glykol, Alkohol und Wasser sind blau. A. und W. scheinen gleichblau; der blaue Farbton von Glykol und Glycerin ist etwas tiefer. Glykol ist um die Hälfte weniger durchscheinend als A., was damit übereinstimmt, daß das Glykolmolekül zweimal soviel OH-Gruppen enthält als das Alkoholmolekül. Wie ein Vergleich der Farben verschiedener einwertiger Alkohole zeigen kann, verursacht ja der KW-stoffrest eine gelbe Färbung, der dann die OH-Gruppe durch Mischung mit Blau entgegenwirkt: Methylalkohol z. B. ist blau, Amylalkohol mit seinem überwiegenden KW-stoffrest grün gefärbt. Das Glycerin ist trotz seiner 3 OH-Gruppen fast ebenso durchscheinend als das Glykol, was mit einer Unreinheit des angewandten Glycerins zusammenhängen kann, oder damit, daß der höhere C-Gehalt einen unmittellbaren Vergleich nicht mehr erlaubt. Experimentell bemerkenswert ist, daß Glykol und Glycerin, die infolge Verunreinigung mit mikroskopisch kleinen Kohleteilchen bräunlich gefärbt waren, durch Dest. nicht heller wurden und auch nicht durch mehrfache Filtration durch Tierkohle, wohl aber wenn man sie mit etwas W. versetzte und dann erst filtrierte. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 10—17; Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 1031—40. Jan. 1908. [Nov. 1907.]; Arch. sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 5—14. 15/1. 1908. Lüttich. Inst. de Chimie Générale.)

LEIMBACH.

A. Crum Brown und **Thomas F. Cowie**, *Vorläufige Mitteilung über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Trichlormethylsulfochlorid*. Beim Zusammengeben der alkoh. Lsgg. von Natriumäthylat und Trichlormethylsulfochlorid entstehen

Äther, NaCl, Na₂CO₃ u. Na₂SO₃; nebenbei entstehen geringe Mengen Äthylkohlen- säureester, Orthokohlensäureester und äthylschwefligsaures Natrium. Demnach scheint zuerst der Ester (C₂H₅O)₂C·SO₂·OC₂H₅ gebildet zu werden, der durch Natriumäthylat zerlegt wird:



durch überschüssiges Natriumäthylat werden dann der Kohlensäureester und das äthylschwefligsaure Natrium zum großen Teil in Äther und die entsprechenden Na-Salze übergeführt. (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh 27. 369—70. 8/11. [8/7.*] 1907. Sep.)

FRANZ.

A. Reychler, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Estern*. Als Katalysatoren bei der Darst. von Estern lassen sich statt ZnCl₂ u. H₂SO₄ auch *Sulfosäuren* benutzen. Mit Hilfe von *Camphersulfosäure als Katalysator* gelang die Darst. folgender Ester aus den entsprechenden Alkoholen und Säureanhydriden: *Geranylacetat* Kp₂₃. 130—132°, *Triacetin* D¹⁷₄. 1,1607, *Phenylacetat*. Kp. 195—197°, *Hydrochinondiacetat* F. 118—121°, *Triacetyl-gallussäure*. F. 169—170°, *Aspirin* B. bei 150°, F. 136—137°, *Gaultherylacetat*, C₆H₄(OCOCH₃)CO₂CH₃, B. bei Siedetemperatur, F. 49,5°, l. in Lg. *Geranylbutyrat*. B. bei 50°, Kp₁₈. 151—153°, D¹⁷₄. 0,9008, *Tributyryn* B. bei anfangs 65°, später 150° aus Glycerin und Buttersäureanhydrid, Kp₁₈. 195—196°, D¹⁷₄. 1,0330, *Geranylbenzoat*. B. bei 40°, schwach gelbliches Öl, *Phenylbenzoat*. B. bei 180—190°, F. 68°, *Gaultherylbenzoat*, C₆H₄(OCOC₂H₅)CO₂CH₃, B. bei 180—200°. Rhombische Prismen, F. 84,5°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 428—34. Dez. [26/10.] 1907. Sep. v. Vf.)

LEMBACH.

J. Lewkowitsch, *Verwandlung von optisch-inaktivem Triolein in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure*. Zu den von C. NEUBERG und E. ROSENBERG (S. 515) veröffentlichten Verss. bemerkt Vf., der Grund für das Auftreten einer optisch-aktiven Substanz in den Unterss. dieser Forscher liege darin, daß eine optisch-aktive Substanz, die „Lipase“ (mit beträchtlicher Menge Ricinusöl), in das Experiment eingeführt wurde. (Chem.-Ztg. 32. 54—55. 15/1. London.) RONA.

A. Wahl, *Über den Dioximinobornsteinsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. II. 597.) Nachzutragen ist folgendes. *Hydrat des Dioxobornsteinsäureäthylesters*, C₈H₁₀O₅·H₂O, F. 133° (Hg-Bad). — *Oximinoisoxazolonecarbonsäureäthylester*, C₈H₈O₅N₂ = NOH: $\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot N} : C \cdot COOC_2H_5$, F. 166 bis 167° unter Zers. (Hg-Bad). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 22—27. 5/1. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Über die Dioximinobornsteinsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 36.) Nachzutragen ist folgendes. Bei den Verss. zur Darst. von Dioximinobornsteinsäure nach den Angaben von SÖDERBAUM erhielt Vf. aus Hydroxylaminchlorhydrat u. dem auch zur Darst. des Dioxobornsteinsäureesters benutzten dioxweinsäuren Na nur *Isonitrosocyanessigsäure*, bei der Verseifung des *Dioximinobornsteinsäureäthylesters* (s. vorsteh. Ref.) mittels wss. Kalilauge neben flüssigen Prodd. nur geringe Mengen von *Oximinoisoxazolonecarbonsäureäthylester*, NOH: $\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot N} : C \cdot COOC_2H_5$, F. 167—168° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 31—35. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

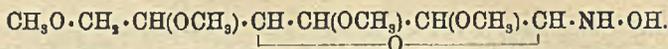
A. Wahl, *Isomerie des Dioximinobornsteinsäureäthylesters*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 35—39. 5/1. — C. 1907. II. 36.)

DÜSTERBEHN.

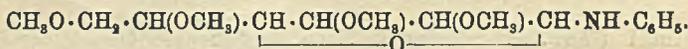
A. Wahl, Einwirkung von Salpetersäure auf den Dioximinobernsteinsäureäthylester. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. II. 597.) Nachzutragen ist folgendes. Das durch Einw. von NH_3 auf den Glyoximperoxydicarbonsäureäthylester entstehende Amid $(\text{CONH})_n$ besitzt nach den von NICOLAS ausgeführten Molekulargewichtsbest. durch Siedepunkterhöhung in Eg.-Lsg. u. nach den vom Verfasser ermittelten Ausbeuten wahrscheinlich die Formel $(\text{CONH})_3 = \overline{\text{CH:N}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{N:C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2}$. (Bull. Soc. Chim. der France [4] 3. 27—31. 5/1. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

H. Killiani, Über Saccharinsäuren. Nach der NEFSCHEN Theorie der Saccharinbildung müßte der Fruchtzucker ein geeignetes Material für die Gewinnung von *Isosaccharin* sein (vergl. S. 940). Der Vers. hat das Gegenteil ergeben; immerhin entsteht eine geringe Menge dieser Verb. — 1 Teil Lävulose wurde mit 9 Tln. W. und 0,2 Tln. CaO 14 Tage stehen gelassen und die mit Oxalsäure neutralisierte und filtrierte Lsg. eingedampft. Da sich aus dem hierbei erhaltenen Sirup kein Ca-Isosaccharat ausschied, wurde das gesamte Ca mit Oxalsäure gefällt, die Lsg. eingedampft, das auskristallisierte PELIGOTSche Saccharin abfiltriert, und die sirupöse Mutterlauge in W. gelöst. In dieser Lsg. konnten nach der l. c. beschriebenen Methode weder Meta- noch Parasaccharin nachgewiesen werden. Dagegen wurde aus ihr mit Chinin. anhydric. im sd. W. u. Eindampfen der Chininsalzlsg. das *Chininsalz des Isosaccharins* (F. 192^a) erhalten; das aus dem Salz isolierte Lacton zeigte die bekannten Eigenschaften des Isosaccharins. Es gaben 36 g Fructose 1,89 g isosaccharinsäures Chinin = 1,75% Isosaccharin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 469—70. 22/2. [30/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

James Colquhoun Irvine und Agnes Marion Moodie, Derivate der Tetramethylglucose. Während Oxim und Anilid des Traubenzuckers immerhin noch als Derivate eines Oxyaldehyds aufgefaßt werden können, leiten sich die entsprechenden Derivate der Tetramethylglucose zweifellos von der α - oder β -Form mit γ -oxydischer Bindung ab. Da aber die alkylierten Verbb. den nichtalkylierten einschließlich des optischen Drehungsvermögens sehr ähnlich sind, so können die in dieser Unters. erhaltenen Resultate in gewissem Maße als Beweis für eine analoge Konstitution der Derivate des nichtalkylierten Zuckers angesehen werden. — *Tetramethylglucoseoxim*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_4$, entsteht bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 10 g Tetramethylglucose mit etwas mehr als 1 Mol. NH_4OH in 200 cem Methylalkohol; Nadeln aus PAe. + Ä., F. 61—68°, ll. in W. und organischen Mitteln außer PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +27,8^\circ$ ($p = 5$ in W.) ohne Mutarotation; reduziert FEHLINGSche Lsg. erst beim Kochen; zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. HCl in Tetramethylglucose und NH_4OH . Bei der Einw. von 5 Mol. Silberoxyd auf eine Lsg. von 1 Mol. Tetramethylglucoseoxim in 10 Mol. Methyljodid tritt eine lebhaftere Rk. ein, die durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird; dem Prod. entzieht Ä. den entstandenen *Tetramethylglucoseoximmethyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$, farblose Fl., Kp_{10} . 144—146°, $[\alpha]_D^{20} = +39,8^\circ$ ($p = 5$ in Methylalkohol) ohne Mutarotation; ll. in allen Mitteln; reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach langem Kochen. Die Hydrolyse in 5%ig. HCl verläuft nur sehr langsam unter Entw. von Cyanwasserstoff; man erhält hierbei eine fast quantitative Ausbeute an Tetramethylglucose; ähnlich wie beim Oxim selbst sinkt die Rotation während der ersten Zeit der Hydrolyse, was auf die Anwesenheit von α - und β -Form hinweist. Der Eintritt nur einer CH_2 -Gruppe in das Oxim und die Rückbildung der Tetramethylglucose aus dem Methyläther beweisen für das Oxim die Konstitution:



Tetramethylglucoseanilid, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}$, erhält man bei 4-stdg. Kochen gleicher Mengen Tetramethylglucose und Anilin in absol. A.; man dampft den A. unter vermindertem Druck ab, streicht auf Ton, wäscht mit k. W.; Nadeln aus Ä., F. 135°, ll. in organischen Mitteln, unl. in W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +229,5^\circ$ ($p = 3$ in Aceton) ohne Mutarotation; wird beim langen Kochen mit W. zers.; die Hydrolyse mit 10%ig. HCl liefert die Komponenten bei beständiger Abnahme der Rotation. Da sich das Anilid mit CH_3J u. Ag_2O nicht methylieren läßt, muß es folgende Formel haben:



Sehr wahrscheinlich erhält man aber das Hydrazon der Tetramethylglucose (Journ. Chem. Soc. London 83. 1021; C. 1903. II. 659) als Derivat eines wahren Aldehyds, denn nach dem Methylieren erhält man durch Hydrolyse eine nicht krystallisierende Substanz mit ähnlichen Eigenschaften wie die Pentamethylglucose; da aber keine krystallisierten Prodd. erhalten wurden, kann das Ergebnis nicht als sicher angesehen werden.

Tetramethylchlorglucose, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$, entsteht in nicht ganz reinem Zustande beim Erhitzen einer 10%ig. Lsg. von Tetramethylglucose in Bzl. mit 1 Mol. PCl_5 als farbloses Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \text{ca.} +154^\circ$ in Methylalkohol; l. in organischen Mitteln; wird beim Erwärmen mit W. in Tetramethylglucose und HCl gespalten; beim Schütteln der Lsg. in Methylalkohol mit Ag_2CO_3 entstehen α - und β -Tetramethylmethylglucosid, welche bei der Hydrolyse Tetramethylglucose geben. Ganz ähnlich verhält sich *Tetramethylbromglucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +45,9^\circ$ in Aceton. — Mit Magnesiummethyljodid reagiert Tetramethylglucose nicht.

Die *Alkylierung von Oxinen* mittels CH_3J u. Ag_2O scheint allgemein anwendbar zu sein. So erhält man aus *Önanthaldoxim* den *Methyläther*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, farblose Fl., Kp_{16} . 65—66°; *Salicylaldoxim* nimmt 2 CH_3 auf; aus *Benzoinoxim* entsteht $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}(\text{OCH}_3)_2$, farbloses Öl, Kp_{16} . 182—184°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 303—4. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 95—107. Januar. Univ. of St. Andrews. Chem. Research Lab.)

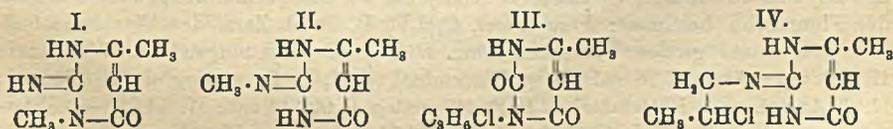
FRANZ.

B. Majima, *Über die Kondensation der Alkylguanidine mit Acetessigester etc.* Vf. hat die Kondensation der *Alkylguanidine* mit dem *Acetessigester*, *Acetylaceton* u. *Diäthylmalonsäureäthylester* untersucht. Aus den gewonnenen Resultaten ist zu schließen, daß unter den angewandten Bedingungen die Alkylguanidine mit symm. konstruierten Körper wie Acetylaceton und Malonsäureester nur ein Kondensationsprod., mit unsymm. Substanzen, wie Acetessigester zwei isomere Kondensationsprodd. liefern.

Durch Kondensation von Methylguanidincarbonat mit Acetessigester (verd. mit absol. A.) durch 3-stdg. Erhitzen auf 105—110° entstehen zwei als α - und β - unterschiedene isomere Methyl-derivate des Methyliminouracils. — α -*Dimethyliminouracil* (*3,6-Dimethyl-4-oxo-2-iminotetrahydropyrimidin*), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (I), aus h. W. Nadeln, F. 312°; fast unl. in A., Chlf., Bzl. u. Ä., l. in SS., daraus durch Ammoniak fällbar, l. in starkem Alkali. Ausbeute ca. 50% der Theorie; identisch mit dem von JAEGER (LIEBIGS Ann. 262. 365; C. 91. I. 787) durch Methylierung des Iminomethyluracils gewonnenen Körpers; Salzsäuresalz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, Prismen, F. 265°, enthält 1 Mol. Krystallwasser; Platindoppelsalz, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, orangefarbene, rhombische Krystalle, F. 207°, enthält 2 Mol. Krystallwasser. Durch 3-stdg. Erhitzen von α -Dimethyliminouracil mit konz. HCl (D. 1,19) im Rohr auf 170—180° wurde das früher von BEHREND (LIEBIGS Ann. 323. 160;

C. 1902. II. 889) dargestellte *1,4-Dimethyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$, F. 262°, erhalten und dadurch die Konstitution des α -Körpers festgestellt. — Aus der alkoh. Mutterlauge des α -Körpers wurde das β -*Dimethyliminouracil* (*2-Methylimino-6-methyl-4-oxotetrahydropyrimidin*) $C_6H_8ON_2$ (II.) erhalten; aus wenig W. Blättchen, F. 202°, Ausbeute ca. gleich der des α -Körpers; es ist leichter l. in h. W. u. A.; verhält sich aber gegen SS. und Basen wie dieser. Salzsäuresalz, $C_6H_8ON_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, F. 253°, krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; Platindoppelsalz, $(C_6H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$, ohne Krystallwasser; die β -Base und ihre Salze neigen dazu, übersättigte Lsgg. zu bilden. Durch 1-stdg. Erhitzen der β -Base mit konz. HCl im Rohr auf 220° wurde *Methyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$, erhalten und so die Konstitution erkannt. — Eine Wiederholung des Vers. von JAEGER (s. o.) ergab, daß sich dabei nur der α -Körper bildet.

Weiter wurde die Kondensation von dem bisher unbekanntem Allylguanidin mit Acetessigester untersucht. — Durch 6-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen von Allylaminosulfat u. Cyanamid im Rohr auf 110–120° resultierte *Allylguanidinsulfat*, $(C_4H_7N_3)_2H_2SO_4$, aus 85% ig. A. Krystalle, F. 220–222°, ll. in W.; Pikrat, $C_8H_9N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, rhombische Krystalle, F. 144–145°; Platindoppelsalz, $(C_4H_7N_3)_2H_2PtCl_6$, F. 188° (Zers.). Bei Einw. von HBr oder Br auf Allylguanidin entsteht *Dibrompropylguanidin* (Pikrat, F. 174°) und *Brompropylguanidin* (Pikrat, F. 168°). — Durch $4\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen von Allylguanidincarbonat mit der äquivalenten Menge Acetessigester in absolutem A. auf 130–150° resultierten α - und β -Allylmethyliminouracil; sie sind weniger leicht als die entsprechenden Methylderivate voneinander zu trennen. — β -*Allylmethyliminouracil* (*2-Allylimino-6-methyl-4-oxytetrahydropyrimidin*) $C_8H_{11}ON_2$ (analog Formel II.) scheidet sich nach 3-tägigem Stehen aus der alkoh. Lsg. aus; aus W. Krystalle, F. 149°. Pikrat, $C_8H_{11}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, lange Prismen, F. 182°. Aus der alkoh. Mutterlauge scheiden sich bei geringem Eindampfen andere Krystalle von α -*Allylmethyliminouracil* (*3-Allyl-6-methyl-2-imino-4-oxotetrahydropyrimidin*) $C_8H_{11}ON_2$ (analog Formel I.) aus; aus W. Krystalle, F. 182°. Ausbeute an diesem Isomeren geringer (ca. $\frac{1}{2}$ Teil) als an ersterem. Bei weiterem Abdampfen scheidet sich das Gemisch der Isomeren aus, das sich nicht durch Umkrystallisieren trennen läßt; die Isolierung des letzteren ist deshalb als Pikrat am zweckmäßigsten. — Durch 3-stdg. Erhitzen von α -Allylmethyliminouracil mit konz. HCl im Rohr auf 150° wurde *Chlorpropylmethyluracil*, $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (III.) erhalten; aus A. glänzende, dünne Blättchen, F. 208–209°; unl. in W., S. und Ammoniak, l. in starkem Alkali. Der α -Körper wurde auch durch Allylierung des Methyliminouracils erhalten, muß also analog den entsprechenden Methylderivaten die angegebene Konstitution besitzen. — Aus dem β -Allylmethyliminouracil entstand durch die gleiche Behandlung mit konz. HCl eine andere isomere Verb., die Vf. als γ -Körper (V.) bezeichnet; sie wurde zuerst als Pikrat $C_8H_{11}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 200–201° isoliert; die freie Base $C_8H_{11}ON_2$ (V.) wurde durch Behandlung des aus A. umkrystallisierten Salzsäuresalzes (sll. in W.) mit alkoh. Kali, zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig W. und Fällung aus der alkoh. Lsg. mit Ä. erhalten; rhombische Krystalle, F. 184–185°. Beim 6-stdg. Erhitzen des β -Körpers mit konz. HCl im Rohr auf 100° entsteht das *Chlorpropylmethyliminouracil*, $C_8H_9ON_2Cl + H_2O$ (IV.), aus A. mit W. gefällt, an der Luft

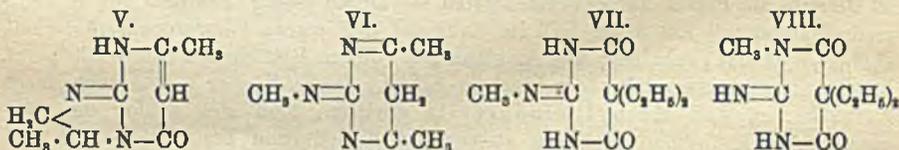


getrocknet, dünne Blättchen, F. 90°, enthält 1 Mol. Krystallwasser; beim weiteren

Erhitzen mit konz. HCl auf höhere Temperatur liefert es glatt, auch bei 1 stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge alkoh. KOH in schlechterer Ausbeute den γ -Körper. Es ist also als ein Zwischenprod. anzusehen und für den γ -Körper wird die heterocyclische Struktur V. wahrscheinlich.

Bei der Kondensation von Acetylaceton mit Methylguanidincarboxonat (dieser und die folgenden Vers. sind zusammen mit Kobayaski ausgeführt) durch Kochen in einer Lsg. von absol. A. resultierte *Acetylacetonmethylguanidin* (*2-Methylimino-4,6-dimethyldihydropyrimidin*) $C_7H_{11}N_3$ (VI.), aus P.Ae. lange Prismen, F. 98°, sie riechen eigentümlich, sind sublimierbar und sehr beständig gegen konz. Kalilauge; die Entstehung eines Isomeren wurde nicht bemerkt. Die Konstitution wurde dadurch erwiesen, daß der Körper durch 6 stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 160° glatt *Acetylacetonharnstoff* (*4,6-Dimethyl-2-oxodihydropyrimidin*) $C_6H_8N_2O$, bildet und gegen salpetrige S. beständig ist. Beim Erhitzen des Acetylacetonguanidins mit CH_3J bildet sich sein Jodhydrat; beim Behandeln von Acetylacetonguanidin in Eg.-Lsg. unter Kühlung mit Salpetrigsäuredampf bildet sich das Salpetersäuresalz des Acetylacetonharnstoffs, $C_6H_8ON_2 \cdot HNO_3$, bei ungenügender Kühlung, oder, wenn das Salpetrigsäuregas zu lange hindurchgeleitet wurde, veränderte sich das Harnstoffderivat weiter. Als erstes Umwandlungsprod. entsteht ein Nitroso- oder Isonitrosoderivat des Acetylacetonharnstoffs.

Durch Kondensation von Diäthylmalonsäureäthylester mit freiem Methylguanidin in absol. alkoh. Lsg. durch 6-stdg. Erhitzen in Ggw. von Natriumäthylat auf 100—110° wurde *C-Diäthylmalonylmethylguanidin* (*2-Methylimino-5,5-diäthyl-4,6-dioxohexahydropyrimidin*) $C_9H_{15}O_2N_3$ (VII.) erhalten; aus h. W. rhombische Blättchen, F. 233—234°; l. in A. und Chlf., unl. in Ä., leicht zers. durch Kochen mit konz. Alkali. Ausbeute nur ca. 50%, da der Ester teils unverändert bleibt, teils vor der Rk. verseift wird. Ein Isomeres konnte nicht isoliert werden. Pikrat, F. 190—191°. Durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 160° entstand *C-Diäthylbarbitursäure* (*Veronal*) (F. 186—187°) (vgl. FISCHER u. DILTHEY, LIEBIGS Ann. 335. 334; C. 1904. II. 1380), wodurch die Konstitution bewiesen ist. — Bei der Methylierung von *C-Diäthylmalonylguanidin* (l. c.) in alkal. Lsg. mit Jodmethyl wurde *5,5-Diäthyl-1-methyl-2-imino-4,6-dioxohexahydropyrimidin*, $C_9H_{15}O_2N_3$ (VIII.) erhalten;



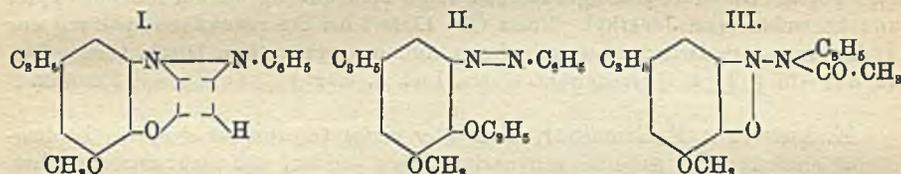
aus W. Krystalle, F. 187°. Durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150° wird es in *Methylveronal* (F. 152—153°) übergeführt, wodurch die Konstitution bewiesen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 176—86. 8/2. [11/1.] Tokio, Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme organischer Fluorverbindungen*. (2. Mitteilung.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 557; C. 1906. II. 1567) hat Vf. die Verbrennungswärme folgender Fluorverb. bestimmt: *Fluorbenzol*, C_6H_5F , B. durch Zers. des Diazobenzolsulfats mit einem großen Überschuß konz. HF. I. Verbrennungswärme 746,84 cal., II. Bildungswärme 7,26 cal. — *p-Fluortoluol*, C_7H_7F , B. analog I. 902,72 cal., II. 14,48 cal. — *o-Fluortoluol*, C_7H_7F , B. analog I. 902,47 cal., II. 14,73. — *Fluor-pseudocumol*, $C_9H_{11}F$, I. 1207,49 cal., II. 36,51 cal. — *o-Fluorbenzoesäure*, (2)F· $C_6H_4\cdot\text{CO}_2H$ (1) B. durch Oxydation des o-Fluortoluols. I. 739,92 cal., II. 108,38.

m-Fluorbenzoesäure (3)F·C₆H₄·CO₂H(1). B. durch Zersetzen des Diazopiperidids der *m*-Aminobenzoesäure mittels HF nach WALLACH. I. 737,36 cal., II. 111 cal. *p*-Fluorbenzoesäure, (4)F·C₆H₄·CO₂H(1) Bildung durch Oxydation des *p*-Fluortoluols. I. 739,3 cal., II. 108,87 cal. Vf. vergleicht die Verbrennungswärmen der F-Verbb. untereinander und ihre Bildungswärmen mit den Bildungswärmen der entsprechenden H-Verbb., C₆H₆, C₇H₈ u. C₆H₅·COOH. — Für *Pseudocumol* hat Vf. selbst bestimmt: Verbrennungswärme = 1246,5 cal., in sehr naher Übereinstimmung mit einem von STOHMANN hierfür berechneten Werte; Bildungswärme 16,24 cal. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 941—55. 9/11*. [1/10. 1907.] Gent. Lab. de chimie générale de Univ.) LEIMBACH.

K. Auwers, *Über die sogenannte „Mesohydrie“*. Der von ODDO (Gaz. chim. ital. 36. II. 1; C. 1906. II. 1811) eingeführte Begriff der „Mesohydrie“ beruht im wesentlichen auf der Annahme, daß die Valenz eines Wasserstoffatoms zwischen zwei verschiedenen Atomen anderer Elemente geteilt sein soll, woraus sich in erster Linie die Existenz mehrerer Reihen verschieden konstituierter Abkömmlinge derselben Grundsubstanz ableiten läßt. Die experimentelle Grundlage hierfür bildeten Unters. von ODDO u. PUXEDDU (Gaz. chim. ital. 35. I. 55; C. 1905. I. 1238 u. l. c.) aus denen folgende Schlüsse gezogen wurden: 1. Die freien Azoverbb. des Eugenols sind weder Phenole, noch Chinonhydrazone. 2. Ihre Äther sind Derivate echter Oxyazokörper. 3. In ihren Acylderivaten ist der Säurerest nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden, doch sind die Körper keine acylierten Chinonhydrazone. Um dies zu erklären, schrieben die Autoren dem *Benzolazoeugenol* die „mesohydrische“ Formel I. zu, aus der bei der Äthylierung die Verb. II., bei der Acetylierung die Verb. III. entstehen soll. Da diese Anschauungen zum Teil in Wider-



spruch standen mit den Forschungsergebnissen des Vfs., hat dieser die Angaben der italienischen Autoren nachgeprüft u. ist dabei zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

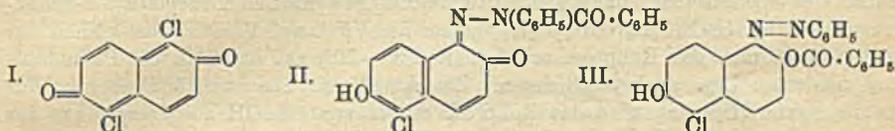
Entscheidend ist die Frage nach der Konstitution der Acetylderivate, ob man ihnen analoge oder andersartige Konstitution zuzuschreiben hat, als den O-Äthern, deren Konstitution aufgeklärt ist. Die genannten Autoren führen gegen die nächstliegende Auffassung der Körper als O-Ester ihre relative Beständigkeit gegen Natronlauge u. ihre Spaltung mit Phenylhydrazin an. Letzterer Grund hat keine Beweiskraft, weil Phenolester von Phenylhydrazin leicht verseift werden u. daher die Spaltungsprod. der freien Oxyazokörper liefern müssen und bezüglich der experimentellen Grundlagen des ersten Arguments haben sich die genannten Forscher geirrt, indem die Äther selbst bei einstündigem Kochen mit $\frac{1}{2}\%$ iger Natronlauge nicht wesentlich angegriffen werden, während die Acetate vollständige Verseifung erleiden. Äther u. Ester verhalten sich also normal. Ein sicherer Beweis für die Konstitution der Acetylverb. als O-Ester wurde durch die reduktive Spaltung erbracht. Damit fällt der Hauptgrund für die Annahme einer „Mesohydrie“ für die genannten Körper. Aber auch für andere Fälle hält Vf. den Begriff der Mesohydrie für unhaltbar. Hierüber muß im Original nachgelesen werden.

— Experimenteller Teil. Die Darst. der Azokörper erfolgte im allgemeinen

nach den Vorschriften von ODDO und PUXEDDU, nur in wesentlich stärkerer Verdünnung. Die Acetylderivate wurden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 120—130° erhalten; die Äthylderivate nach den Angaben der italienischen Forscher. Die hydrierten Acetate wurden durch Reduktion kleiner Mengen in A. oder Ä. mit Zinkstaub und Eg. dargestellt und sofort nach eingetretener Entfärbung aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgespritzt. Sie sind im allgemeinen wenig haltbar u. schlecht umzukristallisieren. Die Schmelzpunkte für diese Verbindungen sind nicht ganz zuverlässig. — *Äthyläther des Benzolazoeugenols* liefert nach dem Kochen mit $\frac{1}{2}\%$ iger Natronlauge bei der reduktiven Spaltung Amino Eugenoläthyläther, aber kein freies Amino Eugenol, war also von der siedenden Lauge nicht merklich angegriffen worden. — *O-Acetat des Benzolhydrazoeugenols*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Durch Reduktion des Acetats (F. 70—73°) in Ä. Gelblichweiße Nadeln aus Lg. F. bis 97°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Wird durch reduktive Spaltung in 20 Min. zers. und liefert hauptsächlich Acetanilid. — *Äthyläther des p-Toluolazoeugenols*, $C_{12}H_{11}O_2N_2$, F. 55°. Wird im Gegensatz zum Acetat nicht durch Kochen mit $\frac{1}{2}\%$ iger Natronlauge zers. — *O-Acetat des p-Toluolhydrazoeugenols*. Bräunliche Nadelchen. F. 109—110°; wl. in Lg. und PAe.; sonst ll., unl. in Natronlauge. Liefert bei der Spaltung hauptsächlich Acet-p-toluid. — *O-Acetat des p-Chlorbenzolhydrazoeugenols*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl$. Wird aus dem entsprechenden Azokörper erhalten. Ist ziemlich beständig. Weiße Nadelchen aus Bzl. + PAe. F. 152—154°, zuweilen 147°; unl. in Alkali. Liefert bei der Spaltung hauptsächlich Chloracetanilid. — *Äthyläther des p-Brombenzolazoeugenols*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Br$. Hellrote Nadelchen aus A. F. 64° scharf; ll. in Ä., Bzl., Eg. und PAe., zll. in A. Bleibt bei einstündigem Kochen mit $\frac{1}{2}\%$ iger Lauge unverändert. Das entsprechende Acetat wird sofort verseift. — *Äthyläther des o-Toluolazoeugenols*, $C_{12}H_{11}O_2N_2$. Durch 10-stündiges Kochen von o-Toluolazoeugenol mit Natriumäthylat und überschüssigem Jodäthyl. Rotes Öl. Liefert bei der reduktiven Spaltung nur Amino Eugenoläthyläther, aber kein freies Amino Eugenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 403—15. 8/2. [4/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers u. F. Eisenlohr, Notiz über einige Oxyazoverbindungen. In demnächst erscheinenden Arbeiten soll nachgewiesen werden, daß nicht nur die Äther, sondern auch die Ester der o- u. p-Oxyazokörper und diese selbst Phenolderivate sind. Dem widerspricht eine Literaturangabe von MÖBLAU u. KEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2858; C. 1900. II. 1104) nach der die durch Kondensation von Benzolazo- α -naphthol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol entstehende Verb. die Konstitution $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = C_{10}H_6(=O) \cdot CH[C_6H_4N(CH_2)_2]$ haben soll. Die genannten Forscher schließen aus ihren Beobachtungen, daß die p-Oxyazoverbb. und ihre Ester chinoide Verb. seien. Der einzige zwingende Grund hierfür war die Beobachtung, daß das Acetat der Verb. bei der reduktiven Spaltung das Aminonaphtholderivat $NH_2 \cdot C_{10}H_6(OH)CH[C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2]$ und Acetanilid, aber kein Anilin liefert. Dies wird jedoch in vorliegender Arbeit als irrtümlich nachgewiesen. Es entsteht bei der Spaltung kein Acetanilid, wohl aber Anilin und ein Körper, der mit vorstehendem Aminonaphtholderivat nicht identisch ist u. vermutlich ein Acetat desselben darstellt. WILLSTÄTTER u. PARNAS vertraten kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3971; C. 1907. II. 2056) die Ansicht, daß von den o-Oxyazokörpern ein Teil zu den Phenolen, ein anderer dagegen zu den Chinonen gehöre. Die genannten Autoren erhielten aus der Verb. I. mit asym. Benzoylphenylhydrazin einen Körper, den sie als ein *N-Benzooat* von der chinoiden Formel II. ansehen, weil er bei der reduktiven Spaltung Benzanilid liefert. Dieser Schluß ist nach neueren Unterss. nicht mehr berechtigt. Für die weitere Behauptung, daß β -Benzolazo- α -naphthol und α -Benzolazo- β -naphthol nicht analog konstituiert seien, sondern

ersteres Azokörper, letzteres aber Chinonhydrazon sei, bringen die genannten Autoren keinen Beweis. Die vorliegende Arbeit führt den Nachweis, daß die Derivate des α -Benzolazo- β -naphthols und des β -Benzolazo- α -naphthols sich bei der reduktiven Spaltung analog verhalten, sowie daß das vorher erwähnte Benzoat (II.) bei der Reduktion Anilin liefert. Die von WILLSTÄTTER gezogenen Schlußfolgerungen sind also haltlos, u. das Benzoat ist offenbar ein Benzoat von der Formel III.



Experimenteller Teil. *Verb. C₆H₅·N:N·C₁₀H₇(OCOCH₃)CH[C₆H₄N(CH₃)₂]*, (MÖHLAU, KEGEL, l. c.). MICHLERS Hydrol wird in alkoh. Lsg. mit Benzolazo- α -naphthol kondensiert und das Prod. mit Essigsäureanhydrid gekocht. Bräunlichgelbe Krystalle aus A., F. 127—128° (zuweilen bei 123° Zers.). Die Verb. liefert bei der Spaltung mit Eg. und Zinkstaub Anilin, aber kein Acetanilid u. daneben einen Körper, der nicht mit dem p-Aminonaphtholtetramethyldiaminodiphenylmethan identisch war, sonst aber nicht näher untersucht wurde. — *Benzoyl- β -benzolazo- α -naphthol* (IV.). Liefert beim Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub Benzanilid und 2-Amino-1-naphthol-N-benzoat, außerdem Anilin u. vermutlich Aminonaphthol. — *Benzoyl- α -benzolazo- β -naphthol* (V.). Liefert bei der Spaltung Benzanilid, Anilin



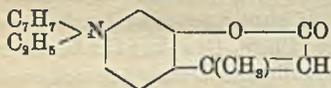
und 1-Amino-2-naphthol-N-benzoat. Letzteres C₁₇H₁₅O₁N wurde zum Vergleich auch aus dem Dibenzoat durch Kochen mit alkoh. Natronlauge dargestellt. Violette Krystalle aus A. oder Eg., F. 232—233°, wl. *Verb. III.* (WILLSTÄTTER u. PARNAS, l. c.) liefert beim Kochen mit Eg. u. Zinkstaub Anilin u. Benzanilid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 415—22. 8/2. [4/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren.* (Vgl. ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 346. 286; C. 1906. II. 331.) Der Vf. wiederholte zunächst die *Reaktion von PCl₅ auf phenol-p-sulfosaures Kalium* (KEKULÉ mit BARBAGLIA und GIBERTINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 875; 6. 943); es gelang ihm dadurch, daß er die Dest. unter gewöhnlichem Druck vermied und das aus äquimolekularen Mengen entstandene Reaktionsprod. mit trockenem PAe. auskochte, in Gemeinschaft mit OSKAR KNUBLAUCH das erste Reaktionsprod., *p-Chlor-sulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid*, C₆H₄O₄Cl₂SP = C₆H₄(OPOCl₂)¹(SO₂Cl)⁴, zu fassen; farblose, nadelförmige Krystalle; F. 87—88°, Kp_{13.5}. 203°. — In Gemeinschaft mit EUGEN MOLINAUEUS hat Vf. *2,6-dibromphenol-p-sulfosaures* oder *3,5-dibrombenzol-p-oxysulfosaures Kalium* mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl₅ auf dem Wasserbad erwärmt. Sie beobachteten dabei Auftreten von etwas Bromdampf und Entw. der fast für 1 Mol. berechneten Menge HCl und erhielten die *Verb. C₆H₂O₄Cl₂Br₂SP = C₆H₂(SO₂Cl)¹(Br)³(OPOCl₂)¹(Br)⁶*; weiße, krystallinische, hygroskopische Krusten (aus CCl₄); F. 76—78°. — Die Voraussetzung von ZINCKE und GLAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3042; C. 1907. II. 808), daß die beiden o-ständigen Br-Atome das Phenol-OH vor der Einw. des PCl₅ schützen, ist also nicht zutreffend, vielmehr setzt sich das zunächst entstehende OPOCl₂ unter HCl-Entw. mit dem Phenol-OH um. Durch Behandeln mit Eis und Waschen haben

ZINCKE und GLAHN den Phosphoroxchloridrest zersetzt, als Phosphorsäure herausgenommen und so das freie Phenol-p-sulfosäurechlorid gewonnen. (LIEBIGS Ann. 358. 92—97. 6/12. [7/10.] 1907. Chem. Inst. der Univ. Bonn.) BLOCH.

Carl Bülow u. Theodor Sprösser, *Das Benzyläthyl-m-aminophenol und seine Kondensation mit 1,3-Ketocarbonsäureestern zu Cumarinabkömmlingen*. Zur Reindarst. des technischen, nach dem DRP. 59996 gewonnenen *Benzyläthyl-m-aminophenols*, $C_6H_4(OH) \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, geben die Vff. zwei Vorschriften. Nach der ersten kocht man das Rohprod. mit Lg. (Kp. 35—70°) aus und läßt das Phenol aus der filtrierten Lsg. auskristallisieren. Zweckmäßiger, aber umständlicher ist das zweite Verf. Hiernach wird das Rohprod. mit h. verd. NaOH ausgelaugt, aus der kolierten Lsg. durch NaCl das Na-Salz des Phenols ausgesalzen, dieses in h. verd. HCl gelöst, die Lsg. filtriert, und dies so oft wiederholt, als sich Öltröpfchen abscheiden. Das aus dem HCl-Salz durch Na-Acetat in wss. Lsg. regenerierte Phenol wird vollends über das salzsaure Salz gereinigt. Bezüglich der Einzelheiten dieses Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Das reine Phenol wird in Nadeln vom F. 68° erhalten, wird zweckmäßig aus Bzl. + Lg. (Kp. 35—70°) oder CS_2 + Lg. umkristallisiert; all. außer in Lg.; l. in sd. W.; färbt sich in feuchtem Zustande am Licht und an der Luft bläulich-violett. Die wss. Lsg. färbt sich beim Kochen mit $FeCl_3$ braunrot. Es wird aus seinen Lsgg. in NaOH oder NH_3 durch CO_2 gefällt. Es reduziert in der Wärme ammoniakal. Ag-Lsg. — $C_{15}H_{17}ON \cdot HCl + H_2O$. Krystalle aus 10% HCl; F. 91°; zll. unter partieller Dissociation in W., A. u. Eg.; unl. in Bzl., CS_2 , Lg., schmeckt bitter und färbt sich beim Aufbewahren blaßrosa. — $C_{15}H_{16}ON \cdot Na + 2H_2O$ (?); Blättchen, F. 120°, ll. in W., wird durch W. teilweise hydrolytisch gespalten; färbt sich in feuchtem Zustande dunkel und verharzt teilweise. — $(C_{15}H_{17}ON)_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldgelbe Krystalle, verliert bei 110 bis 120° sein Krystallwasser und hellt dabei seine Farbe auf. — Das Phenol wird in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydiert. — Beim Kochen des Phenols mit C_2H_5J , absol. A. und NaOH entsteht der *Benzyläthyl-m-aminophenoläthyläther*, $C_{15}H_{16}N \cdot O \cdot C_2H_5$; gelbe Fl., Kp₃₁. 250°; meist ll., l. in SS., unl. in Alkalilaugen; färbt sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel.

Bei der Kondensation des Benzyläthylaminophenols mit 1,3-Ketosäureestern entstehen basische Cumarine (vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 277; C. 97. I. 473). — Beim Kochen des Phenols mit Acetessigester, absol. A. u. $ZnCl_2$ wird das *4-Methyl-7-benzyläthylaminocumarin* (s. die nebenstehende Formel) erhalten; rhombische Blättchen aus A. durch W., F. 88°; swl. in W. und verd. Ätzalkalien; l. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., Lg., CS_2 und A. Die alkoh. Lsg. zeigt eine



blaue Fluorescenz. — Beim Kochen einer absol.-alkoh. Lsg. des Phenols mit Methylacetessigester und einer alkoh. $ZnCl_2$ -Lsg. entsteht das *3,4-Dimethyl-7-benzyläthylaminocumarin*, $C_{20}H_{21}O_2N$; Krystalle aus A., F. 116,5°; unl. in W. u. verd. Alkalilaugen; l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; seine sehr verd. Lsgg. zeigen eine blaue Fluorescenz. — Kocht man das Aminophenol mit Acetondicarbonsäureester und alkoh. $ZnCl_2$ -Lsg. und filtriert das Reaktionsprod. in W., so erhält man eine harzige M., die nach dem Kochen mit wss. KOH an Ä. das oben beschriebene *4-Methyl-7-benzyläthylaminocumarin* abgibt. Dieselbe Verb. wird erhalten, wenn man das durch Fällen mit W. erhaltene Prod. mit Ä. auszieht und den Rückstand der äther. Lsg. destilliert, wobei unter CO_2 -Entw. ein gelbes Öl vom Kp₉₉. 285° übergeht, aus dem durch Lösen in Äther das Cumarin gewonnen wird. Aus den äther. Mutterlauge scheidet sich beim Einengen und fraktionierten Krystallisieren eine Verb. in Nadeln vom F. 150,5° ab. Das bei diesen Verss. erwartete 4-Essig-

ester-7-benzyläthylaminocumarin konnte nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 487—97. 22/2. [30/1.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

T. Kumagai u. B. Wolfenstein, *Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf p-Kresol*. Bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Kresol in neutraler Lsg. entsteht analog früheren (vgl. MORITZ u. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 432; C. 99. I. 835 u. KATTWINKEL u. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2423; C. 1901. II. 541) Arbeiten ein Dioxydibenzyl, über das später berichtet werden soll. In saurer Lsg. dagegen wird dem Kresolmolekül hauptsächlich nur ein O-Atom zugeführt; dabei tritt eine Atomverschiebung der Methylgruppe ein; denn es bildet sich an Stelle des erwarteten 3,4-Dioxytoluols das Homohydrochinon, sodaß die Methylgruppe durch die OH-Gruppe aus ihrer ursprünglichen Stellung verdrängt worden ist. Ähnliche Verschiebungen der Alkylgruppe sind früher von BAMBERGER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 246 u. 36. 2028; C. 95. I. 645 und 1903. II. 359) beobachtet worden. In alkal. Lsg. dagegen entsteht nach SCHEERING (vergl. DRP. 81068 u. 81298; C. 95. II. 70 u. 272) das 3,4-Dioxytoluol. Bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf m- u. o-Kresol in saurer Lsg. resultierten hochmolekulare, phenolartige, nicht krystallisierende Körper; die Entstehung von Hydrotoluchinon konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Homohydrochinon, $C_7H_8O_2$, $C_6H_5(CH_3)(OH)(OH)^6$. B. aus p-Kresol (aus reinstem p-Toluidin dargestellt) und Kaliumpersulfat in verd. H_2SO_4 bei 70—80°. Es geht bei 10 mm Druck zwischen 180—220° über (22 g aus 145 g p-Kresol), erstarrt krystallinisch in der Kälte; aus Bzl. Krystalle, F. 124—125°; ll. in k. W., wodurch es von dem etwas mitentstehenden, wl. Dioxydibenzyl getrennt werden kann; ll. in A. und Ä., l. in Bzl. und Lg., von Alkali und Alkalicarbonaten wird es glatt aufgenommen; aus solchen Lsgg. ist es, wenn sie konz. sind, durch SS. wieder fällbar, die wss. Lsg. reduziert schon in der Kälte FEHLINGSche Lsg. und neutrale, bezw. ammoniakalische Ag-Lsgg. — *Acetylprodukt* $C_{11}H_{12}O_4$, aus Eg. feine Nadeln, F. 49°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. — Durch Einw. von Schwefelsäure und Natriumdichromat unter starker Kühlung auf die konz. wss. Lsg. des Dioxytoluols entsteht das zugehörige *Chinon* $C_7H_6O_2$, gelbe Krystalle, F. 66°; ll. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 297—300. 8/2. [23/1.] Charlottenburg. Organ. Lab. der K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

J. J. Blanksma, *Über die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze*. Die Bildung von *Resorcin* bei der Kalischmelze von o- und p-Halogenphenolen, Halogen- und Oxybenzolsulfosäuren kann ihre Ursache in einer Atomverschiebung vor, während und nach der Substitution haben. Vf. findet im Verfolg einer von LOBBY DE BRUYN angeregten Untersuchung, daß Brenzcatechin und Hydrochinon in der Kalischmelze kein Resorcin liefern und schließt daraus, daß die Atomverschiebung nicht nach der Substitution erfolgt. (Chemisch Weekblad 5. 93—95. 15/2.)

LEIMBACH.

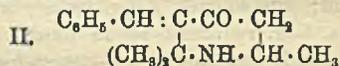
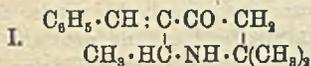
S. Tijnstra, *Über die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze*. Im Anschluß an eine Arbeit BLANKSMAS über denselben Gegenstand (s. voransteh. Ref.) hat Vf. das Verhalten von Chlor- und Bromphenolen gegenüber Kali, Chlor- und Bromzink, Schwefelsäure, Kaliumcarbonat und -acetat untersucht, um festzustellen, ob die Atomverschiebung, die zur B. von *Resorcin* aus o- und p-Halogenverb. führt, vor oder während der Kalischmelze erfolgt. m-Halogenphenol wurde niemals unter den Prodd. der Kalischmelze der o- u. p-Verb. gefunden. m-Chlorphenol setzt sich in der Kalischmelze nicht schneller als die o- u. p-Verb. um, u. daß es sich nicht etwa schneller in Resorcin umsetzt, als es gebildet wird, wodurch es sich natürlich dem Nachweis entziehen würde, geht mit Wahrscheinlichkeit dar-

aus hervor, daß es auch bei Anwendung anderer Katalysatoren als KOH nicht gelang, die o- u. p-Halogenphenole nachweisbar in die m-Halogenverb. überzuführen. Verwendete man aber K_2CO_3 statt KOH, so entstand ohne Atomverschiebung die entsprechende Dioxyverb. aus o- u. p-Chlor-(Brom-)phenol. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze gleichzeitig mit der Substitution erfolgt. (Chemisch Weekblad 5. 96—101. 15/2. Haarlem.)

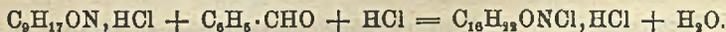
LEIMBACH.

H. Pauly und O. K. Richter, *Über die Kondensation von Benzaldehyd mit cyclischen Acetonbasen*. Bei den Verss., Benzaldehyd mit Triacetonamin, sowie mit Vinyldiacetonamin, dem niederen Homologen desselben, zu kondensieren, kommt der reaktionshemmende Einfluß angehäufter Methylene in erheblichem Maße zur Wrkg. Die beiden Basen weichen in dieser Hinsicht von dem nahe verwandten Tropinon ab, welches sich leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd kondensiert, indem bei keiner von beiden das Auftreten der entsprechenden Di-Verbb. nachweisbar ist, obwohl in ihnen, wie im Tropinon, die Kette $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ enthalten ist. Durch Einw. von HCl-Eg. vereinigt sich Vinyldiacetonamin mit einem Mol. Benzaldehyd zur Monobenzalverb., Triacetonamin zu einem aldolartigen Prod. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Benzaldehydkondensation keine unbedingt zuverlässige Methode zum Nachweis der Gruppierung $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ darstellt.

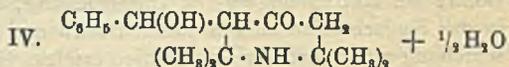
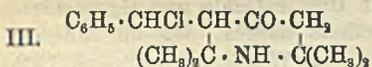
Läßt man Vinyldiacetonamin und Benzaldehyd in mit HCl k. gesättigtem Eg. bei Zimmertemperatur 16 Tage stehen, so erhält man *Benzalvinyldiacetonamin* (I., bezw. II) als feine, niedrigschm. Nadeln aus verdunstendem Ä. Vom Lösungsmittel befreit, zerfließt das Prod. rasch sirupös; mit H_2SO_4 entsteht Rotfärbung. — $C_{16}H_{19}ON \cdot HCl + H_2O$, durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg.; feine, gelblich-weiße Nadeln aus W.; F. 204° unter vorhergehendem Sintern; zwl. in W. — Von



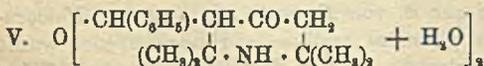
den beiden Formeln I. und II. hat aus sterischen Gründen I. die größere Wahrscheinlichkeit für sich. — Aus einer Lsg. von Triacetonamin und Benzaldehyd in Eg., der mit HCl k. gesättigt wurde, scheiden sich bei 30-tägigem Stehen schnee-weiße Nadeln (aus A.) vom F. 174° ab. Die Verb. $C_{16}H_{22}ONCl, HCl$ (III) ist entstanden nach der Gleichung:



Durch NaOH wird die Substanz schon bei einer wenig über Handwärme liegenden Temperatur fast augenblicklich in die Komponenten gespalten; Sodalösung setzt die Base in Freiheit und bewirkt sehr wahrscheinlich einen Aus-



tausch von Cl gegen den Wasserrest. — Die dabei entstehende Verbindung $C_{16}H_{22}O_2N + \frac{1}{2} H_2O$ oder $C_{22}H_{44}O_2N_2 + 2 H_2O$ (IV., bezw. V.) scheint auch Krystallwasser aufzunehmen und ist als β -Ketol oder als Diketonäther aufzufassen; der hohe F. und die ganze Zahl für Krystallwasser sprechen für letztere



Anschauung. Bei kurzem Aufkochen mit A. wird die sehr unbeständige Substanz in Benzaldehyd und Triacetonamin gespalten.

Der Körper bildet reinweiße Nadelchen aus Aceton; F. 175° ; zll. in A. u. Aceton; wl. in Ä.; unl. in W.; verliert bei 105° , noch mehr bei 125° , an Gewicht und be-

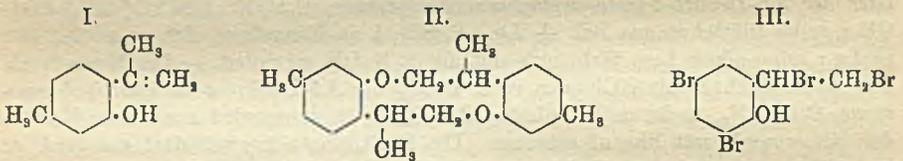
ginnt unter Gelbfärbung sich zu zers. — Aus Ä. fällt durch Ä.-HCl ein reinweißes Chlorhydrat, das nach dem Umlösen aus Aceton bei ca. 150° schm., aber wegen des relativ niedrigen F. wohl Prod. einer weiteren Umwandlung sein dürfte. — In Ggw. von wss.-alkoh. NaOH, sowie von Natriummethylat in Ä. scheint Vinyl-diacetonamin — frühestens nach einem Zeitraum von 1–3 Wochen — in ihrem Wesen noch unaufgeklärte Kondensationen in untergeordnetem Grade einzugehen; Triacetamin wird bei Anwendung dieser Mittel stets quantitativ aus den Reaktionsgemischen wieder zurückgewonnen. — Jodmethyl wirkt erst nach vielen Wochen bei Zimmertemperatur auf Triacetamin in Ä., u. zwar in der Weise, daß es die Base zum größten Teil unter Herausnahme des N-Atoms zerstört. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 464–69. 22/2. [28/1.]) JOST.

Frédéric Reverdin u. A. de Luo, *Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure*. Im Anschluß an die Verss. von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2442; C. 1907. II. 233) zur Nitrierung der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure wurde das Verhalten des Methylesters dieser S. in analoger Weise untersucht. — Bei der Einw. von HNO₃ von D. 1,52 auf den Ester in essigsaurer Lsg. bei höchstens 45° oder beim Lösen in HNO₃ von D. 1,4 entsteht der *Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitrosomethylaminobenzoesäure*, C₆H₃(NO₂)₂(N[NO]·CH₃)·CO₂·CH₃; gelbe Blättchen aus Bzl. + Lg.; F. 88°; l. in Essigsäure, Bzl. u. w. A., swl. in Lg.; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit alkoh. NaOH rotviolett. — Die Nitrosoverb. gibt beim Kochen mit HCl oder verd. H₂SO₄ die *3,5-Dinitro-4-methylaminobenzoesäure*, C₆H₃O₆N₃, u. deren *Methylester*, C₆H₄O₆N₃; letzterer wird auch beim Kochen der Nitrosoverb. mit Phenol erhalten. Die Dinitrosäure krystallisiert aus verd. A. in gelben, prismatischen Nadeln vom F. 223–224°; wl. in k. Essigsäure und A., reichlicher beim Erwärmen; unl. in Bzl., unl. in Lg.; wl. in sd. W. mit gelber Farbe. — *Methylester*. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 123–124°, ll. in Essigsäure u. Bzl., wl. in k. A., unl. in Lg. — Beim Kochen mit Sodalg. oder bei der Einw. von k. alkoh. NaOH liefert die Nitrosoverb. die bekannte *4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure* vom F. 245°, wodurch ihre Konstitution festgestellt ist.

Wenn man den Methylester der Nitrodimethylaminobenzoesäure mit gleichen Teilen konz. H₂SO₄ und HNO₃ von D. 1,52 bei höchstens 70–75° nitriert oder ihn in HNO₃ von D. 1,52 einträgt und die Temperatur nicht über 20° steigen läßt, so erhält man neben geringen Mengen der 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure den *Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitromethylaminobenzoesäure*, C₆H₃(NO₂)₂(N[NO₂]·CH₃)·CO₂·CH₃; fast farblose Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 126°; im allgemeinen weniger l. als die oben beschriebene Nitrosoverb.; gibt mit alkoh. NaOH oder Phenol die gleichen Verb. wie der Ester vom F. 83°. — Die aus dem Ester durch Kochen mit verd. HCl oder Sodalg. erhaltene *3,5-Dinitro-4-nitromethylaminobenzoesäure*, C₆H₃O₆N₄, krystallisiert aus verd. A. oder Bzl. in gelben Blättchen vom F. 200°; wl. in k. Essigsäure und k. A.; swl. in sd. Bzl., unl. in Lg. — Fügt man zu einer Lsg. des Methylesters der Nitrodimethylaminobenzoesäure bei höchstens 35–40° HNO₃ von D. 1,52, so entsteht der *Methylester der 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure*, C₆H₃(NO₂)(NH·CH₃)·CO₂·CH₃; gelbe, prismatische Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 145°; wl. in der Kälte in Essigsäure, A., Bzl., reichlicher in der Wärme, swl. in Lg.; gibt bei der Verseifung die 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure vom F. ca. 303°, aus der durch Methylierung wiedererhalten wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 126–33. 5/2.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 501–2. 22/2. [20/1.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 133–45. 15/2. Genf. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) SCHMIDT.

K. Fries und G. Fickewirth, *Über o-Vinylphenole*. Während nach ZWENGER (Ann. d. Chem. Suppl. 8. 25) die *o-Cumarsäure* beim Erhitzen über den Zersetzungs-

punkt weitgehend zerlegt wird und im Destillat Phenol liefert, spaltet sie nach den Angaben von KUNZ-KRAUSE (Arch. der Pharm. 236. 561) beim vorsichtigen Erhitzen CO_2 ab, und es hinterbleibt eine glasartige Masse, in der er das *o*-Vinylphenol vermutet. Nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit ist dieses Prod. ein Polymerisationsprod. des *o*-Vinylphenols. Indem Vff. die Zers. unter stark vermindertem Druck vornahm, erhielten sie das monomolekulare Styrolderivat. Aus den entsprechenden Cumarsäuren erhielten sie das 1',4-Dimethyl-2-oxystyrol (I.) und das 1',5-Dimethyl-2-oxystyrol; doch konnte hier die Zers. bei Atmosphärendruck vorgenommen werden. Die in der Seitenkette methylierten *o*-Vinylphenole haben nicht mehr den scharfen Phenolgeruch der einfachen Verb.; der Geruch erinnert an den des Hydrocumarins. Beim Stehen gehen sie in dimolekulare Polymerisationsprod., die sich wieder entpolymerisieren lassen, über; da die dimolekularen Verb. in Alkali unl. sind, muß sich die OH-Gruppe an der Polymerisation beteiligen. Konstitutionsformeln wie II. würden dies sowohl, wie auch die Indifferenz der dimolekularen Oxystyrole gegen Br und die leichte Entpolymerisation erklären, sind aber wenig wahrscheinlich, da nach ihnen die Polymerisation der *o*-Oxystyrole ein von der der einfachen Styrole verschiedenartiger Vorgang sein würde.



Experimenteller Teil. *o*-Vinylphenol (*o*-Oxystyrol), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$. B. durch Dest. von trockener, reiner *o*-Cumarsäure bei 15 mm u. über 200° in ca. 50% Ausbeute. Im Kolben bleibt eine bräunliche, harzige Masse zurück, die beim Erkalten glasartig wird und hauptsächlich aus polymerem *o*-Vinylphenol besteht. Das einfache *o*-Vinylphenol sd. unter 15 mm bei 108° ; bei der Dest. unter Atmosphärendruck tritt weitgehende Zus. unter B. rot und violett gefärbter Harze ein, es ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, kräftig phenolartig riechende Fl., die beim Erkalten lange Nadeln, F. 29° , bildet; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; aus der Lsg. in wss. Alkalien wird es durch CO_2 wieder ausgefällt; mit konz. H_2SO_4 bildet es ein hellrotes Harz, das sich im großen Überschuß der S. wieder löst. Nach mehrtägigem Stehen wird das Prod. fl., indem sich eine Lsg. von polymerem *o*-Vinylphenol in der einfachen Verb. bildet; durch Erwärmen im Wasserbad wird die bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln nur langsam fortschreitende Polymerisation sehr beschleunigt unter B. der glasharten alkal. dimolekularen Verb. ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$)₂, die sich bei der Dest., auch unter vermindertem Druck, zers. — Der C-Gehalt der einfachen Vinylphenole wurde durchweg etwas zu niedrig gefunden. — Mit Bromessigsäure entsteht in alkal. Lsg. leicht *o*-Vinylphenoxyessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\text{C}_8\text{H}_7(\text{CH}:\text{CH}_2)(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})$; aus Bzl. flache Stäbchen, F. 137° . — Gibt man in eine Eg.- oder Chlf.-Lsg. des *o*-Vinylphenols unter Kühlung rasch u. im Überschuß Br zu, so scheidet sich das *o*,*p*-Dibrom-*o*-vinylphenoldibromid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ (III.) aus; aus Benzin derbe Kryställchen, F. 105° . Die Bromverb. zeigt das Verhalten der Pseudobromide; durch Alkali und Soda wird es bereits bei gewöhnlicher Temperatur verändert; schüttelt man sie in einer Lsg. von Ä. oder Bzu. mit wss. Soda, so tritt intensive Gelbfärbung ein; es bildet sich ein Methylenchion, das rasch weiter in Rk. tritt. Auch mit Eg., Essigsäureanhydrid und A. erleidet das Bromid eine Umwandlung.

4,1'-Dimethyl-2-oxystyrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (I.). B. durch Erhitzen von 4,1'-Dimethyl-

cumarsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 875; C. 1906. I. 1248) über ihren Zersetzungspunkt; Kp. 217°. Der in Alkalien unl., beim Erkalten zähe werdende Destillationsrückstand ist ein Polymerisationsprod. des Dimethyloxystyrols; es entsteht auch aus dem einfachen Styrolderivat bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, rasch beim Kochen mit wss. HCl. Aus wenig Ä. kristallisiert es unter Aufnahme von 1 Mol. Ä. in derben Krystallen, die beim Liegen an der Luft oder im Vakuumexsiccator den Krystalläther verlieren unter Hinterlassung des reinen dimolekularen 4,1'-Dimethyl-2-oxystyrols, (C₁₀H₁₂O)₂; weißes Pulver, das zwischen 72—74° zu einer beim Erkalten zähe werdenden Fl. schm., die mit Ä. wieder kristallin. wird. Es destilliert bei 15 mm und 232° unzers. als helle, stark lichtbrechende Fl., die beim Erkalten wieder zähe wird; bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck tritt Entpolymerisation ein. In konz. H₂SO₄ löst sich das mono- wie das dimolekulare Prod. mit rotbrauner Farbe. — Durch Bromieren des 1,4-Dimethyl-2-oxystyrols in Eg.-Lsg. erhält man ein Pseudobromid, das Hexabromthymol, C₁₀H₈Br₆O (vergl. v. BAEYER und SEUFFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 40; C. 1901. I. 459), F. der reinen Substanz 152° (früher 148—149° angegeben). — Bei der Reduktion mit Zn-Staub in alkal. Lsg. gibt das Dimethyloxystyrol *Thymol*.

5,1'-Dimethyl-2-oxystyrol, C₁₀H₁₂O, analog wie sein vorher beschriebenes Isomeres aus 5,1'-Dimethyl-o-cumarsäure dargestellt, F. 217°. Es zeigt dieselben Polymerisationserscheinungen, wie sein Isomeres; doch gibt die polymere Modifikation keine kristallisierende Ä.-Verb. und konnte deshalb nicht frei von dem einfachen Derivat erhalten werden. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck wird das dimolekulare Derivat wieder in die einfache Verb. gespalten; beide lösen sich in konz. H₂SO₄ mit tieferer Farbe. — Benzoylverbindung, C₁₇H₁₆O₂, dargestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus verd. Methylalkohol schiefwinklige Tafeln, F. 49°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 367—73. 8/2. [22/1.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

T. Martin Lowry und Egbert H. Magson, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil VI. *Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Mutarotation des Nitrocamphers*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1907. II. 1980.) Wasser beschleunigt die Umwandlung des Nitrocamphers in A., Eg. oder Ä. wesentlich. Die Einw. von Basen ist sehr schwankend; denn im Gegensatz zur Wrkg. geringster Mengen Piperidin hat ein Zusatz beträchtlicher Mengen Anilin zur Lsg. des Nitrocamphers in Bzl. nur einen sehr geringen Effekt. Auch neutrale Salze rufen eine Beschleunigung hervor, die aber viel schwächer ist als die der freien Basen, u. die wahrscheinlich auf die sauren Eigenschaften des Nitrocamphers zurückzuführen ist. Essigsäure und Trichloressigsäure zeigen mit zunehmender Konzentration steigende Wrkgg., die aber geringer sind als die von Basen. 1/10-n. Trichloressigsäure bewirkt eine weitergehende starke Veränderung der Rotation durch Umwandlung des Nitrocamphers in Camphoryloxim. (Journ. Chem. Soc. London **93**, 107—19. Jan.)

FRANZ.

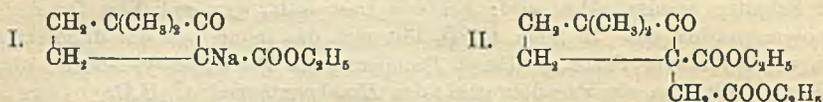
T. Martin Lowry und Egbert H. Magson, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil VII. *Notiz über die Wirkung des Carbonylchlorids als eines die Isomerisierung hemmenden Mittels*. Die Mutarotation des Nitrocamphers (vergl. vorst. Ref.) kann durch Carbonylchlorid aufgehoben werden; ähnlich wirkt Acetylchlorid. Man könnte annehmen, daß durch diese Körper Basen, welche die Mutarotation sehr beschleunigen, neutralisiert werden; andererseits aber zeigen in einer Lsg. in Eg. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid diese Hemmung nicht, ebenso ist Phenylcarbimid in Bzl. unwirksam. Die Veränderungen, welche sich nach außen in der Mutarotation äußern, scheinen die Anwesenheit eines Katalysators zu verlangen, der vielleicht durch Anlagerung und Abspaltung in anderer Richtung die Isomerisierung bewirkt; es ist aber auch möglich, daß LAARS Theorie der Tautomerie, die kürz-



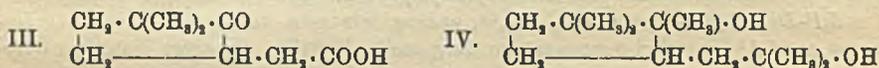
lich von BALY als Isorropesis wieder aufgenommen wurde, diese Erscheinung erklären könnte. (Proceedings Chem. Soc. 23. 260. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 119—32. Januar 1908. London, SW. Westminster Training College.)

FRANZ.

G. Blanc, *Synthesen in der Camphergruppe. Totalsynthese des β -Campholenlactons*. (Forts. von S. 255.) Der α, α -Dimethyladipinsäureäthylester, farblose Fl. von schwachem Geruch, $K_{P_{18}}$. 148°, liefert bei der Einw. von Na in Ggw. von Toluol ein Na-Derivat (I), welches durch Bromessigester in den *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-carbonsäure-1-essigsäureester-1* (II), farbloses Öl, $K_{P_{12}}$. 165°, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv braun, verwandelt wird:



Der letztere Ester geht bei der Verseifung durch sd. HCl quantitativ in die *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-essigsäure-1* (III.) über; Krystalle aus verd. Ameisensäure,



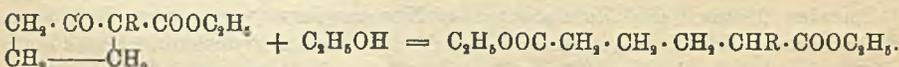
F. 85° (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 896; C. 1905. II. 755), *Semicarbazon*, F. 210°, *Oxim*, Prismen, F. 166° unter Zers. Durch Na u. A. wird diese S. zur *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-essigsäure-1*, $C_9H_{16}O_3$, Nadeln, F. 109—110°, wl. in W., ll. in Ä., reduziert, in der wegen ihrer Beständigkeit gegen sd. 25% ig. H_2SO_4 eine trans-S. vorliegen dürfte. Gleichzeitig mit dieser Oxyssäure entsteht eine geringe Menge des korrespondierenden Lactons, $C_9H_{14}O_2$ (*Apocampholacton*), dessen *Hydrazinderivat*, $C_9H_{14}O_2(NH_2)_2$, bei 137—138° schm.

Behandelt man den *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-essigsäureäthylester-1*, $K_{P_{13}}$. 129°

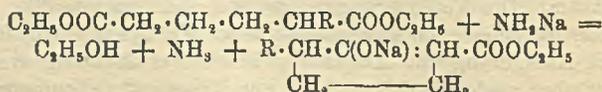
(*Methylester*, $K_{P_{14}}$. 120°), mit CH_3MgJ in Ggw. von Ä. u. verseift den resultierenden Sirup mit alkoh. Kalilauge, so erhält man neben dem *Glykol* (IV.), ölige Fl. von schwachem Geruch, $K_{P_{15}}$. 130°, das *β -Campholenlacton* (V.), $K_{P_{23}}$. 150—152°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 77—79. [13/1.*])

DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. R. Locquin, *Synthese der racemischen Dihydrocamphersäure*. (Vgl. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 1019; C. 1900. I. 195.) Zur Ringschließung der Adipinsäureester in Cyclopentanoncarbonsäureester eignet sich Natriumamid besser, als Na oder Na-Äthylat. Ferner verläuft die Aufspaltung der Alkylcyclopentanoncarbonsäureester in die α -substituierten Adipinsäuren glatter, wenn man die ersteren nicht mit alkoh. Kalilauge behandelt, sondern mit etwas Na-Äthylat, gel. in überschüssigem absol. Ä., im Rohr auf 140—150° erhitzt, wobei natürlich an Stelle der K-Salze die Diäthylester der erwarteten SS. entstehen:



Diese α -Alkyladipinsäureester gehen unter dem Einfluß von Natriumamid ebenfalls glatt in die β -Ketosäureester:

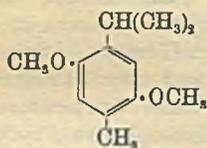


und diese wieder nach erfolgter Alkylierung durch Einw. von Na-Äthylat und A. bei 140—150° in die α, α' -substituierten Adipinsäureester, $C_2H_5OOC \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR' \cdot COOC_2H_5$, über.

Vf. haben auf diesem Wege die beiden stereoisomeren racem. α -Methyl- α' -isopropyladipinsäuren darzustellen versucht, indem sie einmal vom α -Methyl-, das andere Mal vom α' -Isopropyladipinsäureester ausgingen und den ersten in die α -Methyl- α' -isopropyl-, den letzteren in die α -Isopropyl- α' -methyladipinsäure überführten. In beiden Fällen gelangten Vf. zum gleichen Resultat, d. h. zu einer kristallisierten S. vom F. 110—111°, gemischt mit einer fl. S. von derselben Zus., in der ohne Zweifel ein eutektisches Gemisch der beiden Stereoisomeren vorlag.

Im Verlauf dieser Arbeit erhielten Vf. auf synthetischem Wege das α -Methyl- α' -isopropylcyclopentanon, welches sich als identisch erwies mit dem durch Hydrierung u. darauffolgende Oxydation des synthetischen Phorons (BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 415; C. 1900. I. 604) erhaltenen Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 82—84. [13/1.*])
DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Zusammensetzung des Ayapanaöls (Eupatorium triplinerve Vahl, bezw. Eupatorium Ayapana Vent.)*. In Ergänzung der von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht, April 1907; C. 1907. I. 1413) ausgeführten Unters. dieses äth. Öles teilt Vf. Nachstehendes mit: Das benutzte Material zeigte D^{20} . 0,9622, $n_D = 1,50882$, $[\alpha]_D$ im 100-mm-Rohr = +5° 45'; beim Fraktionieren unter 12 mm Druck gingen 8% von 55—116°, 80% (D^{20} . 0,9659) von 116—119° und 12% von 119—123° über. Die Mittelfraktion wurde mit $KMnO_4$ in k. Aceton oxydiert und das unangegriffene Gebliebene mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Rektifizieren über Natrium besaß das hierbei gewonnene Öl die Zus. $C_{11}H_{18}O_2$ und folgende Konstanten: Kp_{13} . 118°, D^{20} . 0,9913, $n_D = 1,51339$, optisch-inaktiv, Mol.-Refrakt. 58,88, ber. für einen Dimethyläther $C_{11}H_{18}O_2$ \bar{F}_v 57,42. Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit denen der ursprünglichen Hauptfraktion ist zu schließen, daß die durch Oxydation entfernte Beimengung ein optisch aktiver KW-stoff, wahrscheinlich ein Sesquiterpen, war. — Aus dem Dimethyläther konnte durch Erhitzen mit HJ + rotem Phosphor im Rohr auf 90° ein Monomethyläther, $C_{11}H_{16}O_2$ (Kp_{13} . 117—130°, D^{20} . 1,0111, $n_D = 1,5188$) und weiterhin ein zweiatomiges Phenol $C_{10}H_{14}O_2$ erhalten werden, das, aus Bzl. umkristallisiert, bei 143° schm. und bei der Oxydation mit gewöhnlichem Chinon in Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$ (gelbe Krystalle, F. 48°; das Monoxim schm. bei 160—161°), umgewandelt wurde. — Hierdurch ist die Verb. $C_{10}H_{14}O_2$ als Thymohydrochinon u. der Hauptbestandteil des Ayapanaöles als dessen Dimethyläther



von nebenstehender Formel erkannt. Dieser im vom Vf. untersuchten Öl zu 75—80% vorkommende Körper war bisher nur im Arnikawurzelöl nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 509—12. 22/2. [Anfang Februar.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Maurice Daufresne, *Über die Bestandteile des Esdragonöles*. Untersucht wurde ein französisches Öl von MÉRO & BOYVEAU in Grasse, D^{15} . 0,949, Ablenkung +7° 8', $n_D^{18,5} = 1,51695$, und ein deutsches Öl von SCHIMMEL & Co. in Miltitz, D^{15} . 0,945, Ablenkung +7° 24', $n_D^{15} = 1,51645$. Beide Öle zeigten nur unbedeutende Unterschiede in der quantitativen, nicht aber in der qualitativen Zus. Gefunden wurden: 1. 15—20% Terpene, $C_{10}H_{16}$, unter welchen sich ein dem Myrcen und Ocimen analoger, wahrscheinlich mit letzterem identischer, aliphatischer KW-stoff mit 3 Doppelbindungen, Kp . 173—175°, Kp_{13} . 68—70°, D^0 . 0,825, D^{15} . 0,812, $n_D = 1,48636$, und ein hydrocyclischer, stark rechtsdrehender KW-stoff befand, dessen

Konstanten denjenigen des Phellandrens sehr ähnlich waren. — 2. 60—75% Esdragol, absolut frei von Anethol. — 3. 0,5—0,6% *p*-Methoxyzimtaldehyd, $K_{P_{13}}$, 170° (S. 130); ein 10 Jahre altes Öl von SCHIMMEL & Co. enthielt 4,5% dieses Aldehyds. — 4. 5—20% höher sd. Prodd., welche bei der Dest. W. verloren u. verharzten u. linksdrehende Körper (vermutlich Aldole) enthielten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 11—20. Jan. Paris. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

J. Herzig und Br. Hofmann, *Über das 2,5-Dioxybenzophenon*. Vff. haben Angaben KAUFFMANN'S (LIEBIG'S Ann. 344. 30) über das 2,5-Dimethoxybenzophenon nachgeprüft. Es ist rein weiß u. schm. bei 50—52° durch Kochen mit der 6fachen Menge HJ, bis sich kein Jodmethyl mehr entwickelt, läßt es sich verseifen unter B. des 2,5-Dioxybenzophenons, gelbe Nadeln F. 122—124°. Den durch partielle Verseifung des 2,5-Dimethoxybenzophenons von KAUFFMANN u. GROMBACH dargestellten, gelbgefärbten Monomethyläther, F. 82—85° (statt 78°) halten Vff. für 2-Oxy-5-methoxybenzophenon, in Übereinstimmung mit Verhältnissen, wie sie bei den Xanthon-, Flavon- und Flavonolderivaten bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 143—45. 8/2. [4/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. Durch Behandlung von Chlorophyllsgg. in 80%ig. A. mit gasförmiger HCl erhält man ein Prod., welches mit dem von WILLSTÄTTER aus Chlorophyllsgg. durch Einw. von Oxalsäure gewonnenen Phäophytin identisch zu sein scheint. Das Spektrum unterscheidet sich etwas von dem von WILLSTÄTTER gezeichneten. Die Reinigung des Salzsäuresediments wie des Phäophytins geschah durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit A. Die elementare Zus. beider Präparate stimmte überein (den N-Gehalt fand Vf. niedriger als WILLSTÄTTER). — Bei der Behandlung mit konz. HCl liefern die beiden Prodd. Phyllocyanin und Phylloxanthin. — Bezüglich der Einheitlichkeit des Salzsäuresediments läßt sich feststellen, daß dasselbe kein freies Phyllocyanin enthält, wenn man, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen, mit verd. wss. HCl arbeitet. Gegenüber Salzen schwerer Metalle verhält sich Phäophytin genau wie der HCl-Nd. Ähnlich wie Phyllocyanin und Phylloxanthin geben beide Substanzen eine Zn-Verb. bei der Einw. von $Zn(OH)_2$ und CO_2 auf ihre alkob. Lsgg. — Die Spektren der aus den verglichenen Körpern gewonnenen Phylloxanthine sind identisch; sie besitzen nicht das „zweite“ TSWETTSCHE Band. Bei bestimmter Konzentration erscheint dagegen ein bisher nicht beobachtetes Band nahe dem Ultrarot. — Seiner Bildungsart nach muß das Chlorophyllan dem Phäophytin und dem Salzsäuresediment nahestehen. Da dasselbe aber bei verhältnismäßig hohen Temperaturen entsteht, so enthält wegen der energischeren Säureeinw. das Chlorophyllan Phyllocyanin und Phylloxanthin beigemischt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 453—55. 22/2. [27/1.] Krakau.) JOST.

J. Merunowicz und J. Zaleski, *Untersuchungen über Hämine*. Das (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 413; C. 1900. II. 917) durch Extraktion des Farbstoffes der Blutkörperchen mit Aceton gewonnene Acetonhämin zeigt eine nahe Verwandtschaft mit dem aus dem Blute durch Kochen mit Essigsäure erhaltenen Hämin, den TEICHMANN'SCHEN Krystallen. Es ist sl. in schwachen Laugen und gibt beim Umkrystallisieren (aus A. + NH_3 durch w. Essigsäure) ausschließlich TEICHMANN'SCHE Krystalle. — Zur Darst. verd. man frisches, defibriniertes Blut mit 3 Volumen W. und koaguliert nach Zusatz einer entsprechenden Menge H_2SO_4 durch starkes Kochen. Das geronnene, farbige Eiweiß wird abgepreßt, getrocknet, mit A. behandelt, wieder getrocknet, erwärmt und mit Aceton + verd. H_2SO_4 extrahiert; zur Erzielung der Krystallisation erwärmt man das Filtrat des Auszuges auf 40—45° u. behandelt

mit HCl von der D. 1,12. Mkr. dünne, verlängerte Nadeln mit stark ausgeprägtem Dichroismus; Auslöschungswinkel gegen die Längsrichtung ca. 40° . — Nach 2—3tägigem Stehen erscheinen TEICHMANNsche Krystalle und Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel. Man filtriert deshalb schon nach einigen Stunden und wäscht mit 50%igem A. + 0,001% HCl.

Das Acetonhämin besitzt nach dem Trocknen seidenglänzende Bronzefarbe; es läßt sich schwer pulvern. Bei 100 — 110° verliert es ca. 5,7% Aceton, desgl. beim Behandeln mit schwacher Lauge. Durch den Acetonverlust wird das Prod. pulvrig, dunkler und verliert die Bronzenuance. Die Analysenzahlen zeigen noch große Differenzen. — Löst man Hämin in 2%igem, wss. NH_3 , verdünnt mit Aceton und setzt zu der auf 45 — 50° erwärmten Lsg. HCl, so erhält man Krystallformen, welche nicht homogen und denen des ersten Prod. nicht ähnlich sind. Werden die Farbstofflsg. in Aceton höher erwärmt und wird nach Zusatz von HCl das Erwärmen noch fortgesetzt, so krystallisiert das Hämin fast ausschließlich in TEICHMANNschen Formen. Diese verlieren bei 100 — 110° nur höchstens 2% an Gewicht. Die Analyse entspricht nicht genau der jetzt für TEICHMANNs Krystalle angenommenen Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. Zwischen diesem Prod. und Acetonhämin bestehen auch in der Löslichkeit Unterschiede; letzteres steht in der Mitte zwischen TEICHMANNs Hämin und den Häminestern; es löst sich in schwachen Laugen wie das erste und gleichzeitig in Aceton, Chlf., A., wie die letzteren.

Beim Umkrystallisieren von TEICHMANNs Hämin aus Aceton erhält man ein Prod., dessen Zus. mit der obigen Formel besser übereinstimmt; es löst sich gleichfalls in A., Chlf., Aceton. — Zur Umwandlung von Acetonhämin in TEICHMANNs Krystalle löst man 1 g in 75 ccm Aceton + 2% NH_3 , filtriert und gießt in mit NaCl gesättigte Essigsäure von 110° . Beim Umkrystallisieren von Hämin ist wichtig das Verhältnis der ammoniakalischen Mischung zur Essigsäure, welches über die Grenzen 1:4—1:6 nicht hinausgehen darf, und ferner die Temperatur der Säure. — Das Hämin ist sehr labil; bleibt es etwas länger in NH_3 -Lsg., so verliert es die Fähigkeit der Krystallisation; desgl. läßt sich ein TEICHMANNsches Hämin nach 1stdg. Kochen in 10%iger HCl nicht mehr umkrystallisieren, obwohl die Krystalle sich oberflächlich nicht geändert haben. — Gleich gut kann man aus Acetonhämin wie aus TEICHMANNschem Hämin das *Mesoporphyrin* gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 997; Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 54.) Man erwärmt Hämin mit Eg + HJ (1,7), setzt W, dann Phosphoniumjodid zu, gießt in W. und behandelt mit NaOH. Der ausfallende Farbstoff wird abgesaugt, mit W. gewaschen und sofort aus sd, stark verd. HCl umkrystallisiert.

Setzt man beim Umkrystallisieren der TEICHMANNschen Krystalle zur Essigsäure statt NaCl Bromide oder Jodide, so erhält man ähnliche, doch größere Krystalle. Diese von J. MOROZEWICZ kristallographisch untersuchten Prodd. stellen *Bromhämin*, bezw. *Jodhämin* dar. Das Bromhämin besteht aus 2 optisch verschiedenen Körpern, dünnen, nadelförmigen Krystallen als Hauptbestandteil u. kürzeren, spindelförmigen Gebilden. Das Jodhämin ist im reflektierten Licht dunkelblau u. fast ganz undurchsichtig; nur die dünnsten Nadeln lassen etwas rotes Licht durch. Vereinzelt finden sich auch Täfelchen von fast quadratischer oder rechteckiger Form. Beide Körper verlieren, im Vakuum getrocknet, bei 100 — 110° nichts mehr an Gewicht; sie verhalten sich ganz ähnlich wie das TEICHMANNsche Hämin. In schwachen Laugen sind sie all.; Aceton, Chlf., A. färben sich nur ziemlich schwach (Jodhämin ist weniger l.); sd. Mineralsäuren wirken anscheinend nicht ein. Die alkoh. Lsgg. der 3 Hämine zeigen bei der spektroskopischen Unters. keinen Unterschied. — Außer diesen Prodd. haben Vf. noch eine ganze Reihe Br-, bezw. Jhaltiger Derivate des Blutfarbstoffes erhalten (vermutlich Äthyl- u. Amylester des Bromhämins, hydrogenisiertes Br-, resp. Jodhämin.) Die Existenz dieser Verbb. ist

ein Beweis mehr dafür, daß das Chlorhämmin nicht als salzsaure Verb. zu betrachten ist. — Vom *Hämatin* kann man nur als von einem Begriff sprechen, welcher durch die Gleichung: Hämoglobin = Globin + Hämatin bestimmt ist; keinesfalls darf darunter die Verb. verstanden werden, welche durch Verseifung von krystallinischem Hämmin mit Laugen erhalten wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 633—46. Juli 1907. [8/7.] Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) JOST.

J. Zaleski, *Anwendung der Elementarverbrennungsmethode von Dennstedt auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten*. Die Blutfarbstoffderivate verbrennen sehr schwer und langsam. Vf. teilt die Analysenzahlen mehrerer hierher gehöriger Körper mit, welche die Anwendbarkeit der Methode von DENNSTEDT dartun; wegen ihrer großen Einfachheit u. kurzen Dauer gibt Vf. derselben den Vorzug im Vergleich mit der Methode von LIEBIG. Es wurde doppelte O-Zuführung angewendet; die Substanz muß stark erhitzt werden. Während der Analyse ist vor allem darauf zu achten, daß die Zers. nicht zu schnell beginnt; sonst verbrennt die Substanz plötzlich, wird aus dem Schiffchen herausgeschleudert, und die Fe-Best. geht verloren. Als praktisch hat sich die Anwendung von 13—15 cm langen Schiffchen erwiesen, in welchen das Präparat in langer, schmaler und dünner Schicht ausgebreitet wird. Zu Beginn der Analyse, wenn flüchtige Prodd. entweichen, muß der äußere O-Strom etwas schneller sein (höchstens 30 ccm in der Minute), der Innenstrom dagegen sehr langsam. Sobald die verkohlte Substanz im Schiffchen zu glühen beginnt, kann man den äußeren Strom verlangsamen, den inneren beschleunigen. Zum Schluß läßt man unter starkem Erhitzen noch $\frac{1}{2}$ Stde. lang O durchströmen. Die Analyse dauert etwa 2 Stdn. — Von Vorteil ist, daß man bei den *Hämminen* außer C u. H zugleich das Fe bestimmen kann; wegen Zerstäubung der Substanz beim Verbrennen findet man 0,2—0,3% zu wenig. Auch das Cl läßt sich ziemlich genau bestimmen, wenn man das PbO₂ von 2 Analysen desselben Präparats nach DENNSTEDT verarbeitet. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 646—51. Juli 1907. [8/7.] Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) JOST.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Onocerin (Onocol)*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Monatshefte f. Chemie 27. 181; C. 1906. I. 1615.) Die aus Onocerin durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. gewonnene amorphe *Onocerinsäure*, C₂₀H₅₀O₄, ist einbasisch. Ein Ba-Salz konstanter Zus. läßt sich wegen der starken hydrolytischen Zers. desselben nicht erhalten. Auch ein dargestellter Monomethylester deutet auf die einbasische Natur der S. hin. — Die Behandlung mit Acetanhydrid führt zu W.-Abspaltung. — Bei der Oxydation des Onocerins mit KMnO₄ in Eg. gelangt man in der Kälte zum Dioxonoketon, in der Wärme zu einer Säure, C₂₆H₅₈O₆, nach: C₂₆H₄₄O₂ + 4O = C₂₆H₄₀O₄ + 2H₂O u. C₂₆H₄₀O₄ + 3O = C₂₆H₃₈O₆ + H₂O. Durch die Ähnlichkeit dieses Oxydationsverlaufes mit dem beim Cholesterin beobachteten erhält die Annahme einer näheren Verwandtschaft des Onocerins mit dem Cholesterin eine weitere Stütze.

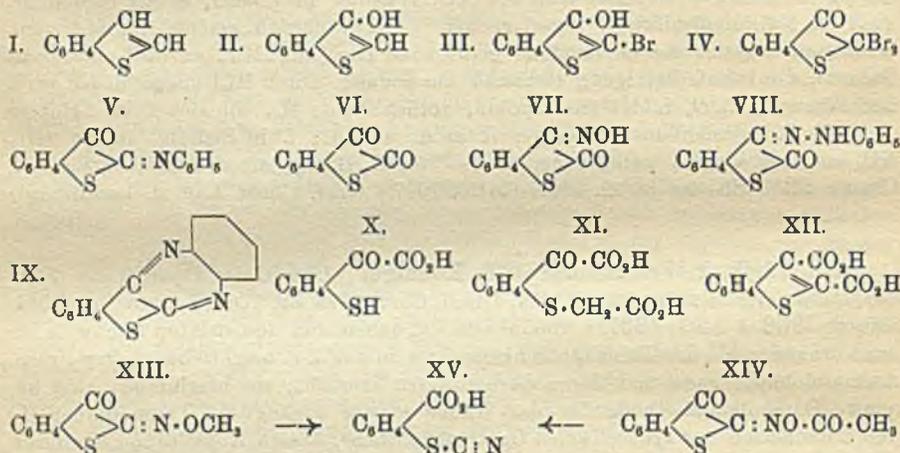
Methylester der Onocerinsäure, amorpher Nd. aus Eg. oder A. durch W. + wenig HCl; er besitzt keinen F., sondern zerfließt allmählich zwischen 74 und 80° und ist teilweise, unter Zers., in Sodalg. l. — Kocht man Onocerinsäure 2 Stdn. mit Acetanhydrid und Na-Acetat, gießt in W., filtriert die harzartige Ausscheidung ab und reinigt durch mehrmaliges Füllen aus Eg. mit W., so erhält man ein *Anhydroprod.*, C₄₀H₅₈O₇, in rein weißen Flocken. Die Substanz hat keinen scharfen F., sondern zerfließt allmählich; in A, Ä., Bzl., Eg. schon in der Kälte ll.; unl. in W.; l. in verd., k. KOH. — Aus Onocerinsäure in Eg. und Br in Eg. entsteht eine Gallerte vom F. 125—130°, u. eine gelbliche Verb. vom F. 130—140°; in der Hitze dürften 2 Atome Br mehr aufgenommen worden als in der Kälte.

Behandelt man Onocerin in Eg. unter Kühlung mit gepulvertem KMnO_4 , läßt 2 Tage stehen u. verarbeitet dann mit Natriumdisulfidflsg., so ergibt sich ein weißer Nd., der mit W., k. KOH und wieder mit W. gewaschen wird. Weiße, amorphe M.; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.; unl. in W.; F. 65—70°. (Dioxyonoketon.) — Durch Kochen dieses Prod. mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht eine in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., in W. unl. Substanz, die der Diacetylverb., $\text{C}_{80}\text{H}_{44}\text{O}_6$ (?), entspricht. — Das mit Phenylhydrazin in A. entstehende *Diphenylhydrason* (?) bildet gelbe Flocken, aus alkoh. Lsg. durch W. gefällt; im trocknen Zustande stellt es eine gelbbraune M. dar, die in W. unl., sonst ll. ist; konz. HCl löst beim Kochen mit rotbrauner Farbe; sintert bei 110°, zers. sich bei 120° unter starker Gasentw. — Arbeitet man bei der Oxydation mit KMnO_4 in der Siedehitze, gießt in Natriumdisulfidflsg., digeriert den ausgewaschenen gelben Nd. mit verd. KOH und versetzt die entstandene gelbbraune Lsg. mit HCl, so fällt eine gelbe Gallerte, die behufs Reinigung mehrmals aus Sodalg. durch HCl abgeschieden wird. Die Säure $\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{O}_6$ bildet eine spröde, rötlichbraune M., die sich beim Erhitzen oberhalb 90° allmählich verflüssigt; ll. in A. und Ä.; l. in Sodalg. und in verd. NH_3 zu einer klaren, gelbbraunen Fl. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6$, amorph. (Monatshefte f. Chemie 28. 1385—99. 30/12. 1907. [24/10. 1907.] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealsch.) Jost.

A. Bezdrík, P. Friedländer u. P. Koeniger, *Über einige Derivate des Thionaphthens*. (Vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1060; LIEBIGS Ann. 351. 390; C. 1906. I. 1498; 1907. I. 1585.) Die Vff. haben nun den strikten Nachweis für das Vorhandensein des Thionaphthenkomplexes in den l. c. beschriebenen Oxy-, resp. Aminothionaphthenen und deren Carbonsäuren erbracht; sie beschreiben eine bequeme Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche Thionaphthen (I.) durch Reduktion des synthetischen Oxythionaphthens, dessen Konstitution hierdurch sichergestellt ist. Von den Derivaten dieser Verb. verdienen namentlich die Einwirkungsprodd. von Halogenen und von salpetriger S. Beachtung, die Substitution erfolgt hier im Thiophenkern. Mit Br liefert Oxythionaphthen (II.) zuerst farbloses 2-Brom-3-oxythionaphthen (III.), weiterhin gelbes 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen (IV.). In beiden Verbb. (und in den analogen Cl-Derivaten) ist das Halogen sehr locker gebunden. Das Monobromderivat verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur HBr, das Dibromid beim Erhitzen freies Br; beide gehen dabei in Bis-Thionaphthenindigo (Thioindigo) über. Halogen läßt sich auch leicht gegen andere Atomgruppen austauschen, im Dibromid gegen OH, resp. O oder auch gegen Aminreste etc. Anilin wirkt auf die Monobromverb. HBr entziehend, auf das Dibromid unter B. des Anilids (V.), das bei der Hydrolyse mit SS. Anilin abspaltet und in 2,3-Diketodihydrothionaphthen, kürzer 2,3-Thionaphthenchinon (VI.) übergeht. Diese Verb. läßt sich mit dem β -Naphthochinon in Parallele stellen. Wie dieses reagiert sie mit der Carbonylgruppe 3 mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin unter B. von Verbb., die mit denen aus Oxythionaphthen und salpetriger S., resp. Diazobenzol erhältlichen stellungsisomer sind (VII. u. VIII.), ferner als α -Diketon mit o-Diaminen unter B. von Chinoxalinderivaten (IX.).

In die Augen fallender sind die Analogien mit dem Isatin. Es ist zwar etwas gelber als dieses, mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich sogar fast ohne Zers. destillieren, aber die charakteristischen Farbenrkk. mit Thiophen (Indophenr.) und Piperidin sind fast identisch; von Alkalien wird es in der gleichen Weise aufgespalten wie Isatin, und die entstehende Phenylmercaptanglyoxalsäure (X.) verhält sich ganz analog der o-Aminophenylglyoxalsäure (Isatinsäure) und geht in freiem Zustand sehr leicht wieder in ihr Anhydrid zurück. Daß die Einw. von Alkalien in der Tat in der Weise zu erklären ist, zeigt sich daraus, daß aus der alkal. Thio-

naphthenchinonlsg. mit Chloressigsäure zunächst ein Phenylglyoxalsäurederivat (XI.) entsteht, welches beim Erwärmen mit NaOH unter Verlust von W. in die Phthalsäure der Thionaphthenreihe, die 2,3-Thionaphthendicarbonsäure (XII.), übergeht. Anders verlaufen die durch Alkalien bewirkten Spaltungsrrk. beim Thionaphthenchinonanilid (V.); hier verläuft die Zers. unter B. von Phenylcarbylamin u. Thio-salicylsäure, aber nicht sehr glatt. Leicht und fast quantitativ erfolgt jedoch die Aufspaltung des Thionaphthenringes zwischen C⁹ und C⁸ bei den Methyl- oder Acetylderivaten des Nitrosooxythionaphthens (XIII., XIV.), es entsteht Rhodanbenzoesäure (XV.), die je nach den Versuchsbedingungen event. weiter zu Thio-salicylsäure zers. wird.



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Thionaphthen*, C_6H_4S (I). Thioindigorot gibt bei der trockenen Dest. mit Zinkstaub (nach H. KLABER) ölige Destillate vom naphthalinähnlichen Geruch des Thionaphthens, aus denen sich letzteres aber nicht isolieren ließ; ebenso wenig bei der Zinstaubdest. des dem Indoxyl entsprechenden Oxythionaphthens; dagegen entsteht es aus dem Oxythionaphthen II. oder dem Na-Salz der Oxythionaphthencarbonsäure, gel. in 10 bis 15 Tln. Eg., bei ca. 2-stünd. Kochen mit Zn-Staub am Rückflußkühler unter Zusatz kleiner Mengen HCl. Krystallinische M., F. 32°, Kp. 221—222°; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; ähnlich riechend dem Naphthalin, besonders dem unreineren Handelsprodukt; l. in konz. und schwach rauchender H_2SO_4 mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen unter B. einer wasserl. Sulfosäure fast vollständig verschwindet; gibt eine Quecksilberacetatverb., $C_6H_4S.HgC_2H_3O_2$; swl. flimmernde Blättchen. Thionaphthen scheint im Steinkohlenteer, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Menge vorzukommen. — *2-Brom-3-oxythionaphthen* (III.); aus Oxythionaphthen in der fünffachen Menge Eg. und Br; farblose Nadeln (aus leicht sd. Lg.), F. ca. 88°, sl. in Lösungsmitteln, unl. in W. — *2-Chlor-3-oxythionaphthen*; entsteht beim Chlorieren von Oxythionaphthen in Eg., schwierig erstarrendes Öl. — *2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen*, $C_6H_4OBr_2S$ (IV.); aus Oxythionaphthen in der zehnfachen Menge Eg. (oder in Bzl., Chlf. u. CS_2) u. der berechneten Menge Br unter Wasserkühlung; bräunlichgelbe, dicke, tafelförmige Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 132°; unl. in W., wl. in Lg., sonst zll.; gibt in A. mit 3 Mol. Anilin oder Anilin + Natriumacetat *Thionaphthenchinonanilid*, $C_{14}H_9ONS$; gelbrote Blättchen (aus A.), F. 150—151°; zll. in organischen Lösungsmitteln. Ebenso entsteht mit p-Toluidin *Thionaphthenchinon-p-toluidid*, braunrote Nadeln (aus A.), F. 159°. Beide Alphyli-

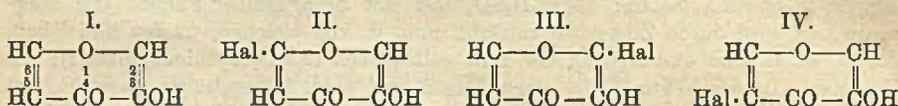
lösen sich in starken Mineralsäuren in der Kälte ohne Veränderung mit dunkelrotbrauner Farbe; bei gelindem Erwärmen (60° mit H_2SO_4 1 : 1) scheidet sich *Thionaphthenchinon*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ (VI.) ab; entsteht auch aus 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen, gel. in Eg., beim Erwärmen mit einer essigsäuren Lsg. der berechneten Menge Bleizucker; ferner aus 2-Nitrosoxythionaphthen, suspendiert in 20–30 Tln. verd. HCl (1 : 1), beim Erhitzen mit Eisenfeile; gelbe Prismen (aus A.), Nadeln (aus h. W.), F. 121° ; Kp. ca. 247° ; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und erteilt denselben süßlichen Geruch; wl. in k. Lg., ll. in Eg., A., Aceton, Bzl., wl. in Sodalg., ll. in h. verd. NaOH; konz. H_2SO_4 löst mit orangegelber Farbe. Die essigsäure Lsg. wird durch Zinkstaub entfärbt unter B. von weichen, weißen Nadelchen, die in W. ll. sind und sich an der Luft gelb färben (2,3-Dioxythionaphthen?); mit Zinkstaub in der Wärme oder nach Zusatz von verd. Mineralsäure entsteht fast quantitativ Thionaphthen. — *Thionaphthenchinon-3-oxim*, *3-Nitroso-2-oxythionaphthen*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NS}$ (VII.); hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 186° ; swl. in W., l. in Bzl., sl. in A. und Ä.; gibt bei der Reduktion eine Aminoxyverb., die sich an der Luft rot färbt. — *Thionaphthenchinon-3-phenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (VIII.); orangefarbene Krystalle (aus A.), F. $165\text{--}166^\circ$; fast unl. in Ä., verd. SS. u. Alkalien, wl. in A., ll. in Bzl. — *Chinoxalinverb.* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ (IX.); aus äquivalenten Mengen Thionaphthenchinon und o-Phenylendiamin in 10 Tln. Essigsäure beim Erwärmen mit etwas HCl; Krystalle (aus h. A.), F. $166\text{--}167^\circ$; ll. in Bzl., wl. in A.

Aus Thionaphthenchinon in 10%ig. Sodalg. und sodaalkal. Lsg. von Chlor-essigsäure entsteht das Na-Salz (schwach gelb, zwl., unl. in Ä.) der *Phenylthioglykol-o-glyoxalsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$; hellgelbe Krystalle (aus wenig W.), F. $168\text{--}169^\circ$ unter Aufschäumen, sl. in W., A. und Ä., wl. in Chlf., kaum l. in Bzl. und Lg.; gibt mit Phenylhydrazin ein gelbes Hydrazon, beim Erwärmen mit H_2SO_4 CO und Phenylthioglykol-o-carbonsäure. — *Thionaphthen-2,3-dicarbonssäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (XII.); farblose Nadeln (aus h. W.), F. $249\text{--}251^\circ$; ll. in A., wl. in Ä., Chlf. und h. W., swl. in Bzl. u. Lg.; gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Thionaphthengeruch, beim Schmelzen mit Dimethyl-m-aminophenol einen rhodaminartigen Farbstoff. — Na-Salz; weiße Nadelchen. — *2-Nitroso-3-oxythionaphthen* (*Thionaphthenchinon-2-oxim*), $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NS}$; aus Oxythionaphthen in verd. NaOH oder oxythionaphthencarbonsaurem Na in H_2O , NaNO_2 und HCl; gelbrote bis braunrote, nadelförmige Krystalle (aus verd. A.), F. ca. 172° unter Zers., sl. in A., Aceton, Eg., Pyridin, zll. in h. W., fast unl. in k. W. und Lg., l. in Alkalien u. kohlen-sauren Alkalien mit gelbroter Farbe. — Na-Salz; orangegelbe Krystalle, gibt mit Dimethylsulfat bei ca. 50° den *Methyläther*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (XIII.); rötlichgelbe Nadeln (aus h. A.), hellgelbe Nadelchen (aus W.), F. 125° ; gibt mit alkoh. NaOH einen blauen Farbstoff, der beim Stehen mißfarbigrot wird. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (XIV.); gelbe Nadeln (aus h. Xylol), F. 174° , wl. in A., unl. in verd. Alkalien. — *Benzolsulfoverb.*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CO})\text{N}\cdot\text{O}$.

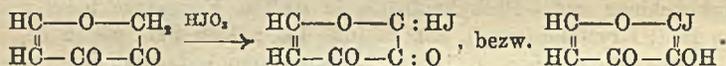
$\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; aus Nitrosooxythionaphthen und Benzolsulfochlorid beim Erwärmen mit der sechsfachen Menge Pyridin; gelbe Nadelchen (aus sd. Xylol), F. 231° , wl. in Bzl., A. und Ä., l. in Xylol und Eg., unl. in k. verd. NaOH. — Die Nitroverb. gibt mit Reduktionsmitteln in der ersten Phase *2-Amino-3-oxythionaphthen*, das aber wegen der leichten Zersetzlichkeit in andere Substanzen umgewandelt wird. Zinkstaub und NH_3 oder NaOH wirken entfärbend; mit Luft scheidet sich aus der Fl. Thionaphthen aus; Zinkstaub und Eg. wirken ebenfalls entfärbend; mit Luft färbt sich das Filtrat grün, dann blau, und mit Mineralsäuren fallen rote Nadeln (aus A.) aus, die durch alkal. wirkende Salze ebenfalls blau werden; es tritt wahrscheinlich Farbstoffbildung durch Vereinigung zweier Moleküle Aminoxythionaphthen unter Austritt von 1 Mol. NH_3 ein. Aus Nitrosoxythionaphthen, Eg., Essigsäureanhydrid u. Zinkstaub entsteht *Acetylaminooxythionaphthen*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$, farb-

lose Nadelchen (aus A.), F. 189,5°. — *o*-Rhodanbenzoesäure, $C_6H_4O_2NS$ (XV.), F. 166°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 227—42. 8/2. [16/1.] Chem. Lab. d. technol. Gewerbe-museums in Wien.) BLOCH.

J. Compagno, *Über die Konstitution der Halogenverbindungen des 3-Oxy- γ -pyrons*. Die Pyromekonsäure (*3-Oxy- γ -pyron*) (Formel I.) liefert mit Halogen die Verb. $C_6H_4O_2J$, $C_6H_4O_2Br$ u. $C_6H_4O_2Cl$, die sämtlich noch die Phenolgruppe der Pyromekonsäure aufweisen und daher eine der drei Formeln (II.—IV.) besitzen



müssen. Für die Jodpyromekonsäure, die zuerst von BROWN (LIEBIGS Ann. 92. 321) beschrieben, ist die Formel III. anzunehmen, da sie nach PERATONER u. LEONARDI (Gaz. chim. ital. 28. II. 297) aus der Pyromekonsäure durch Jodsäure entsteht und diese Bildungsweise (vgl. ANGELI, Gaz. chim. ital. 23. I. 430; II. 97) für die Substitution eines Methylenwasserstoffs spricht, gemäß dem Schema:



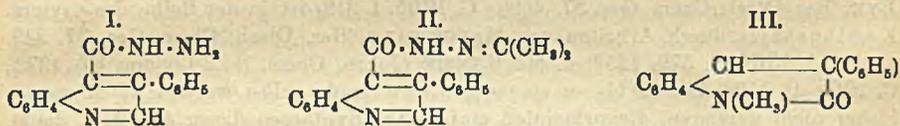
Für die Brom- und Chlorverb. könnte man aus Analogie die entsprechenden Formeln annehmen. Weitere Vers. bestätigten diese Auffassung, indem die aus Comensäure leicht erhaltliche Bromcomensäure von MENNEL (Journ. f. prakt. Ch. 28. 465) bei der Dest. Brompyromekonsäure ergibt.

Experimenteller Teil. B. der Brompyromekonsäure. a) Durch Einw. von Br auf 3-Oxy- γ -pyron. Die Angaben von BROWN (l. c.) sind sehr ungenau. Man erhält eine Ausbeute von 50%, wenn man zu einer k. gesättigten wss. Lsg. von Pyromekonsäure vorsichtig Bromwasser (3,5%), etwa 60 ccm pro g S., fügt. Nach der Sublimation bei 130—140° nadelförmige Krystalle, $C_6H_4O_2Br$, F. 182°. Liefert in äth. Lsg. mit Diazomethan den *Methylester* $C_6H_4O_2BrCH_3$, weiße Nadeln (aus einem Gemisch gleicher Teile Bzl. + PAc.), F. 99°, l. in W. und fast allen organischen Solvenzien. — b) Durch Dest. von Bromcomensäure. Die Dest. gelang noch am besten, wenn die S. (vgl. PERATONER und CASTELLANA, Gaz. chim. ital. 36. I. 21; C. 1905. II. 679; 1906. I. 1106) fein gepulvert im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr mehrere Stunden bei 250° indirekt, z. B. durch sd. Erdölfraktionen unter Durchleiten von trockenem CO_2 , erhitzt wurde. Die Ausbeute war auch in diesem Falle minimal, da Zers. unter Br., bezw. HBr-Entwicklung eintritt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 73—81. 19/1. Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Wilhelm Königs u. Karl Bernhart, *Notiz über N-p-Oxybenzylpiperidin*. Das *Anisylchlorid*, $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$, wird aus Anisalkohol und PCl_5 in Ä. als leicht bewegliche Fl. erhalten. — Das Chlorid gibt mit Piperidin das *N-Anisylpiperidin*; Öl; Kp_{712} . ca. 283°. — Pikrat. Krystalle, F. ca. 163°. — Beim Kochen mit konz. HBr liefert das Anisylpiperidin das HBr-Salz des *N-p-Oxybenzylpiperidins*, $C_{12}H_{17}ON \cdot HBr$; Krystalle aus verd. HBr; F. ca. 216°. — Die freie Base krystallisiert aus A. oder Essigester in Prismen vom F. ca. 140°. Gibt man zu einer wss. Lsg. des HBr-Salzes überschüssiges Bromwasser, so werden Tribromphenol, Piperidin und Formaldehyd erhalten. Letzteres scheint kein primäres Spaltungsprod. zu sein. — Bei der Einw. von Brom auf das HBr-Salz entsteht das HBr-Salz einer bromierten Base.

Diese wird aus dem Salz durch Na_2CO_3 abgeschieden, hat die Zus. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ONBr}$, und krystallisiert aus A. oder Essigäther in gelblichen, in Ä. swl. Säulen vom F. ca. 182° (Zers.). — HBr-Salz. Farblose Prismen aus verd. HBr, F. ca. 223° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 499—500. 22/2. [7/2.]) SCHEMIDT.

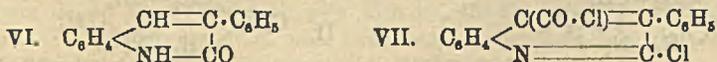
H. Hübner, β -Phenylierte Abkömmlinge des Chinolins. Durch 3 stdg. Kochen des β -Phenylcinchoninsäurehydrazids (I.) mit Benzaldehyd in A. erhält man das Benzalderivat, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, das nach dem Umlösen aus A. bei 232° schm. — Analog liefert das Kochen des Hydrazids mit Aceton das β -Phenylcinchoninsäuredimethylmethylendhydrazid (II.) vom F. 191°. — Das bisher nur als Öl beschriebene β -Phenylchinolin gewann Vf. durch Erhitzen der α -Carbonsäure auf 15° über ihren F., Reinigen der Base über das Chlorhydrat und Umkrystallisieren aus Ä. in durchsichtigen Tafeln vom F. 52°; ll., außer in Eg. — Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 205°. — β -Phenylchinolinjodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NJ}$. Gelbe



Nädelchen aus Methylalkohol; F. 224°. — F. des Jodäthylats 228°. — Wird das Jodmethylat mittels AgCl in das Chlorid verwandelt und letzteres dann mit alkal. Kaliumferricyanidlg. oxydiert, so erhält man, allerdings mit nur geringer Ausbeute, das *N*-Methyl- β -phenyl- α -chinolon (III.) vom F. 138°. — Phenylessigsäureanhydrid liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit Isatin auf 180° u. Befreien des Prod. von harzigen Substanzen durch Erwärmen mit Bzl. eine Ausbeute von 60% an α -Oxy β phenylcinchoninsäure (IV.); Krystalle aus Bzl. + A.; F. 291°; ll. in A., sonst swl. — Das aus W. + etwas AgNO_3 krystallisierende Ag-Salz hat die Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NAg} + \text{H}_2\text{O}$. — Der Methyl ester, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$, wurde durch Kochen des entwässerten Ag-Salzes mit CH_3J in Bzl., sowie aus dem Chlorid der S. u. Methylalkohol erhalten, Krystalle aus verd. A.; F. 258—259°; zll. in A., Bzl., sonst swl. — Das α -Oxy- β -phenylcinchoninsäurechlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl}$, entstand bei 3-stdg. Erhitzen der S. mit Thionylchlorid im Rohr auf 100°; Krystalle aus Chlf. + Lg.; F. 234°. — Beim



Einleiten von NH_3 in seine Chlf.-Lsg. wurde das Amid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$ (Krystalle aus A.; F. 296—298°), beim Schütteln mit 50%ig. Hydrazinhydrat das Hydrazid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ (Krystalle aus verd. A.; F. 298°, nur in h. A. ll.), und beim Erhitzen mit Anilin das Anilid, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (Krystalle aus A. + W.; F. 313°), gewonnen. — Wird die S. IV. 30—40° über ihren F. erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von CO_2 in α -Oxy- β -phenylchinolin (V.) über; Nädelchen aus Bzl.; F. 235° (vgl. PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1294; C. 98. II. 213); da die Verb. in Ätzalkalien fast unl. ist, wird sie wohl besser als β -Phenylcarbostyryl (VI.) formuliert. — Bei 3-stdg. Erhitzen der α -Oxy- β -phenylcinchoninsäure mit überschüssigem

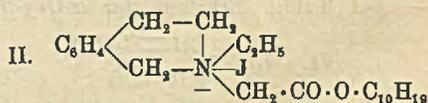
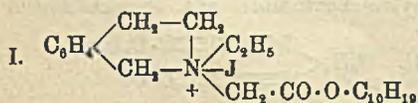


Thionylchlorid auf 180° resultierte das α -Chlor- β -phenylcinchoninsäurechlorid (VII.), das, aus wenig Lg. umkrystallisiert, bei 163° schm. — Beim Einleiten von NH_3 in seine Chlf. + Lg.-Lsg. ging es in das Amid, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$ (Krystalle aus A. + Eg.; F. 302°), und beim Kochen mit sehr verd. NaHCO_3 -Lsg. in die freie S.,

$C_{16}H_{10}ON_2Cl$, über; Krystalle aus Chlf + Lg., F. 226°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 482—87. 22/2. [7/2.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

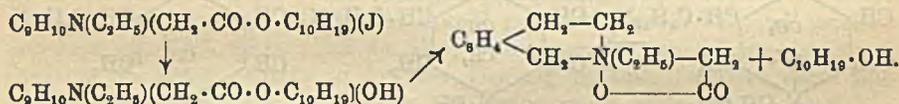
St. von Nlementowski, *Über die Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 896—98. Oktober. — C. 1907. II. 1847.) JOST.

E. Wedekind und O. Wedekind, *Stereoisomerie durch Kombination von asymmetrischem Stickstoff mit asymmetrischem Kohlenstoff und das Problem der asymmetrischen Synthese bei Ammoniumbasen (XXXI. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom; Fortsetzung von S. 46)*. Das Problem der asymm. Synthese (vgl. hierzu E. FISCHER, SLIMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2575; C. 1903. II. 621), das neben seiner theoretischen Bedeutung auch in bezug auf die Frage von Wichtigkeit ist, wie das Auftreten von aktiven Verbb. in der Natur zu deuten sei (vgl. BYK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4696; C. 1905. I. 318) ist in der Reihe des asymm. Kohlenstoffs durch Arbeiten von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 349. 1368; C. 1904. I. 579. 1252) u. MC KENZIE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1373; C. 1905. II. 1526) bereits bis zu einem gewissen Grade gelöst worden; doch war es bisher nicht gelungen, die prinzipiell einfachsten Synthesen dieser Art, d. h. die B. aktiver Formen in aktiven Solvenzien, zu realisieren. Von der Annahme ausgehend, daß diese Aufgabe beim asymm. Stickstoff leichter lösbar sein würde, haben Vf. versucht, aktives *Methylallylphenylbenzylammoniumjodid* in aktiven Lösungsmitteln, wie *d*-Limonen, *l*-Menthol, *l*-Chlormethylmenthyläther etc., aus Methylbenzylanilin u. Allyljodid aufzubauen; der erhoffte Erfolg blieb jedoch aus, obwohl durch starkes Verd. der Gemische für langsamen Verlauf der Addition gesorgt wurde. Demnach scheint auch hier das aktive Medium während der B. des asymm. Komplexes keinen bestimmenden oder bevorzugenden Einfluß auf einen der optischen Antipoden auszuüben, vielmehr wird stets eine — wenn auch nur lockere — Verknüpfung des kohlenstoffaktiven Restes mit dem betreffenden Ammoniumradikal notwendig sein. Diese Bedingung mußte in der Stickstoffreihe ebenfalls leichter zu erfüllen sein, da es hier nur darauf ankam, an eine tertiäre asymm. Base ein solches kohlenstoffaktives Alkylhalogenid anzulagern, aus dem später ohne starke chemische Eingriffe der aktive Bestandteil wieder entfernt werden konnte. Als Amine von der erforderlichen mittleren Basizität kamen vor allem das *N*-Äthyltetrahydroisochinolin und das *Methylisobutylbenzylamin*, sowie als halogenhaltiger Addend der *Jodessigsäure-l*-menthylester in Betracht. In der Tat zerlegte sich der aus erstgenannter Base entstehende *N*-Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-*l*-menthylester, $C_9H_{10}N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19})(J)$, schon beim Umkrystallisieren in 2 Fraktionen von verschiedener Löslichkeit u. optischer Drehung, die bei ungleichem F. u. Krystallhabitus dieselbe Zus. aufwiesen. Von den so gewonnenen Stereoisomeren lag die + — Verb. I. in dem niedrighschm. Jodid vom Zers.-Punkt 153° und dem $[\alpha]_D = -17,57^\circ$, die — — Verb. dagegen in dem hochschm. Jodid vom Zers.-Punkt 173° und dem $[\alpha]_D = -44,87^\circ$ vor. Verss., die Isomeren ineinander umzuwandeln oder in identische Derivate überzuführen, schlugen dagegen fehl. — Dieser neue Fall



von Stereoisomerie mit asymm. Stickstoff ist von prinzipiell anderer Art als die von JONES und SCHOLTZ untersuchten Isomerien, bei welchen kohlenstoffaktive Tertiärbasen mit inaktiven Halogenalkylen kombiniert wurden. In der Kohlenstoff-

reihe würde bei den durch 2 asymm. C-Atome hervorgerufenen Isomerien ein solcher Unterschied allerdings nicht in Betracht kommen, da hier beide asymm. Zentren in dem gleichen Element liegen; bei der Kombination von asymm. N mit asymm. C machen sich dagegen Unterschiede in den beiden Zentren geltend, wie z. B. daraus hervorgeht, daß in gewissen Solvenzien (vor allem Chlf.) die Drehung bald um einen bestimmten Betrag kleiner wird, weil das asymm. N-Atom starke Neigung zur Autoracemisation besitzt. In dem von den Vff. untersuchten Beispiel war die Chlf.-Lsg. der beiden stereoisomeren Salze jedoch optisch beständig, ähnlich wie auch die *d*-Camphersulfonate aktiver Ammoniumbasen in dem gleichen Solvens keine partielle Autoracemisation erleiden; dagegen kam die polarimetrische Labilität des N-haltigen Complexes nach Entfernung des asymm. Kohlenstoffs auch hier sofort zum Ausdruck. — Obwohl nach erfolgter Trennung der in annähernd gleichen Mengen entstandenen stereoisomeren Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester an eine eigentliche asymm. Synthese nicht mehr zu denken war, haben Vff. doch versucht, ob nach Eliminierung des aktiven Kohlenstoffkomplexes aus jedem der beiden Salze Verbb. resultieren würden, deren entgegengesetzte Drehung auf Rechnung des aktiven Stickstoffs zu setzen war. Verseifung mittels SS. oder Alkalien führte nicht zum Ziel, dagegen wurde bei der *Einw. von Silberoxyd* eine unter Abspaltung des Menthols verlaufende Selbstverseifung festgestellt, an welche sich die B. stickstoffaktiver Betaine anschloß:



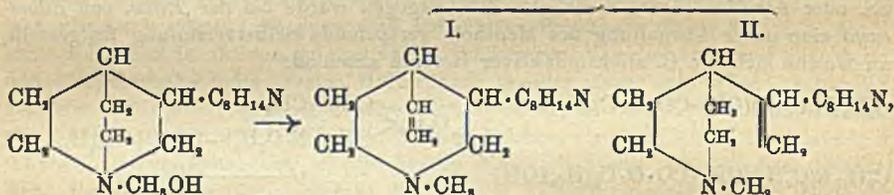
Das höher schm. Jodid lieferte eine links-, das tiefer schm. eine ebenso stark rechtsdrehende Lsg., die — wie zu erwarten stand — nach einigen Tagen inaktiv wurden. — Die Betaine aus den Äthylverbb. waren nicht rein zu erhalten, während aus dem niedrigeren Homologen, das *N*-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester, ein schön krystallisiertes, später genau zu beschreibendes Betain resultierte. — Auch bei dem *Additionsprod. von Jodessigsäure-l-menthylester und Methylisobutylbenzylamin* zeigten sich Anzeichen von Stereoisomerie: das eine Salz war fest, krystallisierte gut u. besaß ein $[\alpha]_{\text{D}} = -28,9^\circ$, das andere war zwar ebenfalls aktiv, blieb jedoch amorph und ließ sich nicht vollständig reinigen.

Zur Umwandlung in den *Jodessigsäure-l-menthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{J}$, wurde die analoge Chlorverb. (EINHOEN, JAHN, Arch. der Pharm. 240. 646; C. 1903. I. 399) in alkoh. Lsg. 3 Stdn. mit KJ gekocht; Ausbeute 75%, der Theorie. Öl; Kp_{72} . 165°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -47,29^\circ$; färbt sich beim Aufbewahren braun; lieferte mit Kairolin, Methyläthylanilin u. -p-toluidin dickflüssige, nicht krystallisierbare Additionsprodd., mit Isokairolin ein durchsichtiges Glas; mit *Methyläthylisobutylamin* (u. anscheinend auch mit Äthylpropylisobutylamin) entstanden infolge einer „Ausweichreaktion“ die Jodhydrate der tertiären Basen, von denen das erstere, aus Aceton umkrystallisiert, bei 132° schm. — Die Vereinigung des Jodessigsäure-l-menthylesters mit dem Methylisobutylbenzylamin ergab den *Methylisobutylbenzylammoniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{NJ}$, innerhalb 3 Tage als zähe M.; krystallinisches Pulver aus Aceton + Ä., bezw. Methylal; zers. sich bei 151,5°; $[\alpha]_{\text{D}} = -28,97^\circ$. In den Mutterlaugen fand sich ein in Ä. unl., bräunliches, amorphes Salz, das optisch inaktiv war, obwohl es beim Erwärmen mit KOH Menthol abspaltete. — Die Anlagerung des Jodessigsäure-l-menthylesters an das *N*-Äthyltetrahydroisochinolin muß unter Kühlung vorgenommen werden; aus der Aceton-Essigesterlsg. des Prod. erhält man beim fraktionierten Fällen mit Ä. zunächst kleinschuppige Kryställchen, die sich bei 172—173° zers.; durch mehrfaches Umlösen aus Methylal erhöht sich

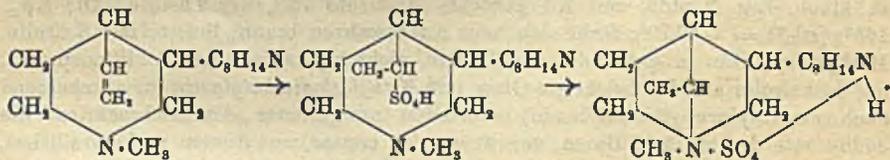
der Zers.-Punkt auf 183° u. das $[\alpha]_D$ auf $= -44,87^{\circ}$. — Aus den Mutterlaugen fällt Ä. feinpulverige Kryställchen, deren Zers.-Punkt sich durch Umkrystallisieren von 148° auf 153° emportreiben läßt; $[\alpha]_D = -14,54^{\circ}$. — Beide *N*-Äthyltetrahydroisochinolinumjodidessigsäure *l*-menthylester werden von Alkalien leicht verseift, die sich bildenden Prodd. konnten indessen von anorganischen Beimengungen nicht befreit werden. — Von den entstehenden Betainen zers. sich das aus dem hochschm. Jodid bei 232° , das aus dem tiefschm. Jodid gegen 223° . — Die Selbstverseifung der stereoisomeren Ammoniumbasen, die beim Schütteln der alkoh. Jodidlsg. mit feuchtem Silberoxyd eintrat, lieferte die Betaine ebenfalls in amorpher Form; in alkoh. Lsg. drehte das Derivat des Jodids vom Zers.-Punkt $153^{\circ} +0,21^{\circ}$, das aus dem Jodid vom Zers.-Punkt 183° dagegen $-0,19^{\circ}$; nach 2-tägigem Stehen waren die Lsgg. beider inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 456–63. 22 2. [11/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Konstitution der α - und β -Methylsparteine und des Isosparteins*. Die Zers. des α -Methylsparteiniumhydrats in α - u. β -Methylspartein kann sich in folgender Weise vollziehen:

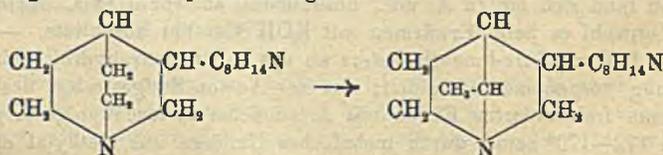


ohne daß es zur Zeit möglich ist, jedem Isomeren die ihm zukommende Konstitution zuzuerteilen. Die Isomerisierung der α -Methylsparteinsalze in Isosparteinderivate läßt sich bei beiden Formeln leicht erklären. Erteilt man z. B. dem α -Methylspartein die Formel I, so ist anzunehmen, daß bei der Einw. von W. auf das Dijodhydrat dieser Base eine Dissoziation des Salzes eintritt, wobei eine teilweise Anlagerung von HJ an die Doppelbindung (das J an das tertiäre C-Atom) stattfindet, unter B. des Jodhydrats einer jodierten Base, welche durch KOH in das Isosparteinjodmethylat verwandelt wird. In analoger Weise dürfte sich die B. des letztgenannten Salzes bei der Zers. des α -Methylsparteindijodhydrats durch Alkali erklären lassen. Auch die Isomerisierung des α -Methylsparteinsulfats in Isosparteinsulfomethylat dürfte in gleicher Weise verlaufen:



Aus BaJ_2 u. dem Sulfomethylat entsteht dann das Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats.

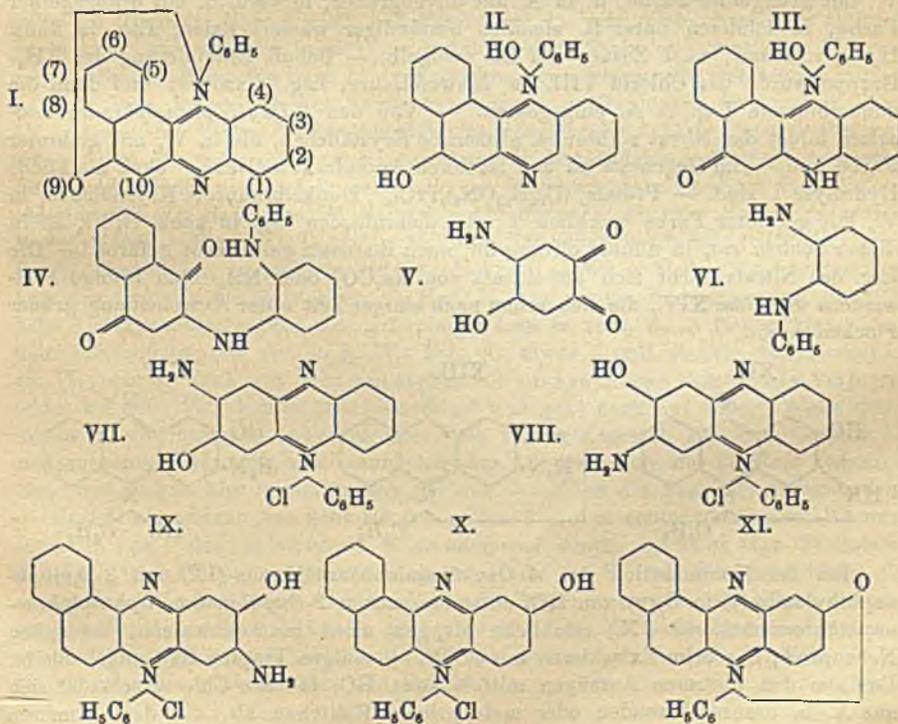
Das Isospartein leitet sich demnach vom Spartein durch die Umwandlung eines Piperidinringes in einen Pyrrolidinring ab:



Diese Isomerisierung bildet einen direkten Beweis für die Ggw. von wenigstens einem Piperidinkern im Spartein. Die Unfähigkeit des β -Methylsparteins zur Isomerisierung muß wahrscheinlich mit der Annahme erklärt werden, daß diese Base sich nicht durch Sprengung eines Piperidinkerns, sondern eines anderen Kernes bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 79—82. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

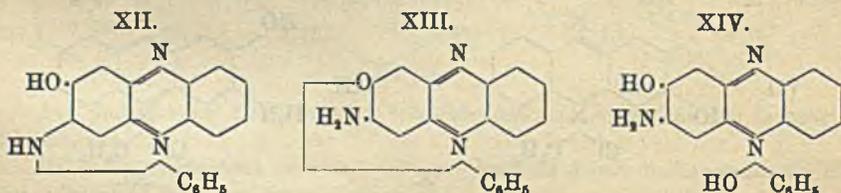
F. Kehrman und R. Schwarzenbach, *Zur Kenntnis der Prasindone*. Als „Prasindone“ hat KEHRMANN die (blaugrün bis grün gefärbten) inneren Anhydride von solchen Oxyazoniumbasen bezeichnet, bei welchen die OH-Gruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff steht; am besten untersucht sind bisher das Dinaphthoprasindon (KEHRMANN, SUTHERST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 946; C. 99. I. 1036) und das 3-Dimethylaminophenonaphthoprasindon (KEHRMANN, AEBI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 932; C. 99. I. 1033). — Das letzterem zugrunde liegende *Phenonaphthoprasindon* (I.) ist nur in Form eines *Hydrats* (blaugrüne, in W. etwas l. Nadeln) bekannt, das sich leicht in ein Isomeres (rotbraune, in Bzl. l. Prismen) verwandelt. Die Konstitution dieser beiden Hydrate ist früher durch die Formeln II. und III. ausgedrückt worden, von denen die letztere jedoch durch IV. zu ersetzen sein dürfte, da die Verb. keine basischen Eigenschaften hat und auch im übrigen mehr das Verhalten eines offenen Anilinochinonderivats zeigt.

Die *Kondensation des 4-Amino-5-oxybenzochinons-(1,2)* (V.) mit *o-Aminodiphenylamin* (VI.) bei Ggw. von HCl konnte sowohl zum Azoniumsalz VII., wie auch zu dem Isomeren VIII. führen; daß die Rk. jedoch unter den von Vff. iunehaltenen Bedingungen fast quantitativ in letzterer Richtung verläuft, ließ sich durch Entamidieren beweisen. Die Entfernung der Aminogruppe hätte, falls Formel VII. für das Hauptprod. zuträfe, zu dem sehr beständigen Chlorhydrat des Aposafranons



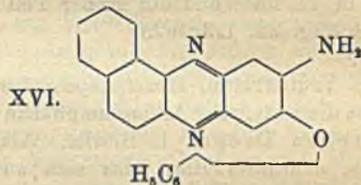
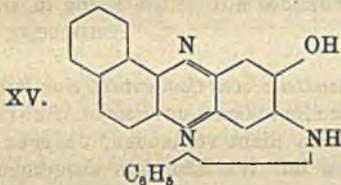
führen müssen, während in Wirklichkeit ein äußerst unbeständiges Prasindon erhalten wurde, dessen Isolierung in reinem Zustande nicht gelang. — Die *Kondensation des Aminoxybenzochinons V. mit 1-Amino-2-anilinnaphthalin* [*N*³-Phenyl-naphthylendiamin-(1,2)], $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ergab das 2-Oxy-3-amino-N-phenylphenonaphthazoniumchlorid (IX.), aus welchem durch Eliminieren der NH_2 -Gruppe das Chlorid X. entstand. Aus diesen Salzen durch Abspaltung von HCl die entsprechenden Prasindone darzustellen, gelang nicht; doch existiert ein dem Prasindon XI. zugehörendes, recht beständiges Hydrat. — Die Entstehung prasindonartiger Anhydride muß nach diesen Erfahrungen an weit engere konstitutionelle Bedingungen gebunden sein, als die B. der isomeren Rosindone.

2-Oxy-3-amino-N-phenylphenazoniumchlorid (VIII.) entstand bei 3-stdg. Kochen von 4-Amino-5-oxylbenzochinon-(1,2) mit o-Aminodiphenylaminchlorhydrat u. verd. HCl in A.; dunkelbraunrote Krystalle aus A.; in h., sehr verd. HCl. unzers. l., in W. dagegen nur unter partieller Hydrolyse mit gelblich blutroter Farbe. — Das *isomere Chlorid* VII. des von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3435; C. 1905. II. 1500) aus Aposafranon + $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ erhaltenen 2-Aminoaposafranons findet sich in nur geringer Menge in der Mutterlauge. — Aus der wss. Lsg. des Chlorids VIII. fällt KHCO_3 eine Base $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (XII. oder XIII.); rotbraune Blättchen oder Nadeln aus Bzl., zers. sich oberhalb 300°; in W. u. Ä. fast unl., zll. in A., Eg., schwerer in Holzgeist und Bzl.; die dichroitische Lsg. in k., konz. H_2SO_4 erscheint im durchfallenden Licht in dünner Schicht olivengrün, in dicker purpurrot, nach Wasserzusatz rot, dann orange. — Ein wahrscheinlich von XII. abzuleitendes *Diacetylderivat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$, entstand beim Erwärmen der Base mit Acetanhydrid + Na-Acetat; dunkelgrüne, violett schimmernde Nadeln aus Methylalkohol, die sich bei etwa 290° zers.; unl. in k. W., verd. Laugen, wl. in sd. W. mit grügelber Farbe, ll. in A. mit olivengrüner, in verd. S. mit orange gelber Farbe, in letzteren unter B. ziemlich beständiger wasserl. Salze; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotbraun, nach Zusatz von Eis goldgelb. — Behufs Eliminierung der NH_2 -Gruppe wurde das Chlorid VIII. in schwefelsaurer Lsg. diazotiert und dann die dunkelblutrote Lsg. in A. eingegossen. — Von den 2-Oxy-N-phenylphenazoniumsalzen bildet das Nitrat rotbraune, glitzernde Kryställchen, die in W. mit gelbroter Farbe und — im Gegensatz zu den isomeren Aposafranonsalzen — ohne merkliche Hydrolyse l. sind. — Pt-Salz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_3)_2\text{PtCl}_6$. Dunkelbraunrote Kryställchen, in W. mit gelbroter Farbe merklich l.; die dichroitische Lsg. in konz. H_2SO_4 ist in dicker Schicht rot, in dünner olivengrün, nach Eiszusatz gelblichrot gefärbt. — Die Lsg. des Nitrats färbt sich auf Zusatz von Na_2CO_3 oder NH_3 blau infolge Freiwerdens der Base XIV., die sich schon nach einiger Zeit unter Ausscheidung grüner Flocken zers.



Bei der Kondensation des 4-Oxy-5-aminobenzochinons-(1,2) mit 2-Anilinnaphthylamin-(1) in Ggw. von HCl entstehen neben 2-Oxy-3-amino-N-phenylphenonaphthazoniumchlorid (IX.) reichliche Mengen eines braunschwarzen, amorphen Nebenprod., das beim Extrahieren mit sd. W. + einigen Tropfen HCl ungel. bleibt. Das aus den blutroten Auszügen mittels konz. HCl fällbare Chlorid scheidet sich aus A. in bronzeglänzenden oder metallgrünen Blättchen ab, die dem isomeren

2-Aminoisosorindonchlorid von O. FISCHER und ARNTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3807; C. 1907. I. 120) sehr ähnlich sind. Letzteres Salz war übrigens in den erwähnten Nebenprodd., sowie in den Mutterlaugen nicht nachzuweisen, obwohl es bei der Kondensation ebenfalls hätte entstehen können. — Das Chlorid XI. ist in sd. W. und A. mit gelb- bis blutroter Farbe l.; die alkob. Lsg. fluoresziert stark ziegelrot. Alkalien fällen die Base $C_{22}H_{15}ON_3$ (XV.) als in W. unl. Nd.; dunkelbraune Nadeln oder Körner aus A., die sich oberhalb 320° zers.; die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Eis blau, dann rotviolett, schließlich braunrot, worauf sich unter Entfärbung der Fl. das Sulfat als rotbrauner, krystallin. Nd. ausscheidet. — Das isomere *2-Aminoisosorindon* (XVI.) schm. dagegen bei 242° ; seine violettblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Eiszusatz grün, bezw. in dicker Schicht purpurrot, dann rot mit schwacher Fluorescenz; es liefert beim Entamidieren das violette *Isorosindon*, während aus der Base XV. hierbei das grünlichblaue Hydrat eines neuen Naphthoprasindons (vgl. weiter unten) gewonnen wird. — *N-Acetyl-derivat* der Base XV. Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol) der Zus. $C_{24}H_{17}O_2N_3$;



F. 242° ; unl. in W., verd. Laugen, wl. mit schmutzig violetter Farbe in A., leichter in h. Nitrobenzol (Lsg. in der Hitze grün, beim Erkalten rotbraun); ll. mit orangegelber Farbe in verd. HCl; die fast schwarze Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4 geht auf Eiszusatz über Violett und Fuchsinrot in orangerot über. Das Chlorid ist in k. W. swl., leichter in h. W. mit rötlichgelber Farbe und deutlicher Fluorescenz; Alkalien fällen die Base in dunkelrotbraunen Flocken, die sich beim Erhitzen in ein graues, krystallinisches Pulver verwandeln. — Das durch Entamidieren von IX. gewonnene *2-Oxy-N-phenylnaphthophenazoniumchlorid* (X.) bildet rotbraune, schon in k. W. mit dunkelorange-roter Farbe ll. Kryställchen; die Lsg. schmeckt bitter und scheint nicht zu fluorescieren; im Gegensatz zum isomeren Isorosindonchlorid wird das Salz vom W. demnach überhaupt nicht oder doch nur wenig hydrolysiert. — Nitrat, $C_{22}H_{15}O_4N_3$. Gelbrote Nadelchen. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{15}ON_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Ziegelroter, krystallinischer Nd.; fast unl. in W. — Soda fällt aus der wss. Lsg. des Chlorids die freie Base, $C_{22}H_{16}O_2N_3$, in grauen Nadelchen aus, die sich beim Umkrystallisieren aus der grünblauen Lsg. in verd. A. in fast schwarze Nadeln verwandeln; fast unl. in k. W., Bzl., Ä., etwas l. (mit blavioletter Farbe) in sd. W.; bildet auch mit sehr schwachen SS. orangefarbene Salze. Die Verb. erleidet bei $180-200^\circ$ keinen Gewichtsverlust und geht auch auf andere Weise nicht in ein prasindonartiges Anhydrid über; sie dürfte demnach das dem Chlorid X. entsprechende Hydroxyd sein, wenn auch der Unterschied in der Färbung zwischen Base und Salzen hier ungewöhnlich groß ist. — Wird die Base mit Acetanhydrid + Na-Acetat erwärmt, so geht sie mit gelber Farbe u. starker hellgelber Fluorescenz in Lsg.; das entstandene *o-Acetylderivat* wurde in Form des Pt-Salzes, $(C_{24}H_{17}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$, analysiert; ziegelrotes, in k. W. wl. Krystallpulver; die schwarzblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Zugeben von Eis dunkelgrün, dann orangegelb; Ammoniak färbt die goldgelbe wss. Lsg. der Salze unter Abspaltung der Acetylgruppe schnell violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 472—81. 22/2 [27/1.] Mülhausen i. E. — Genf. Lab. von PICTET.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

Max Ohm, *Das Pfeilgift Curare*. Vf. beschreibt die von den Indianern des tropischen Südamerikas angewendete Herstellungsweise des Curare (Urari). Ferner teilt er die Untersuchungsergebnisse einiger Sorten davon mit, die er selbst im Lande gesammelt hat: Kalabasse I. Eine hellbraune, nach einiger Zeit dunkler werdende, gallertartige M., welche beim Erwärmen dünnflüssig wurde. In W. waren 70% l., vom Rückstand noch 20% in verd. A. U. Mk. waren im Rückstand Teile von Rinden und Blättern erkennbar. Die Asche betrug 9%, der Alkaloidgehalt 8%. — Kalabasse II., 2 Jahre alt. Dunkelbraune, fast schwarze M., die sich gegen W. und A. ebenso verhielt wie I., aber längere Zeit zur Lsg. brauchte. Es enthielt 10% Asche, 10,5% Alkaloide. — Topfcurare, in einem kleinen, mit Palmbast verbundenen Topf aus rotem Ton befindlich, angeblich von Cassiquare am oberen Orinoco. Der Inhalt bestand aus einer dunklen, krümeligen M., von der sich ca. 50% in W. löste und ein großer Teil des Rückstandes mit gelber Farbe in w. A. (Apoth.-Ztg. 23. 113. 8/2.)

HEIDUSCHKA.

E. F. Harrison, *Bemerkungen über die Bestandteile von Combretum Sundaicum*. Vf. hat die malaiische Antiopiumpflanze Combretum Sundaicum untersucht. Prüfung der rohen Droge. 1. Blätter. Alkaloide waren nicht vorhanden, dagegen ein grünes, amorphes Harz, das sich auch in den mit Weinsäurelsg. ausgezogenen Blättern wiederfand. Bei einer Probe konnte Vf. aus der äth. Ausschüttlung der alkal. Lsg. des Rückstandes der weinsauren Auszüge eine purpurrote, in Essigsäure l. amorphe Substanz isolieren. 2. Stengel. Sie enthielten keine Alkaloide, aber ein ähnliches Harz wie die Blätter. Außerdem noch eine durch S. ausfallende, in Ä. unl., amorphe, braune Substanz (C), die teilweise in A., fast ganz in wss. NH₃ l. war. — Prüfung der gerösteten Droge. Vf. beschreibt zuerst genau den Prozeß der Röstung. Die Unters. ergab nur ein Harz, das dasselbe der Rohdroge zu sein schien. Weiter untersuchte Vf. eine Abkochung einer Mischung der gerösteten Blätter und Stengel, wie sie ursprünglich besteht. Er isolierte daraus 0,676% (auf die Droge bezogen) eines braunen, amorphen, fast geschmacklosen Pulvers A, das l. in A. und Alkalien, unl. in Ä. war und wenig Asche hinterließ; 0,234% Harz B, ähnlich dem schon erwähnten; 0,27% eines braunen Pulvers C, das teilweise mit A identisch war, der in A. unl. Teil davon löste sich zum Teil in wss. NH₃. Der alkoh. Extrakt D des mit Soda eingedampften Rückstandes enthielt Tannin und Farbstoffe und Salze organischer SS. Glucoside konnten in dem Dekokt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die vom Dekokt zurückgebliebene Droge enthielt viel Harz B. — Abkochung der rohen Droge. Sie enthielt ein braunes, amorphes, in A. und h. verd. H₂SO₄ unl., in NH₃ und NaOH wl. Pulver, dessen Asche alkalisch und Fe-haltig war; ferner das Harz B und schließlich eine fast ganz in A. und völlig in NH₃ l. Substanz, die wahrscheinlich eine Mischung zweier von 3 Bestandteilen des Pulvers C war, ein Teil davon war identisch mit A. Der alkoh. Extrakt enthielt Tannin. Die Unters. der ungerösteten Droge auf Glucoside fiel positiv aus, der alkoh. Auszug und der wss. Aufguß enthielten FEHLINGSche Lsg. reduzierende Stoffe. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 52—54. 18/1.)

HEIDUSCHKA.

J. Stoklasa, unter Mitwirkung von E. Ernest und K. Chocensky, *Über die aerobe und anaerobe Atmung erfrorener Zuckerrübenpflanzen*. Vff. teilen die Resultate von Unterss. über die Intensität der aeroben u. anaeroben Atmung erfrorener Pflanzenorgane mit. Die Verss. wurden mit Zuckerrüben u. Kartoffeln ausgeführt.

Der Atmungsprozeß erstreckt sich nach dem Erfrieren nur auf einige Tage. Das Blattwerk der Zuckerrübe atmet in aerobem Zustande viel energischer als in anaerobem Zustande. Das gefrorene Blattwerk der Zuckerrübe atmet viel energischer als die Wurzeln. Die anaerobe Atmung der gefrorenen Pflanzenorgane steht zu der aeroben Atmung fast in demselben Verhältnis wie bei den nichtgefrorenen Pflanzenorganen. Im weiteren Verlauf der Unterss. konnten Vf. die Resultate von PALLADIN u. KOSTYTSCHEW (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 214—39; C. 1906. II. 616) über die B. von A. bei der anaeroben Atmung der Samenpflanzen bestätigen. Zymase u. Lactacidase werden durch das Gefrieren nicht zerstört. Vf. folgern aus ihren Verss., daß die anaerobe Atmung der erfrorenen Organe der Samenpflanzen der Zuckerrübe, sowohl des Blattwerkes als auch der Wurzel, sowie der Knollen der Kartoffeln eine alkob. Gärung ist. Zwecks Abtötung der Pflanzenorgane durch niedrige Temperaturen benutzten Vf. die Methodik von PALLADIN u. KOSTYTSCHEW (l. c.). (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 273—80. Febr. Prag. Versuchsstation für Zuckerind.)

BRAHM.

L. Grimbart, *Über ein thermolösliches, sog. Bence-Jones-Albumin.* Nach VILLE und DERRIEN gibt es ein BENCE-JONES-Albumin gar nicht, sondern nur eine Rk. von BENCE-JONES, die bei verschiedenen albuminoiden Substanzen zutrifft. Vf. berichtet über das Verhalten eines Harns, welcher 5,56 g NaCl u. 3,52 g thermolösliches Eiweiß pro l enthielt u. deutlich sauer reagierte. In seinen Eigenschaften gleicht dieses Albumin am meisten dem von MOITESSIER (Comptes rend. Soc. Biol. 1904. 498) beschriebenen, während es sich von dem von PATEIN u. MICHEL (Journ. Pharm. et Chim. [6] 20. 49; C. 1904. II. 467) studierten Eiweißkörper durch die Löslichkeit des HNO₃-Nd. in der Hitze, durch die unvollständige Koagulation bei 60° in Ggw. von 90%ig. A. und durch die unvollständige Koagulation bei 100° nach vorausgegangener Neutralisation unterscheidet. Während ferner das von VILLE und DERRIEN (Comptes rend. Soc. Biol. 1907. 679) beschriebene thermolösliche Albumin sich nach der Neutralisation in der Hitze nicht mehr koaguliert u. in Ggw. von NaCl seine ursprünglichen Eigenschaften wieder annimmt, wird das vom Vf. untersuchte Albumin im letzteren Falle völlig koaguliert, ohne sich in der Siedehitze wieder zu lösen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 97—101. 1/2.)

DÜSTERBEHN.

St. Saski, *Über anaerobe Mikroben in normalen Körpergeweben.* Vf. versuchte, durch eingehende Unterss. an gesunden Meerschweinchen u. Mäusen zu ermitteln, ob normale Körpergewebe auch lebensfähige, streng anaerobe Mikroben beherbergen können. Zur Kultivierung der in den Geweben enthaltenen Anaeroben hat sich Vf. hauptsächlich der sich aus den Unterss. von TAROZZI u. WRZOSEK ergebenden Methoden bedient. Es gelang Vf., aus Leber, Milz, Nieren, Mesenterialdrüsen, Lunge, Bronchialdrüsen, Knochen u. Muskeln 39 Bakterienstämme u. 2 Schimmelpilze zu züchten. Davon waren fakultative Anaeroben 21 Stämme = 53,8%, strenge Anaeroben 10 Stämme = 25,6% u. strenge Aerobien 8 Stämme = 20,5%. In einem Falle waren es außerordentlich kleine Streptokokken, in allen übrigen Fällen verschiedenartige Stäbchen. Sämtliche Keime erwiesen sich als nichtpathogen für Mäuse. Die Verss. stützen die Behauptung, daß die Gewebe eines normalen Organismus nicht immer keimfrei sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 255 bis 258. April 1907. Krakau. Jagellonische Univ. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.)

BRAHM.

Florence, *Das Blut und die roten Urine.* (Fortsetzung von Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 49; C. 1907. II. 641.) Vf. versucht, aus den bei einer Anzahl von Krankheiten (Cirrhose, Pneumonie etc.) auftretenden roten Urinen die färbenden Pigmente zu trennen und zu identifizieren. Durch Unters. von normalem Urin

ließ sich eine Methode zur Gewinnung von *Urocarmin* und *Uronigrin* ausarbeiten und feststellen, daß diese Farbstoffe nur in Spuren in den Blutininen vorkommen. *Urobilin* läßt sich leicht aus den sauren Urinen mit Essigester ausschiiteln und spektroskopisch nachweisen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 145—51. 16/2.)

LÖB.

A. Bach, *Zur Kenntnis der in Tyrosinase tätigen Peroxydase*. Nach früheren Verss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2126; C. 1906. II. 260) besteht die *Tyrosinase* ähnlich der gewöhnlichen Oxydase aus einer durch H_2O_2 ersetzbaren *Oxygenase* u. einer *Peroxydase*. Daß CHODAT (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 23. 265; C. 1907. II. 77) zu dem entgegengesetzten Resultat kommt, daß nämlich H_2O_2 hemmend auf die Tyrosinase wirke, liegt daran, daß CHODAT zu konz. H_2O_2 -Lsgg. angewandt hat, welche auch nach Angabe des Vf. tatsächlich von schädlichem Einfluß sind. Daß die Wrkg. der Tyrosinase durch passend verd. H_2O_2 -Lsgg. beschleunigt wird, ist neuerdings durch v. FÜRTH u. JERUSALEM (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 131; C. 1907. II. 928) bestätigt worden. — Zur quantitativen Best. der *Melaninbildung aus Tyrosin durch Tyrosinase* eignet sich folgende Titrationsmethode mit $KMnO_4$: 10 ccm des auf das 10 fache verd. tyrosinasehaltigen Saftes werden mit 10 ccm Tyrosinlg. (0,05% Tyrosin und 0,04% Na_2CO_3 enthaltend) und 30 ccm W. zusammengebracht, nach 24 Stdn. mit 1 ccm 10%ig. H_2SO_4 angesäuert und mit 0,002-n. $KMnO_4$ -Lsg. zur Entfärbung titriert. Die zur Entfärbung der ursprünglich bräunlichen Enzymlg. erforderliche Zahl von ccm wird in Abzug gebracht. Drei verschiedene Säfte aus *Russula delica* (I. aus jungen Pilzen, II. aus etwas geschädigten und III. aus bereits in Fäulnis übergegangenen Pilzen gewonnen) verbrauchten so 37,8, bzw. 13,6 und 8,3 ccm $KMnO_4$ -Lsg. Die Färbung vor Zusatz der $KMnO_4$ -Lsg. war tiefschwarz (mit schwarzem Sediment), bzw. schwarzviolett u. dunkelbraun. Wurde jedem Reaktionsgemisch von vornherein 1 ccm 0,05-n. H_2O_2 -Lsg. zugesetzt, so waren auch die aus Saft II. u. III. nach 24 Stdn. tintig schwarz. Nachdem zwecks Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 , 1 ccm Katalaselg. zugegeben war, wurden die Fl. titriert u. verbrauchten nunmehr 37,3, 26,7 u. 23,2 ccm $KMnO_4$ -Lsg. Saft I. war also in seiner Wrkg. nicht beeinflusst, die des Saftes II. verdoppelt, die von III. fast verdreifacht. H_2O_2 wirkt demnach auf die Tätigkeit der Tyrosinase umso mehr fördernd, je schwächer die ursprüngliche Enzymlg. ist, offenbar weil die Schwächung der Tyrosinase auf eine teilweise Vernichtung der Oxygenase zurückzuführen ist. Nach 6 Wochen langem Aufbewahren des Saftes II. bei Ggw. von Toluol hatte derselbe die Fähigkeit, für sich Tyrosin zu oxydieren, fast ganz eingebüßt, während er nach Zusatz von H_2O_2 nahezu unveränderte Wirksamkeit zeigte.

Eine teilweise *Trennung zwischen Oxygenase und Peroxydase* kann ferner durch Schütteln mit $MgCO_3$ erreicht werden; es scheint dabei eine wl. Verb. zu entstehen, welche von den Bestandteilen der Tyrosinase beträchtlich mehr Peroxydase als Oxygenase zurückhält: Wss. Auszüge des $MgCO_3$ -Schlammes sind an sich fast inaktiv gegenüber Tyrosin, färben dagegen rasch tiefschwarz bei Ggw. von H_2O_2 . Ähnlich verhält sich eine wss. Lsg. des Nd., welchen man durch Eintragen des Saftes in die 5-fache Menge CH_3OH erhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 216—20. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über die Wirkungsweise der Tyrosinase*. (Vgl. das voranst. Ref.) 300 ccm aus frischen Pilzen (*Russula delica*) gewonnener Saft wird mit A. gefällt, der Nd. abgesaugt, getrocknet und mit 300 ccm W. verrieben. Von der klar filtrierten Lsg. werden 0,5—20 ccm zu je 10 ccm Tyrosinlg. (0,05% Tyrosin und 0,04% Na_2CO_3) gegeben u. mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Nach 24, bzw. 48 Stdn. erfolgt die Best. durch Titration mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. — Aus den

Verss. geht hervor, daß die Menge des Reaktionsprod. mit der Fermentmenge, aber langsamer als diese, anwächst, und daß die Rk. um so rascher zum Stillstand kommt, je größer die Fermentkonzentration ist. — Aus einer Reihe ähnlich angeordneter Verss. ergibt sich, daß die *Melaninbildung* in den Anfangsstadien schneller zunimmt als die Fermentkonzentration; nach 6 Stdn. ist die Wrkg. der Fermentkonzentration proportional, später wächst der Umsatz langsamer als die Fermentkonzentration. Fermentmenge u. Reaktionszeit sind in den mittleren Stadien einander umgekehrt proportional. Bei steigenden Tyrosin- und gleichbleibenden *Tyrosinase* mengen sind die Reaktionszeiten den Substratkonzentrationen umgekehrt proportional. Aus allem folgt, daß die Tyrosinase in ihrer Wirkungsweise unzweifelhaft dem Massengesetz gehorcht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 221—25. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über das Verhalten der Peroxydase gegen Licht.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 230; C. 1907. I. 573.) *Peroxydase*extrakt wurde im verschlossenen Kolben der Einw. direkten Sonnenlichts ausgesetzt und von Zeit zu Zeit 20 ccm davon mit 1 g Pyrogallol in 50 ccm W. und 30 ccm 1%^{ig}. H₂O₂-Lsg. zusammengegeben. Der nach 24 Stdn. entstandene *Purpurogallin*nd. wurde zur Wägung gebracht. — Unter dem vereinigten Einflusse von Luftsauerstoff u. Licht findet eine langsame Abnahme der Aktivität der Peroxydase statt, indem die Purpurogallinbildung nach 76 stdg. Belichtung von 0,227 auf 0,183 g zurückging. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 225. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über den Stickstoffgehalt der Oxydationsfermente.* Ein wiederholt umgefälltes *Peroxydase*präparat aus Meerrettichwurzeln entwickelte beim Erhitzen mit Ätzkali NH₃ und Pyrrol; der Stickstoffgehalt der Peroxydase war nach der LASSAIGNEschen Probe leicht nachweisbar. TSCHIRCH und STEVENS (Arch. der Pharm. 243. 7; C. 1905. II. 408) waren für die *Oxydase* (*Laccase*) zu abweichenden Ergebnissen gekommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 226—27. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

Jacques Loeb, *Wann ist eine Zuckerlösung für die Eier von Strongylocentrotus isotonisch?* Fortsetzung der Diskussion mit DELAGE (cf. S. 275. 541), in der nachgewiesen wird, daß des letzteren Verss. keine neuen Ergebnisse und Bedingungen gegenüber den des Vfs. gebracht haben. Die von DELAGE benutzte Zuckerlsg. mit Ammoniumtannat war ebenso hypertonisch wie die vom Vf. benutzte; nicht isotonisch, wie DELAGE annimmt. Im übrigen bestätigen die Verss. von DELAGE die des Vfs. Einzelnes cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 246—49. [3/2.*])

LÖB.

Doyon u. Cl. Gautier, *Veränderungen des Blutes nach Injektionen von Atropin oder Pepton durch den Gallengang.* Bei Injektion von Atropin (0,01 g pro 1 kg Tiergewicht) in den Gallenkanal wird die Nichtkoagulierbarkeit des Blutes und eine Erniedrigung des arteriellen Blutdruckes veranlaßt. Bei venöser Injektion wirkt das Atropin erst in hohen Dosen (0,1 g pro 1 kg). Ähnlich wirkt Pepton (WITTE) in sehr geringen Mengen (bis 0,005 g pro 1 kg) auf Koagulierbarkeit und Blutdruck bei Einführung in den Gallenkanal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 191. [27/1.*])

LÖB.

Richard Blumenthal, *Über die erythrolytische Rolle der Milz bei den Fischen.* Die Milz der Fische ist unter normalen Verhältnissen der Ort der Zerstörung der roten Blutkörperchen. Ihre Beziehung zur B. der weißen Blutkörperchen bedarf noch weiterer Aufklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 190—91. [27/1.*])

LÖB.

Manfred Bial, *Versuche über die Abscheidung gebundener Glucuronsäure in die Galle*. Im Anschluß an einen früher geleiteten Nachweis der Ausscheidung von an Menthol gebundener Glucuronsäure mit der Galle zeigen die Verss., daß der Übertritt gebundener Glucuronsäure in die Galle eine spezifische Sekretion darstellt, und daß auf diesem Wege unter Umständen beträchtliche Mengen der gepaarten S. der Ausscheidung durch den Harn entzogen werden. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 751—56. 8/2. [21/1.] Berlin. Speziell-physiolog. Abt. des physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

E. A. von Willebrand, *Über den Stoffwechsel fettstüchtiger Menschen*. Bestst. der Kohlensäureabgabe im SONDÉN TIGERSTEDTSchen Respirationsapp. geben keine Bestätigung der Ergebnisse der Unterss. von JAQUET u. SVENSON (Ztschr. f. klin. Med. 51), wonach bei konstitutioneller Fettsucht die Steigerung der Verbrennungsprozesse während der Verdauung erheblich kleiner und von kürzerer Dauer ist als bei gesunden Personen. Vf. kommt auf Grund seiner Beobachtungen vielmehr zu dem Schluß, daß die Steigerung der Verbrennungsprozesse im Körper nach Nahrungsaufnahme bei Fettsüchtigen ebenso intensiv und von derselben Dauer ist wie bei Gesunden. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 152—61. 4/2. 1908. [15/7. 1907.] Helsingfors. Physiolog. Inst.)

ABDERHALDEN.

J. Ignatius, L. Lund und O. Wärrri, *Über den Einfluß der Außentemperatur auf die Kohlensäureabgabe beim ruhenden nüchternen Menschen*. Selbstverss. im Respirationskasten zeigen zwischen 17 und 26° eine Unabhängigkeit des durch die CO₂-Abgabe gemessenen Stoffwechsels von der Außentemperatur. Hingegen deuten die Verss. an, daß ein Minimum der CO₂-Abgabe bei einer bestimmten Außentemperatur eintritt. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 226—32. 8/2. 1908. [1/7. 1907.] Helsingfors. Physiolog. Inst.)

ABDERHALDEN.

St. Welecki, *Beitrag zur Kenntnis der physiologischen Funktion der Nebenniere und des Adrenalins*. Das Adrenalin wirkt in erster Linie auf die vasomotorischen Zentren im verlängerten und im Rückenmark erregend. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 768—74. Juli 1907. Physiol. Inst. der Jagellonischen Univ.)

MEISENHEIMER.

Luigi Carcano, *Über die Farbe der Jodlösung in Beziehung zur therapeutischen Wirkung*. Die violette Lsg. des J in CHCl₃ nimmt bei der Abkühlung die gelbbraune Farbe der alkoh. J-Lsg. an. Für die Ansicht, daß es sich bei diesen verschiedenen gefärbten Lsgg. um verschiedene Energiezustände des J handelt, spricht auch die verschiedene therapeutische Wrkg. dieser Lsgg., die violette Lsg. greift die Haut nicht an (vergl. CHASSEVANT, Soc. de Thérapeut. Séance, 27/12. 1905). (Boll. Chim. Farm. 47. 5—7. Jan. 1908. [1907.] Mailand. Lab. d. Vf.) HEIDUSCHKA.

E. Louis Backman, *Die Wirkung der Milchsäure auf das isolierte und überlebende Säugetierherz*. (Cf. Skand. Arch. f. Physiol. 20. 5—101; C. 1907. II. 1643.) Verschiedene frühere Unterss. der Muskeln und des Blutes von ruhenden und arbeitenden (tetanisierten) Tieren haben bewiesen, daß die Milchsäure (hauptsächlich die rechtsdrehende Fleischmilchsäure, daneben auch die d,l-Gärungsmilchsäure) ein normaler, physiologischer Bestandteil der Muskeln u. des Blutes ist, u. daß ihre Menge nach der Muskelarbeit vermehrt wird, wobei sie außerdem im Harn erscheinen kann. Die Experimente des Vfs. prüfen die Wrkg. der Milchsäure auf das isolierte, überlebende Kaninchenherz nach der LANGENDORFF-LOCKESchen Methode mit GÖTHLINScher Salzlg. (0,63% NaCl, 0,025% CaCl₂, 0,05% KCl und 30% NaHCO₃) als Durchströmungsmittel. Dabei wurden, neben einer allgemeinen gefäßdilatierenden Kraft, zwei Wirkungen der Milchsäure auf das Herz wahrge-

nommen, eine muskellähmende Säurewirkung, namentlich bei niedrigen Konzentrationen der Milchsäure, und eine stimulative Wrkg. auf die motorischen Ganglien des Herzens bei konzentrierteren (0,25–0,5%ig) Lactatlagg. Die Verss. bestätigen also die RANKEsche Hypothese, daß die Milchsäure eine Ursache der peripheren Ermüdung sei. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 162–96. 8/2. 1908. [3/7. 1907.] Upsala. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Carl Tigerstedt, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Digitalis und Strophantus auf den Kreislauf.* Messungen des Blutdrucks und des vom Herzen ausgetriebenen Sekundenvolumens ergaben, daß die durch Digitalin oder Strophantus bewirkte Drucksteigerung wesentlich von der Gefäßkontraktion verursacht wird. Die Rolle, die das Sekundenvolumen dabei spielt, ist wesentlich geringer und beschränkt sich im allgemeinen auf die erste Zeit nach der Injektion, bevor der Druck noch sein Maximum erreicht hat. Nach der Injektion tritt in den meisten Fällen eine zuweilen sehr bedeutende Zunahme der Herzarbeit ein. Diese nimmt indessen, schon bevor der Druck sein Maximum erreicht hat, ab, und die Arbeitsmenge, die zur Zeit des maximalen Druckes vom Herzen geleistet wird, ist in vielen Fällen sehr gering. Zwischen Digitalin und Strophantus hat in diesen Verss. kein bestimmter Unterschied nachgewiesen werden können. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 115–51. 4/2. 1908. [15/7. 1907.] Helsingfors. Phys. Inst.)
ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

I. V. S. Stanislaus, *Kefir und seine Zubereitung.* Vf. beschreibt eingehend verschiedene Darstellungsverf. von Kefir. Dabei sind folgende Punkte zu beachten: Es muß frische, abgerahmte und abgekochte Milch verwendet werden, auch ist es vorteilhaft, ab und zu etwas Lactose der Milch zuzufügen, weil sich dann mehr A. u. CO₂ bildet, und die Eiweißstoffe leichter peptonisiert werden. Vergleichsanalysen von Kuhmilch u. von daraus bereitetem, 24 Stunden altem Kefir ergaben folgende Werte für je 100 Teile:

	D ¹⁴⁴ .	Albuminate	Casein	Albumin	Acidalbumin	A.
Kefir:	1,032	4,150	2,760	0,680	0,300	0,490
Kuhmilch:	1,030	4,080	—	—	—	—

	Milchsäure	CO ₂	Lactose	Fett	Asche
Kefir:	0,520	0,045	2,050	Spuren	0,630
Kuhmilch:	—	Spuren	4,923	3,701	0,622

Die Milch reagierte schwach alkal., der Kefir schwach sauer. — Eisenkefir wird durch Hinzufügen von milchsaurem Fe, Pepsinkefir durch Hinzufügen von Pepsin bereitet. (Amer. Journ. Pharm. 80. 20–25. Jan. 1908. [Sept. 1907.] Vortr. vor d. wiss. Abt. d. Am. Pharm. Ges.)
HEIDUSCHKA.

A. Nestrýljaew, *Einfluß der Bearbeitung der Butter auf ihre Haltbarkeit.* Die Wertschätzung der Bearbeitungsmethoden hat sich nach der auf 100 Teile Trockensubstanz kommenden Menge der Stoffe, die den Mikroorganismen Nahrung gewähren, nämlich des Milchzuckers, der Eiweißstoffe und des W., und andererseits nach der auf dieselbe Quantität kommenden Menge der konservierenden Substanz, des Salzes, zu richten. Vf. hat Butter auf verschiedene Weise bearbeitet und die erhaltenen Sorten untersucht, u. nach dieser Maßgabe beurteilt. Er gelangt dabei zu folgenden Resultaten: Das Begießen gesalzener, wie ungesalzener Butter mit W. bei der

Bearbeitung beeinflußt ihre Haltbarkeit. Zweimal geknetete Butter ist haltbarer, als einmal geknetete. Das Salzen nach dem Kneten ist günstiger, als vor demselben. Butter, die nach dem Kneten gesalzen wird, ist in einem kühlen, dunklen Raume bis zum abermaligen Bearbeiten aufzubewahren. (MOLOTSCHNOE CHOSJAISTWO, „Milchwirtschaft“ 6. 11—14. 1907. Moskau; Milch-Ztg. 37. 51—52. 1/2.) HEIDUSCHKA.

Ricciardo Sanfelici, *Chemisches Studium über das Reifen der Weichkäse*. Vf. folgert aus seinen Unters.: a) In den bei niedrigerer Temperatur gereiften Käsesorten (bei 5—10°) ist das Löslichwerden des Caseins größer als bei den Käsearten, die bei höherer Temperatur (zwischen 15—10°) gereift sind. — b) Bei den untersuchten zwei Weichkäsetypen ist das Löslichwerden des Caseins u. demzufolge die Reifung nichtorganisierten Fermenten oder Enzymen, und zwar höchst wahrscheinlich den Galaktasen der Milch und dem Pepsin des Labs zuzuschreiben. — c) In den bei niedrigerer Temperatur gereiften Käsearten ist die Produktion von Peptonen stärker als in den bei höherer Temperatur gereiften Käsearten. — d) Das Fett dieser Art Weichkäse erleidet keine merkbaren Veränderungen und nimmt also keinen Anteil an dem Reifungsprozeß. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 5—24. 1908. [August 1907.] Lodi. Chem. Lab. d. K. Käseversuchsstation.) ROTH-Cöthen.

Johannes Paessler, *Ein Beitrag zur Untersuchung des Eigelbs*. Veranlaßt durch die Unters. von SCHORLEMMER u. SICHLING (Collegium 1906. 90; C. 1906. I. 1377) und von VIGNON und MEUNIER (Collegium 1904. 325; C. 1904. II. 1669) hat Vf. 4, mit 12% NaCl selbst konservierte Proben Eigelb (3 von Hühnererei, 1 von Entenei) nach mehrwöchiger Aufbewahrung untersucht und gefunden für Fett aus

	Hühnereigelb			Enteneigelb
Jodzahl	48,1	42,0	47,5	54,2
Unverseifbares	3,1%	3,8%	3,3%	6,2%
P als H ₃ PO ₄ ber. . . .	3,7%	3,7%	3,7%	3,1%

Diese Ergebnisse bestätigen die bereits von SCHORLEMMER u. SICHLING (l. c.) ausgesprochene Ansicht, daß die von VIGNON u. MEUNIER an reinem Eigelb gefundenen Werte nicht auf Handelseigelb übertragen werden dürfen, da das NaCl und etwaige andere Frischhaltungsmittel, sowie das darin stets noch vorhandene Weiße des Eies die erhaltenen Werte erheblich beeinflussen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob Hühnereigelb oder Enteneigelb vorliegt, ist das bis jetzt vorhandene analytische Material nicht ausreichend genug. Der Gehalt an Unverseifbarem scheint hierfür den einzigen Anhaltspunkt bieten zu können. (Deutsche Gerberzeitung 50. Nr. 306; Collegium 1908. 56—58. 15/2. Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

A. Agrestini, *Über die Zusammensetzung der Weine in dem Territorium von Urbino*. Vf. hat bei 24 Weinen aus der Gegend von Urbino D., Polarisation, A., Gesamtsäure (ber. als Weinsäure), flüchtige S. (als Essigsäure ber.), Kaliumbitartrat, Extrakt mit Zucker, reduzierenden Zucker, Asche, Chloride (NaCl), Nitrate (Methode LEONE), Sulfate (K₂SO₄), Glycerin, Tannin und Alkalinität der Asche (K₂CO₃ in 100 Tln. Asche) bestimmt. Wegen der erhaltenen Resultate und der angewandten Methoden sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 35—50. 1908. [Okt. 1907.] Urbino.) ROTH-Cöthen.

A. L. Winton u. E. Monroe Bailey, *Über die Bildung von flüchtigen Schwefelverbindungen im Fleisch und ihren Einfluß auf die Bestimmung von zugesetzten*

Sulfiten. Wenn möglich, sollten die Fleischproben auf zugesetzte Sulfit in frischem Zustande geprüft werden; bei Fleisch im Zustande der Zers. sollten nur solche Mengen von SO_2 als von zugefügten Sulfiten herrührend angenommen werden, welche die bei der Zers. von Fleisch allein erhaltenen Mengen von schwefliger S. beträchtlich übersteigen. Um in dieser Beziehung Daten zu erhalten, bestimmten die Vff. den Betrag der flüchtigen S-Verbb. in verschiedenen Fleischsorten u. den Anteil, der in Form von SO_2 oder in ähnlicher Bindung darin enthalten ist. Sie destillierten also je 50 g frisches u. 14 Tage im Laboratorium gestandenes Hackfleisch, Hammelfleisch, Kalbfleisch und Schweinefleisch in üblicher Weise mit Phosphorsäure im CO_2 -Strom und fingen die entweichenden Prodd. in Bromwasser auf; nachstehende Tabelle zeigt, daß im frischen Fleisch keine nennenswerten Mengen solcher S-Verbb., wohl hauptsächlich H_2S , Äthylsulfid, Methyl- und Äthylmercaptan, vorhanden sind, aber ansehnliche Mengen bei der Zers. gebildet werden.

	Hack-	Hammel-	Kalb-	Schweinefleisch
1 Tag	0,0 mg	0,0 mg	0,1 mg	0,0 mg
14 Tage	1,4 mg	2,1 mg	4,0 mg	2,4 mg

Die Sulfito dürften wahrscheinlich Zwischenprodd. bei der Oxydation von Sulfiten zu Sulfaten sein. Nun leiteten die Vff. die aus aliquoten Teilen entweichenden Prodd. vor der Oxydation durch Br-Wasser einmal durch eine Flasche mit W. oder durch eine Flasche mit 1%iger CuSO_4 -Lsg. u. bestimmten so die Menge von S als SO_2 (das ist der flüchtige, nicht von CuSO_4 zurückgehaltene S) u. die des S als H_2S (herrührend von Sulfiten u. Mercaptanen), ersterer als BaSO_4 , letzterer als Cu_2S gewogen. Die Resultate zeigen, daß während der ersten 4 Tage der S als SO_2 in den meisten Fällen unbedeutend und der S als H_2S (außer in einem Falle Kalbfleisch) unbestimmbar klein war. Nach dem 4. Tage wurden etwas größere Mengen S als SO_2 erhalten, aber in keinem Falle überstieg die Menge 1,9 mg (bei Kalbfleisch). Der Maximalbetrag des S als SO_2 bei Hackfleisch betrug 1,0 mg, bei Schweinefleisch 0,8 mg. Die Menge des S als H_2S war größer als die des S als SO_2 , besonders bei Kalbfleisch (Maximum 3,4 mg). Auch die größte Menge von gesamt flüchtigen S wurde bei Kalbfleisch erhalten u. betrug 4,6 mg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1499—1503. Oktober. [12/8.] 1907. Analyt. Lab. Conn. Agric. Experm. Station. New-Haven. Conn.)

BLOCH.

J. F. Hoffmann, *Über Backfähigkeit und Bleichen der Mehle.* Die Eiweißstoffe des Getreidekornes befinden sich, je nach den Witterungsverhältnissen, unter welchen das Getreide herangereift ist, in verschiedenen physiologischen Zuständen, die für die Keimfähigkeit des Kornes und die damit aufs engste zusammenhängende *Backfähigkeit des Mehles* ausschlaggebend sind. Eine „verborgene“ Backfähigkeit kann je nach den Umständen durch Trocknen des Getreides oder durch Vermischen des daraus gewonnenen Mehles mit Malzmehl zum Vorschein gebracht werden. Die zum *Bleichen der Mehle* mit chemischen Mitteln vorgeschlagenen Verff. veranlassen nur eine vorübergehende Erhöhung der Backfähigkeit. (Wchschr. f. Brauerei 25. 108—10. 15/2. Berlin.)

MEISENHEIMER.

A. Behre, Fr. Große u. K. Thimme, *Beiträge zur Kenntnis der Fruchtsäfte des Jahrganges 1907.* Vff. haben 4 Erdbeersäfte, 6 rote Johannisbeersäfte, 10 Kirschsäfte, 10 Himbeersäfte, 6 Stachelbeersäfte, 5 Brombeersäfte, 6 Heidelbeersäfte, 6 Preiselbeersäfte u. 6 Holunderbeersäfte untersucht. Die Säfte wurden selbst gepreßt und nach dem Vergären in üblicher Weise untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen angegeben, auf die wegen der Einzelheiten verwiesen werden muß.

Die Vf. haben gleichzeitig die Differenzen festgestellt, die sich bei der Best. der Aschenalkalität nach dem bisher üblichen Verf. und nach dem von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) abgeänderten Verf. ergeben. Große Unterschiede sind hierbei nicht gefunden worden; da diese annähernd dem Gehalte der Asche an P_2O_5 parallel gehen, so ist vielfach auch eine Best. der P_2O_5 ausgeführt worden. Der Extrakt ist in allen Fällen einmal direkt in 15 oder 25 cem nach der für Weine geltenden Vorschrift bestimmt und das andere Mal indirekt aus der D. des entgeisteten Saftes nach der Weinextraktabelle berechnet worden. Die letzteren Werte sind als die richtigeren anzusehen; sie sind stets höher als die direkt bestimmten Extraktwerte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 131—39. 1/2. Chemnitz. Mitteilung aus dem Chem. Unters.-Amte der Stadt.) RÜHLE.

E. Baier und P. Hasse, *Über die Zusammensetzung von 1907er Obst- und Beerenfrüchten und die Bedeutung der chemischen Analyse für die Beurteilung der Marmeladen nebst einem Beitrag zur Fruchtsaftstatistik des Jahres 1907.* Die von LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 212; C. 1906. I. 1291) ermittelte „Verhältniszahl“ schwankt bei den von den Vf. ausgeführten 24 Analysen verschiedener Obstfrüchte und den 19 Analysen verschiedener 1907er Fruchtsäfte nur innerhalb enger Grenzen, und es sind die hierfür gefundenen Werte bei allen untersuchten Früchten annähernd gleich, es treten also für die Beurteilung praktisch verwertbare Unterschiede nicht hervor. Dagegen haben sich die von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 675; C. 1907. II. 360) aufgefundenen Beziehungen zwischen Alkalität und Unlöslichem, sowie zwischen zuckerfreiem Extrakte und Unlöslichem als wertvoll für die Beurteilung von Obstprodd. erwiesen. Wegen der Einzelheiten der mitgeteilten Unterss. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 140—43. 1/2. Mitteilung aus dem Nahrungsmittelunters.-Amte der Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

K. Fischer und K. Alpers, *Beiträge zur Kenntnis der 1907er Fruchtsäfte und Marmeladen.* Vf. geben die Ergebnisse der Unterss. von 15 selbst gepreßten Himbeer- und 4 Johannisbeersäften an, sowie von 9, im Verhältnis 100 Tle. Frucht: 100 Tln. Zucker auf 150 Teile selbst eingekochten Marmeladen von Himbeeren (5), Erdbeeren (1), Johannisbeeren (1) u. Stachelbeeren (2). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 144—47. 1/2. Bentheim. Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Auslandsfleischbeschaustelle) RÜHLE.

F. Schwarz und O. Weber, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik für das Jahr 1907.* Zusammenstellung der Ergebnisse der Unterss. von 14 selbst gepreßten Himbeersäften. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 147—48. 1/2. Hannover. Mitteilung aus dem Chem. Unters.-Amte der Stadt.) RÜHLE.

A. Röhrig, *Konzentrierte Fruchtsäfte.* Vf. hat 9, nach dem DRP. 184760 (C. 1907. II. 1135) von der Firma OBME & BAIER in Leipzig hergestellte „konzentrierte Fruchtsäfte“ in der Voraussicht untersucht, daß die von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) beobachteten Unterschiede zwischen wirklicher u. scheinbarer Alkalität bei Fruchtsäften hierbei in besonders starkem Maße zum Ausdruck kommen würden. Zur Best. der Alkalität wird vielfach die Asche mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. S. etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt (I.) oder etwa 3 Minuten nach Überführung in ein Glasgefäß damit gekocht (II.). Beide Verf. geben sowohl unter sich, als auch im Vergleiche

mit der nach FARNSTEINER (l. c.) ermittelten wahren Alkalität (III.) zum Teil ganz erhebliche Unterschiede, die zwischen I. u. II. von 1,2—34,8 ccm, u. zwischen II. und III. von 2,2—10,7 ccm schwanken. Die Forderung nach einem einheitlichen Verf. zur Best. der Alkalität, als welches das von FARNSTEINER (l. c.) ausgearbeitete zurzeit allein in Frage kommt, ist somit unerlässlich. Abweichend von FARNSTEINER löst Vf. die Asche nicht mit $\frac{1}{2}$ -, sondern mit $\frac{1}{10}$ -n. S. u. spült aus der Pt-Schale sofort in ein 100 ccm-Kölbchen. Nach den angegebenen Werten schwankte die D. bei 15° der 9 Säfte von 1,3359—1,3825, der Extrakt (direkt) von 56,46—68,75 g, das Wasserunlösliche von 0,36—1,79, die S. (Äpfelsäure) von 8,52 bis 50,00, der säurefreie Extrakt von 12,97—54,55, die Asche von 2,64—7,50, die Alkalität von 29,0—85,4 ccm n. S., und die Alkalitätszahl nach BUTTENBERG von 10,8 bis 12,6. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 148—52. 1/2. Leipzig. Mitteilung aus der Chem. Unters.-Anst. der Stadt.) RÜHLE.

Julius Halmi, *Über ungarische Fruchtsäfte*. Vf. gibt die Werte der Unters. von 90 selbst gepreßten, teils vergorenen, teils unvergorenen Fruchtsäften aus dem Jahre 1906 an. Die Unterss. ergeben, daß die Zus. der rohen Fruchtsäfte nach der Vergärung nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankt, und daß selbst zwischen der Zus. verschiedener Fruchtsäfte vielfach keine großen Unterschiede vorhanden sind. Der Aschengehalt der Säfte beträgt stets annähernd 10% der Trockensubstanz. Die Alkalität der Asche zeigt bei den Früchten selbst starke Schwankungen, je nachdem sie mit oder ohne Fruchtschalen, denen vielfach noch Sand anhaftet, verascht wurden; es zeigen aber auch die in den Schalen vorhandenen Aschenbestandteile, abgesehen von Sand, nicht die gleiche Zus. wie die im Saft gelöst vorhandenen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 153—60. 1/2. Budapest. Mitteilung aus dem Städt. Nahrungsmittelunters.-Amte.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

P. Vinassa de Regny, *Über das Verhalten der Mineralien im Erdboden*. Vf. gibt einen Überblick über die neueren diesbezüglichen Arbeiten und die daraus gezogenen Schlüsse. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 51—77. Perugia. K. Höheres landw. Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Uzel, *Über einen Zuckerrübenfeind (Heterodera Schachtii), der immer bedrohlicher wird*. Vf. beschreibt ausführlich die gefährliche Rüben nematode, *Heterodera Schachtii*, die Hauptgründe der Verbreitung und gibt Anhaltspunkte für eine sachgemäße Bekämpfungsweise des Schädlings. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 262 bis 272. Febr. Prag. Versuchsstation f. Zuckerind.) BRAHM.

K. Andrlik und J. Urban, *Die Bedeutung des Natrons für die Zuckerrübe*. I. Bericht. Auf Grund eingehender Verss. über die Zus. der Rübenpflanze gelang es Vf., das Verhältnis des Natrons zum Zuckergehalte festzustellen. Bei steigender Substitution des Kalis durch Natron sinkt der Zuckergehalt. Analog ist das Verhalten des N. Je mehr N die Rübe während der Vegetation aufgenommen hat, desto kleiner war der Zuckergehalt der Rüben. Je mehr gleichzeitig Kali und N auf 1 Teil Natron entfielen, desto zuckerreicher war die Rübe. Zuckerreichere Rüben enthalten auf 1 Teil Natron mehr Kali als weniger zuckerhaltige. Das Verhältnis zwischen Natron und Kali wechselt wesentlich. Auf 1 Teil Natron in der ganzen Pflanze entfielen nach 66, 80, 106, 127, 170 Vegetationstagen 0,88, 0,92,

1,09, 1,28, 1,82 Teile Kali. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 208—16. Jan. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.)
BRAHM.

K. Andrlík, Wieviel Eiweißstoffe erzeugt die Rübe im ersten Vegetationsjahr? An der Hand ausführlicher Tabellen weist Vf. nach, daß die Rübenpflanze in trocknen Jahren pro ha 4,2—7 dz., durchschnittlich 6,1 dz. Eiweiß erzeugt. Bei ausreichenden Ndd. werden 6,5—9,0 dz., durchschnittlich 7,9 dz. Eiweißstoffe erzeugt. Reichliche Gaben von N-Dünger erhöhen die Eiweißbildung auf 8—9 dz. Ausgiebige Düngung mit Chilesalpeter (10—11 dz. pro ha) steigert die Eiweißernte auf 9—10,4 dz. pro ha. Von den Eiweißstoffen sind bei hoher Ernte 70—74% im Kraut aufgespeichert, bei niedriger Ernte 50—60%. Alle Bedingungen, die zu einer höheren Krauternte führen, tragen zur ausgiebigeren Eiweißbildung bei. Das Verhältnis zwischen dem gebildeten Gesamteiweiß und dem Zucker in der Wurzel ist nicht konstant. Auf 1 Teil Eiweiß können 4,1—13,2 Teile Zucker entfallen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 255—62. Febr. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.)
BRAHM.

A. Cserhati, Dreijährige Anbauversuche mit 12 Zuckerrübensorten. Nach den von 1903—05 durchgeführten ausgedehnten Feldverss. werden der Zuckergehalt u. der Ertrag einer Sorte stark von den äußeren Verhältnissen, wie Witterung, Boden, Düngung, beeinflußt. Indessen ist der Zuckergehalt eine unter sehr verschiedenen Verhältnissen zur Geltung kommende Sorteneigenschaft, während die Ertragsfähigkeit bei einem Teil der Sorten durchaus nicht so konstant ist. Zuckergehalt und Rübenertrag stehen bei manchen Sorten im umgekehrten Verhältnis zueinander, bei anderen sind beide schwach. Keine Sorte erwies sich in allen 3 Jahren bezüglich beider Eigenschaften als gut. Dagegen wurde guter Zuckergehalt mit mittlerer Ertragsfähigkeit oder beides mittelmäßig festgestellt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 809—62. 3/2. Magyar-Óvar. Vers.-Stat. f. Pflanzenbau.)
MACH.

F. Strohmer, H. Briem u. A. Stift, Weitere Studien über mehrjährige Zuckerrüben. Die Fortsetzung früherer Verss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 29. 502; C. 1900. II. 824, u. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 31. 8 u. 13) hat der Hauptsache nach folgendes ergeben: Wie halbierte einjährige Rüben, so lassen sich auch halbierte 2jährige Wurzeln, die schon einmal Samen getragen haben, zur Samenerzeugung bringen, doch ist für den Eintritt neuen Wachstums ein bestimmter, anscheinend bei etwa 5% liegender Minimalgehalt an Rohrzucker nötig. Die Größe der Samenproduktion ist jedoch keineswegs von der Höhe des Zuckergehaltes abhängig, sondern jedenfalls von der Anzahl und der Lebensenergie der gesund erhaltenen Zellen. Die Änderung in der Zus. der Wurzel während des Wachstums bewegt sich bei 1- und 2jährigen Mutterrüben in derselben Richtung, doch ist das Produktionsvermögen der ersteren weit größer. Für die Erzeugung von 100 g Trockensubstanz werden von beiden nicht wesentlich verschiedene Nährstoffmengen gebraucht; zur Ergänzung der Nährstoffe der Wurzel müssen besonders N, sodann K_2O und in noch geringerem Grade P_2O_5 zugeführt werden. Selbst 3jährige halbierte Mutterrüben konnten vereinzelt zu erneutem Samen tragen gebracht werden. Ihr Nährstoffbedürfnis war im allgemeinen wie das der 2jährigen. Die Zus. des neugebildeten Wurzelkörpers näherte sich mehr der Zus. einer normalen Rübe. Auch in der chemischen Zus. der geernteten Samenknäule und in ihrem botanischen Verhalten ließen sich wesentliche Unterschiede von den Samenknäueln der Stammwurzel nicht erkennen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 862—76. 3/2. Vers.-Stat. d. Ver. f. Rübenzuck.-Ind.)
MACH.

J. A. Le Clero, *Der Einfluß des Klimas auf die Zusammensetzung des Hartweizens*. Vf. berichtet über ausgedehnte Verss. mit Hartweizen *Triticum durum*, besonders über die Änderungen der chemischen und physikalischen Beschaffenheit unter dem Einfluß von wechselnden Witterungseinflüssen. Zu den Anbauverss. diente Kubankaweizen, der sowohl in trocknen Gegenden, als auch in solchen angebaut wurde, wo Berieselung möglich war. Auch hier zeigte der in trocknen Gegenden gezogene Weizen einen höheren Gehalt an Protein (+3,2%). Der Gehalt an Asche und P_2O_5 war ungefähr gleich. Die Körner des trocken gewachsenen Weizens waren glasig, die feucht gewachsenen waren mehr mehlig. Bei einer in Mexiko gezogenen Probe desselben Weizens betrug der Unterschied zwischen trocken gewachsenen Körnern und berieselt gewachsenen Körnern im Eiweißgehalt 6,6%. Die Berieselung erzeugt mehr mehligte Körner, von höherem Tausendkönergewicht. Auch über den Einfluß von Düngemitteln, Temperatur, Wachstumsdauer, Zeit der Ernte in bezug auf Stroh- und Körnerertrag finden sich interessante Mitteilungen, ebenso wird der bäcklerische Wert des Hartweizens berücksichtigt. Der Einfluß des Berieselens auf die Mehligkeit der Körner wird durch Mikrophotogramme erläutert. (Scp. Yearbook of Department of Agriculture 1906. 199—212. Washington. Bureau of Chemistry.) BRAHM.

S. C. J. Olivier, *Über die Zusammensetzung von Carbolineum, in Verbindung mit dem Gebrauch dieser Stoffe als Mittel gegen Pflanzenkrankheiten*. Vf. hat vier Muster Carbolineum analysiert, von denen I. das ausgezeichnete „Carbolineum Avenarius“ war, II. eine wohlfeilere, in der Praxis aber genügende Sorte, III. ein nachteilig wirkendes Präparat, das eine große Anzahl Fruchtbäume zum Absterben brachte, IV. ein gegen Pflanzenkrankheiten ausgezeichnet wirkendes Gemisch von Teerprodd. und Seife. Er bestimmte D^{16} . I. 1,130, II. 1,084, III. 1,051. Viscosität bei 20° I. 7,6, II. 2,1, III. 1,9. Gehalt an Phenol u. Homologen I. 2,2%, II. 2,2%, III. 0,67%, IV. 6,9%. Asphaltpechgehalt III. 8,3%. Asche I. 0,14%, IV. 2,2%. Naphthalin schied sich bei III. und IV. aus, während der Destillation bei II. Anthracen schied sich bei II. aus, während der Destillation bei I. Teerbasen wurden überall nachgewiesen, bei III. nur in Spuren. $ZnCl_2$ fand sich in kleinen Mengen in I. Es destillierten unter 160°: II. 0,5%, III. 3,4%, IV. 2,1%. 160 bis 210°: II. 1,7%, III. 11,0%, IV. 15,4%. 210—230°: II. 2,0%, III. 7,6%, IV. 44,0%. 230—270°: I. 4,8%, II. 16,2%, III. 21,5%, IV. 38,0%. 270—300°: I. 20%, II. 26,2%, III. 13,7%. (Chemisch Weekblad 5. 79—84. 8/2. Wageningen. Chem. Lab. d. höh. Reichs-Land-, Garten- u. Waldbauschule.) LEIMBACH.

O. Kellner, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit getrockneter Kartoffeln*. Infolge der Hitzewrkg. beim Trocknen wird die Verdaulichkeit des Rohproteins etwas beeinträchtigt, dagegen bleibt die Verdaulichkeit der Kohlehydrate, des Hauptbestandteiles also, infolge Vervollkommnung der Trockeneinrichtungen völlig erhalten. Die getrockneten Kartoffeln gehören zu den höchstverdaulichen Futtermitteln, da sie fast 80% verdaulicher Nährstoffe enthalten. Zu den Verss. wurden die Präparate 6 verschiedener Fabriken an Schweine u. Schafe verfüttert. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 77—79; Landw. Vers.-Stat. 68. 39—60. 20/2. Möckern.) MEISENHEIMER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Federico Millosevich, *Weitere Untersuchungen über die Bildungsbedingungen natürlicher Kupfercarbonate*. Vf. hat seine Unterss. über die B. von Azurit und Malachit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 732; C. 1907. I. 582) fort-

gesetzt u. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Die notwendige Bedingung zur B. des weniger basischen Salzes der beiden natürlichen Kupfercarbonate, nämlich des Azurits, ist die Ggw. eines großen Überschusses von Calciumcarbonat (höchst wahrscheinlich unter der Form des sauren Carbonats) gegenüber dem Kupfersulfat. — 2. Die Ggw. von CO_2 , die das Calciumcarbonat in Lsg. als saures Carbonat bringt, begünstigt sowohl die B. von *Malachit* wie von Azurit. Gerade für die B. des letzteren ist die Ggw. von CO_2 erforderlich, da nur so eine genügend große Menge von CaCO_3 in Lsg. vorhanden sein kann. Schließlich berichtet Vf. noch kurz über die künstliche B. von *Azurit* oder auch *Malachit* nach einem Vers. von BRUGNATELLI, der bei zehnjährigem Stehen von Portlandzementstückchen mit einer verd. CuSO_4 -Lsg. und etwas Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäß blaue Kryställchen erhalten hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 82—85. 19/1. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

M. J. Morozewicz, *Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins*. Der Nephelin löst sich in $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure gänzlich auf, infolgedessen ist eine genaue Trennung seiner eigentlichen Substanz von fremden Einschlüssen und damit eine richtige Best. der SiO_2 möglich. Für die Alkalienbest. eignet sich beim Nephelin sowohl wie bei allen anderen Silicaten die Methode von L. SMITH (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 50. 269) am besten. Das Kalium gehört zur Konstitution des Nephelins und fehlt in keinem in der Natur vorkommenden Nephelin. Ca, Fe und auch Mg haben in ihm einen vertretenden Charakter. Die Hydratation des Nephelins scheint eine Erscheinung additiver Natur zu sein. Es ist eine normale und eine basische Nephelinreihe zu unterscheiden. Die normalen Nepheline sind Doppelverbb. von Natriumalumodi- und Kaliumalumotrisilicat. Die basischen Nepheline sind Doppelverbb., bei denen das Kaliumradikal um $\frac{1}{2}$ Molekül SiO_2 weniger enthält. Die allgemeine chemische Zus. der normalen Nepheline läßt sich durch die Formel $\text{K}_2\text{Na}_n\text{Al}_{n+3}\text{Si}_{n+3}\text{O}_{4n+10}$, in welcher $n = 8, 9, 10$ und 11 ist, ausdrücken. Am häufigsten gesteinsbildend scheint der Nephelin mit $n = 9$ aufzutreten. Die basischen Nepheline sind nur im Typus $\text{K}_4\text{Na}_{18}\text{Al}_{12}\text{Si}_{23}\text{O}_{90}$ genauer bekannt, dessen Kaliumradikal $\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ in der Natur in Form einer Komplexsäure ($\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Anauxit) vorkommt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 958—1008. Krakau.)

ETZOLD.

Hj. Sjögren u. N. Sahlbom, *Untersuchungen der Radioaktivität von schwedischen Quellwässern*. Die Untersuchungsmethoden sind die üblichen. Für eine Quelle, die Sophienquelle in Helsingborg, wird der Absorptionskoeffizient der Emanation bei $10,2^0$ zu 0,54 gefunden, für Quellen in Porla ($5,5^0$) 0,36. Ca. 60 Quellen in Süd- und Mittelschweden werden untersucht; die Stärke des Sättigungsstromes wird angegeben, wobei für die Korrektur die Abklingkonstante der Ra-Emanation eingesetzt wird. Temperatur und chemischer Charakter der Quellen wird angegeben. Besonders radioaktiv sind die Patricksquelle in Porla (Eisenquelle, ca. 10×10^{-3} e. s. e.) und eine Reihe von Stockholmer Quellen (bis ca. 36×10^{-3} e. s. e.). Die Stärke der Radioaktivität steht mit dem chemischen Charakter in keinem deutlichen Zusammenhang, auch nicht mit der Tiefe des Ursprungs oder der Wassermenge. Am radioaktivsten sind die ca. 40 m tief im Granit erbohrten Stockholmer Brunnen (im Mittel $22,7 \times 10^{-3}$ e. s. e.), während die im Sedimentgestein entspringenden die schwächsten sind. In Geschieben und Moränen ist die Stärke im Mittel $4,6 \times 10^{-3}$ e. s. e., im Torf und Lehm geringer. Stockholmer Wasserleitungs- und Seewasser ist vollständig inaktiv. Jene St. Patrickquelle und die anderen Quellen in Porla entwickeln viel Gas, das weiter untersucht wird. Die Gase sind deutlich radioaktiv (1 ca. 15×10^{-3} e. s. e.).

In keinem Fall konnte in dem ausgekochten W. eine Neubildung von Emanation konstatiert werden, auch nicht in der Helsingborger Sophienquelle, die merkliche Mengen von Ba enthält: 0,11 in 10000, und der Kreuznacher Elisabethquelle ähnelt. Das Ba-Salz der Sophienquelle wirkt nicht auf die Platte und zeigt auch im Elektroskop keine deutliche Aktivität. Das Gleiche gilt für die Sedimente der Quellen.

Daß es sich bei den untersuchten Gasen und Wassern um Ra-Emanation handelt, zeigt eine Best. der Abklüngungskurve.

Die Heilwirkung der schwedischen Heilquellen kann mit ihrer Aktivität kaum zusammenhängen. Denn die Stockholmer im Granit erbohrten Trinkwässer sind weit aktiver als die Heilquellen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 2. 1—28. 8/10. [10/4.] 1907.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Felix Jentzsch, *Die Radioaktivität der Kissinger Heilquellen* (cf. S. 483). Der Vf. berechnet seine Werte neu und findet Zahlen, die um ca. $0,01 \times 10^{-3}$ e. s. e. kleiner sind. W. vom Rakoczybrunnen zeigt nach 2 und 3 Jahren eine erheblich stärkere Aktivität als nach einem Jahr. Vielleicht ist in dem W. nicht eine emanierende Substanz gelöst, sondern bildet sich erst allmählich. Aktivität nach 1 Jahr $0,050 \times 10^{-3}$ e. s. e., nach 2 Jahren in denselben Einheiten 0,083, nach 3 Jahren 0,202. (Physikal. Ztschr. 9. 120. 15/2. [9/1.]) W. A. ROTH-Greifswald.

André Brochet, *Über die Radioaktivität der Quellen von Plombières*. Während die Sedimente der Quellen fast keine Radioaktivität besitzen, ist die des W. und der aus ihm stammenden Gase beträchtlich. Die Werte werden mit den anderer Quellen verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 175—77. [27/1.*]) LÖB.

Analytische Chemie.

O. Mohr, *Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen*. (Vgl. Wechschr. f. Brauerei 23. 609; C. 1907. I. 72.) Eine große Zahl von Analysen heller Würzen zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung mit den pyknometrisch ermittelten Werten des Extraktgehaltes. (Wechschr. f. Brauerei 25. 129—30. 22/2.)
MEISENHEIMER.

August Krogh, *Einige neue Methoden für die tonometrische Bestimmung der Gasspannungen in Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt App. (vgl. Original) zur makro- u. mikrotonometrischen Best. der Gastensionen von Fl. (Blut). (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 259—78. 4/2. 1908. [16/12. 1907.] Kopenhagen. Physiolog. Lab.)
ABDERHALDEN.

August Krogh, *Über Mikroanalyse von Gasen*. Vf. gibt die Beschreibung einer Methode, die im Anschluß an seine mikrotonometrische Methode (vgl. oben) zur genauen Best. der Zus. kleiner Gasquantitäten (1—3 ccm) dient, und die, nach der Ansicht des Vfs., für das Studium des Respirationsprozesses von in W. lebenden Organismen (Mikroorganismen) verwendbar ist. (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 279 bis 288. 4/2. 1908. [16/12. 1907.] Kopenhagen. Physiolog. Lab.)
ABDERHALDEN.

Pierre Breteau und Henri Leroux, *Methode zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den organischen Substanzen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 15—22. 5/1. — C. 1907. II. 1653. 2074.)
DÜSTERBEHN.

Isidore Bay, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in orga-*

nischen Verbindungen. Der Vf. verbrennt die Substanz in einem Bajonetrohr in Ggw. von trockenem Na_2CO_3 u. calciniertem MgO und vollendet die Verbrennung im O-Strom. Der S geht dabei in Sulfate über. Zur Sicherheit verbindet man mit der Verbrennungsröhre einen LIEBIG'schen Apparat, der Bromnatronlauge enthält. Nach der Verbrennung entleert man den Inhalt der Bajonetröhre u. des LIEBIG'schen App. in das gleiche Gefäß, löst in verd. HCl , kocht zur Vertreibung des Br , filtriert u. fällt in der üblichen Weise mit BaCl_2 . — Das Verbrennungrohr enthält zuerst einen 3 cm langen Asbestpfropfen, dann folgt eine 10 cm lange Schicht des Gemisches gleicher Teile Na_2CO_3 u. MgO , dann eine 10 cm-Schicht der Substanz (wenn sie fest ist) im Gemisch mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$; ist die Substanz fl., so verwendet man die üblichen Glaskügelchen. Danach folgt eine Schicht von 20 cm gleicher Teile $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$, dann 20 cm MgO , dann ein Asbeststopfen. Na_2CO_3 u. MgO werden vorher gut getrocknet. Eine blinde Verbrennung gibt die in den Reagenzien enthaltene S-Menge an, welche beim Resultat zu berücksichtigen ist. Die Methode ist leichter u. bequemer als die CARIUSS'sche u. dabei genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 333—34. [17/2.*]) BLOCH.

P. Anema und Ch. M. Van Deventer, *Ein Gegenstand der Gasanalyse*. Es lassen sich eine ganze Anzahl Gasgemische finden, deren Zus. sich aus den Explosionswerten u. der D. nicht berechnen läßt. Ein Beispiel dafür, das praktische Bedeutung erlangen kann, ist ein Gemisch von zwei Paraffinen und H_2 , bei dem es sich empfiehlt, den H_2 oder die Paraffine mittels eines Absorptionsmittels zu bestimmen. (W. P. JOHNSON macht in einer Anmerkung zu vorliegender Arbeit auf die Verwendung von Palladium als Absorptionsmittel für H_2 aufmerksam.) (Chemisch Weekblad 5. 65—75. 1/2. 1908. [Dez. 1907.] Weltevreden.) LEIMBACH.

Max Roloff, *Zur Analyse der Mineralquellen*. Vf. bemerkt zunächst, daß es im allgemeinen keinen Sinn hat, die Ergebnisse der Mineralwasseranalysen genauer als etwa auf 0,05% der einzelnen Werte anzugeben, daß es also genügt, die Länge der Zifferreihen auf etwa vier geltende Ziffern zu beschränken, da genauere Wägungen nur unter Beobachtung ganz bestimmter Vorsichtsmaßregeln (z. B. Berücksichtigung der Luftkorrektur u. der D. des zu wägenden Körpers) stattfinden können. Vf. wendet sich dann gegen VAUBEL'S (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 421) Besprechung des „Deutschen Bäderbuches“, insbesondere gegen dessen Widerspruch gegen den Grundsatz, die Bestandteile einer Mineralquelle in erster Linie in einer „Iontabelle“ anzugeben, eine Gepflogenheit, die zurzeit als die einzig rationelle und zweckmäßigste anerkannt und frei ist von den Willkürlichkeiten, die mit der Aufstellung von „Salztabelle“ untrennbar verbunden sind. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 53—58. 15/2. [26/1.] Halle a. S.) RÜHLE.

F. Foerster, *Zur Elektroanalyse*. Vf. erörtert eingehend die Einwände, die von CLASSEN u. FISCHER (S. 760) gegen sein Sammelreferat erhoben worden sind, und weist sie als ungerechtfertigt zurück. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 90—93. 21/2. [1/2.] Dresden.) SACKUR.

N. Schoorl, *Beitrag zur mikrochemischen Analyse*. Wie auf S. 761 Besprechung der Rkk. von *Magnesium, Lithium, Kalium und Natrium*. (Chemisch Weekblad 5. 107—24. 22/2. [Jan.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

W. C. Ebanth u. C. B. Sprague. *Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Zinkoxyd zur Bestimmung von Schwefel und Arsen*. Die Vf. haben eine von SPRAGUE schon vor mehreren Jahren gefundene Methode ausgearbeitet. Zur

Schwefelbestimmung werden gewöhnlich etwa $\frac{1}{3}$ g der Substanz mit so viel eines Gemenges aus 1 Teil trockenem Na_2CO_3 u. 4 Tln. ZnO innig gemischt, daß mindestens zweimal soviel Na_2CO_3 vorhanden ist, als der anwesende S oder das As erfordert; die Mischung wird in eine kleine Porzellanschale gebracht, mit dem Reagense bedeckt, in einer Muffel 15–20 Minuten zur Rotglut erhitzt, der Rückstand mit W. ausgelaugt, aufgeköcht, filtriert und das Filtrat nach Ansäuern mit HCl auf BaSO_4 verarbeitet. — Zur Arsenbestimmung ist die Behandlung die gleiche bis zur Filtration der alkal. Lsg., das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, mit AgNO_3 gefällt, einige Minuten aufgeköcht, filtriert, der Nd. von Silberarsenat vollständig mit h. W. ausgewaschen, in verd. HNO_3 aufgelöst u. der Ag-Gehalt durch Titration mit Ammonium- oder Kaliumrhodanid [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ als Indicator] in üblicher Weise bestimmt, wobei 3 Atome Ag 1 Atom As entsprechen. Die bei Bleiglanz, Pyrit, Gips, Anglesit, Speise, Flugstaub etc. bewährte Methode hat folgende Vorteile: Die M. ist nach dem Erhitzen nicht geschmolzen und kann leicht aus der Schale genommen werden; die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher Sulfide, Sulfate, Arsenate etc. zers. werden; die Unnötigkeit fortwährenden Eindampfens u. die Abwesenheit großer Mengen von Alkali- u. anderen Salzen in den Lsgg., aus welchen BaSO_4 u. Ag_3AsO_4 gefällt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1475–76. Oktober. [5/6.] 1907. Univ. of Utah.) BLOCH.

W. Van Rijn, *Über den Nachweis von Arsenik in Natriumfluorid mittels der Reaktion von Gutzzeit und Flückiger und durch den Marshschen Apparat.* Es kommt vor, daß der MARSHsche App. bei Ggw. von Fluorverbb. keine As-Rk. gibt, obwohl die Rk. nach GUTHZEIT und FLÜCKIGER mit AgNO_3 -Papier positiv ausgefallen ist. Es läßt sich das nach Verss. des Vfs. mit der B. von AsF_3 neben H im MARSHschen App. erklären und seiner Umsetzung mit dem Glas unter dem Einfluß der Flamme nach der Gleichung: $4\text{AsF}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiF}_4 + 2\text{As}_2\text{O}_3$. Unmittelbar hinter der Flamme wird dann das mitgeführte As_2O_3 durch den H zu AsH_3 reduziert, der den Flecken auf dem AgNO_3 -Papier hervorruft. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 98–101. 25/1. 1908. [16/12. 1907.] Rotterdam.) LEIMBACH.

Hans Reckleben und Georg Lockemann, *Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen von Halogenen, Halogensäuren und anderen Oxydationsmitteln.* Der Hauptinhalt der Arbeit ist im wesentlichen bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 275; C. 1906. I. 1049) wiedergegeben; hinzuzufügen wäre noch, daß konz. HNO_3 , konz. H_2SO_4 , Persulfat-, Chromat-, Bichromat-, neutrale Ferricyanidlsgg. AsH_3 langsam u. unvollständig absorbieren, Lsgg. von Nitriten, Nitraten, Bisulfaten, arseniger S. und Arsensäure sind noch weniger wirksam. Wasserstoff-superoxyd wirkt sehr langsam, zunächst unter Abscheidung von As, welches allmählich weiter zu H_2AsO_3 u. H_2AsO_4 oxydiert wird. In Berührung mit Kali- oder Natronlauge wird H_2As durch die gleichzeitig vorhandene Luft zu Arsen oxydiert. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 105–25. Febr./März 1908. [Juli 1907.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) DITTRICH.

Hans Reckleben u. Georg Lockemann, *Methoden zur quantitativen Bestimmung des Arsenwasserstoffgehaltes von Gasen.* Bei größerem Arsenwasserstoffgehalt von Gasen empfiehlt sich die Best. auf gasometrischem Wege, kleinere Mengen werden besser titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Die gasometrischen Methoden sind bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 277; Ztschr. f. anal. Ch. 46. 678; C. 1906. I. 1049; 1908. I. 408) beschrieben worden; als Absorptionsmittel ist besonders Silbernitrat (2–10%ig) zu empfehlen, nächstdem Jodsäure (ca. 7%ig), Bijdodat- u. angesäuerte Jodatlsgg.; auch Jodjodkaliumlsg. eignet sich sehr gut zur

Absorption von AsH_3 . Hypochloritlg. ist dagegen unzuverlässig. Ggw. von Methan stört bei Verwendung von Silbernitrat, Jodsäure oder Hypochlorit nicht, Äthylen wirkt auf Hypochlorit, Acetylen auf Silbernitratlgg. zersetzend ein. — Bei den *gravimetrischen Methoden* muß bei der Absorption mit Silbernitratlg. dieselbe öfters mit überschüssigem Ammoniak erhitzt u. sodann erst das ausgeschiedene Silber abfiltriert werden, da sonst das Arsen nicht vollständig zu Arsensäure oxydiert wird, entsprechend der Gleichung:



Aus dem Ag ist das AsH_3 zu berechnen. Statt des Ag kann auch As gewogen werden, indem man die Arsenatlg. mit Mg-Salzlsg. fällt. — Zum Abdestillieren von Arsen aus nicht konzentrierbaren Salzlsgg. empfiehlt sich die Methode von ROHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 33; C. 1901. I. 475), die Bestimmung erfolgt besser gewichtsanalytisch nach FRIEDHEIM und MICHAELIS (Ztschr. f. anal. Ch. 34. 505; C. 96. I. 67) als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, als durch Titration.

Bei den *titrimetrischen Methoden* sind verschiedene Punkte zu beachten. Verwendet man Hypochlorit- oder Jodjodkaliumlg. als Absorptionsmittel, so läßt sich das unverbrauchte Reagens zurücktitrieren; nur muß man wegen des in Lösung gehenden $\text{As}^{1/10}$ -n. As_2O_3 im Überschuß (mindestens 5 ccm) hinzufügen und dann mit Jodlg. zurücktitrieren. Bei Absorption mit Jodsäurelg. schüttelt man zweckmäßig das Jod mit Chlf. aus u. titriert dann. Die Titration des Silbers oder Arsens ist nur nach vollständiger Oxydation des As zu Arsensäure statthaft. Das As wird am besten nach ROHMER (s. o.) abdestilliert u. die SO_2 im Rückstand durch Kochen im CO_2 -Strom verjagt. Zur *Best. geringer Spuren von AsH_3 in großen Gasgemengen* (z. B. Leuchtgas) wird dasselbe durch Brom, welches mit W. überschichtet ist, absorbiert u. nach Verjagen des Br titriert; sehr kleine Mengen werden im MARSEHEN App. entweder direkt oder erst nach Einengen des mit überschüssigem Ammoniak versetzten Bromgemisches oder nach Abscheidung des Arsens in der Kälte durch Eisenhydroxyd bestimmt; so konnten im Leipziger Leuchtgas in 150 l ca. 0,040 mg As nachgewiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 126—32. Febr./März 1908. [Aug. 1907.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

DITTRICH.

I. Pouget u. D. Chouchak, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffs*. Vff. verbrennen die kohlenstoffhaltige Substanz auf übliche Weise im geschlossenen Rohr mit Hilfe eines Gemisches aus 9 Tln. Bleichromat und 1 Tl. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und fangen die gebildete CO_2 in titriertem Barytwasser auf. Das 8—10 mm weite, 30 cm lange Verbrennungsrohr ist an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen und geschlossen, am anderen Ende trichterförmig erweitert. Verwendet werden von kohlenstoffarmen Substanzen, z. B. Boden, 2—3 deg, von organischen Substanzen einige eg. Nachdem die Röhre in üblicher Weise beschickt ist, wird sie mit einem kleinen H_2SO_4 -Gefäß u. darauf mit dem CO_2 -Absorptionsgefäß verbunden. Das letztere ist nach Art eines WINKLERSchen Aspirators konstruiert: Man zieht eine weite Röhre an beiden Enden zu einer Birne von ca. 250 ccm Rauminhalt aus, verbindet das untere Ende durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einem mit Hg gefüllten Gefäß und das obere Ende mit einem Stückchen Gummischlauch, welches einen Quetschbahn trägt. Man füllt die Birne mit Hg, saugt 50 ccm titriertes Barytwasser in dieselbe hinein, schließt den Quetschbahn u. verbindet die Birne mit dem kleinen H_2SO_4 -Gefäß. Nunmehr bringt man die Hg-Säule in der Birne u. im Vorratsgefäß auf die gleiche Höhe, öffnet den Hahn u. beginnt die Verbrennung. Nach beendigter Verbrennung wird titriert.

Ist N die Anzahl ccm H_2SO_4 , welche vor der Best., n die Anzahl ccm H_2SO_4 , welche nach der Best. 10 ccm Barytwasser äquivalent sind, T der Titer der H_2SO_4

in Molekülen pro 1, p das Gewicht der Substanz in Grammen, so berechnet sich der Prozentgehalt an C aus: $\frac{(N-n) T \times 6}{p}$. Bei der *Best. des C in Böden* erhält

man die Summe des organischen u. Carbonatkohlenstoffs. Bei Böden, deren Kalkgehalt über 3—4% hinausgeht, empfiehlt es sich, den organischen C für sich allein zu bestimmen und die Carbonate in der Probe zuvor durch Befeuchten mit verd. H_2SO_4 und Trocknen der M. auf dem Wasserbade zu zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 75—80. 20/1. Algier. Agrikulturchem. Lab. d. École sup. des sciences.)

DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand u. M. Javillier, *Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Zink*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 296.) Nachzutragen ist folgendes. Von den gefundenen Werten ist 0,0001 g Zn als Korrektur in Abzug zu bringen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 7—10. Jan.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 114—17. 5/2.)

DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel*. Vf. verwendet die von ihm vorgeschlagene Methode zum qualitativen Nachweis von Nickel mittels Ammoniummolybdat (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435 u. 1334; C. 1907. II. 1357; 1908. I. 673 u. 890) auch zur quantitativen Abscheidung des Ni u. zur Trennung von Co. Zu der schwach sauren Lsg. von Ni- u. Co-Salz setzt er eine gesättigte Lsg. von Ammoniummolybdat im Überschuß, sowie Ammoniumchlorid, erwärmt auf 80° u. läßt in Eiswasser abkühlen; den dadurch abgeschiedenen Nd. von Nickelammoniummolybdat filtriert er ab und wäscht ihn mit einer k. gesättigten NH_4Cl -Lsg. aus. Zur Best. des *Nickels* wird der Nd. in h. W. gelöst, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak entfernt u. durch Zugabe von Brom das Ni als Hydroxyd abgeschieden; letzteres kann man direkt wägen oder darin das Ni nach Lösen in Säure elektrolytisch bestimmen. Das gesamte *Kobalt* befindet sich im Filtrat von dem Ni-Nd.; man fällt dasselbe mit Brom u. Natronlauge. Die Trennung ist sehr genau u. rasch ausführbar. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 66—67. Febr.)

DITTRICH.

Herman Grossmann u. Bernard Schück, *Bemerkungen über die Reaktion von Pozzi-Escot zum qualitativen Nachweis des Nickels*. Auf die Mitteilungen von Pozzi-ESCOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435; C. 1907. II. 1356; vgl. auch vorst. Ref.) bezugnehmend, weisen Vf. darauf hin, daß bereits E. MARKWALD die Einw. der neutralen u. sauren Molybdate auf die Co- u. Ni-Salze studiert hat, daß das grüne Nickelmolybdat allerdings schwerer l. ist, als das Kobaltmolybdat, daß sich die Rk. aber keineswegs zu einem sicheren Nachweis von Nickelpuren in Kobaltsalzen eignet. Ein weiterer Nachteil der Methode sei die gleichzeitige Fällung von dreiwertigem Co, welches durchaus nicht immer leicht in zweiwertiges Co umgewandelt werden könne. Außerdem scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. eines Salzes des zweiwertigen Co mit überschüssiger konz. Ammoniummolybdatlsg. ebenfalls wasserfreies violettes Kobaltmolybdat aus, welches den Nachweis von kleinen Ni-Mengen unmöglich mache. Schärfer u. sicherer sei die Rk. von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2520; C. 1905. II. 651) u. diejenige der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3356; C. 1906. II. 1585. 1873.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 14—15. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

F. Foerster u. W. Treadwell jun., *Notiz über die elektroanalytische Trennung von Nickel und Zink* (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 563; C. 1907. II. 1191). Vf. hat in einer früheren Mitteilung die Trennung von Nickel u. Zink nach dem Verf. von HOLLARD-BERTIAUX empfohlen, bei dem das Ni in Ggw. von Sulfit ausgefällt

wird. Die Verss. von THIEL u. WINDELSCHMIDT (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1137; C. 1907. II. 1114) zeigen jedoch, daß unter diesen Umständen das Ni stets schwefelhaltig abgeschieden wird, so daß die Trennung von Zink zwar quantitativ bleibt, die Best. des Ni aber fehlerhaft wird. Die Vff. bestätigen dies durch eigene Verss. Man muß daher das zuerst ausgefällte Ni noch einmal auflösen u. zum 2. Male ausfällen, um richtige Resultate zu erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 89. 21/2. [1/2.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. phys. Chem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

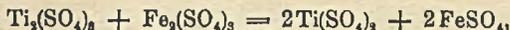
H. Kooh, *Die titrimetrische Bestimmung des Bleies als Bleisulfid.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 46. 29; C. 1907. I. 668.) Bringt man in eine 400 ccm-Schüttelflasche 10 ccm einer 1%ig. Bleizuckerlsg., fügt 5 ccm Essigsäure u. 200 ccm W. zu, dann 1 ccm einer titrierten Schwefelnatriumlauge, so fällt PbS aus und ballt sich zum Teil zum Nd. zusammen, aber die Lsg. behält eine schwarzbraune Färbung von kolloidalem PbS und kann nicht klar geschüttelt werden. Setzt man jetzt 60 ccm einer mit W. nicht mischbaren Fl.: CHCl_3 , CCl_4 oder CS_2 zu und schüttelt, so erscheint schon nach $\frac{1}{2}$ Minute das Sulfid auf der Berührungsfläche der beiden Fl. zu einer Haut verdichtet, die darüber stehende wss. Lsg. ist krystallklar, und man kann durch weiteren Zusatz von Na_2S u. Ausschütteln den Endpunkt der Fällung u. damit den Bleigehalt der Lsg. äußerst genau erkennen. Ähnlich verhalten sich CuS , Ag_2S , Bi_2S_3 , CdS , während ZnS nicht verdichtet wird. Die Beschaffenheit der Sulfidhäuten scheint von der verwendeten Säure abhängig zu sein, in Ggw. von H_2SO_4 oder Essigsäure entstehen leicht in Flocken zerreißbare Häutchen. Bisweilen ist der Tetrachlorkohlenstoff vollständig eingehüllt u. sieht dann aus wie fl. Metall. — Man behandelt das bei der Analyse erhaltene PbSO_4 auf dem Trichter über einer Schüttelflasche von 4—500 ccm Inhalt mit einer h. Lsg. von essigsaurem Ammonium (15%) (Kieselsäure, Verunreinigungen etc. bleiben auf dem Filter), wäscht, wenn das Filtrat etwa 150 ccm beträgt, mit etwas W. nach u. bringt die erkaltete Lsg. nach Zusatz von 5 ccm Essigsäure u. 60 ccm CCl_4 unter die Bürette. Die Ggw. von essigsaurem Ammonium scheint die Verdichtung des PbS zu begünstigen. Bei zu großen Bleimengen ist die Klärung unvollständig, man muß entweder so teilen, daß nicht mehr als höchstens 0,2 g Pb zur Ausfällung kommen, oder die Hauptmasse des Pb ohne Klärungsmittel im $\frac{1}{2}$ l-Kolben ausfällen, die Lsg. bis zur Marke verd. u. in der über dem Nd. stehenden braunen, trüben Fl. das gelöste Pb ermitteln. Das Verf. eignet sich besonders bei bleiarmen Prodd., wie Bleischlacken; bei schwankenden Gehalten an Pb ist eine Vorprobe notwendig.

Zur Herst. der *Natriumsulfidlsg.* kann man käufliches Natriumsulfid verwenden, wenn es nicht zu stark thiosulfathaltig ist; zweckmäßiger löst man 6 g NaOH in 500 ccm W., teilt die Lsg. in zwei gleiche Teile, sättigt die eine Hälfte vollkommen mit H_2S , fügt die andere hinzu, verd. auf 1 l und bewahrt in einer Flasche mit einem Tubus am Boden zur Entleerung in die Bürette auf. Durch den oberen Tubus wird zur Erzielung längerer Haltbarkeit dauernd Leuchtgas zugeführt. Zur Titerstellung werden 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CuSO_4 -Lsg. nach Zusatz von 10—20 ccm H_2SO_4 von 25° Bé., 200 ccm W. u. 60 ccm CCl_4 ausgeschüttelt. Oder man verwendet $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. (mit wenig freier HNO_3) mit einem kleinen Zusatz von H_2SO_4 . Bei der Titerstellung auf Cu läßt man auf einmal die nahezu theoretische Menge Na_2S -Lsg. zulaufen u. einige Zehntel tropfenweise, sonst nimmt die Fl. einen milchigen Schimmer von ausgeschiedenem S an, der besser vermieden wird. Die austitrierten Lsgg. werden von der schweren Fl. abgegossen und in letzteren durch HNO_3 die Sulfidhaut zerstört u. der Tetrachlorkohlenstoff zur Neubenutzung regeneriert.

In einer Polemik gegen NEUMANN (Chem.-Ztg. 31. 1100; C. 1907. II. 1449) bemerkt der Vf., daß man auf Grund dieser Adsorptionsercheinung auch Zink (im graduierten Gefäß) aus ammoniakal. Lsg. mit überschüssigem Na_2S fällen und in

einem Teil der Fl. den Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , CCl_4 u. etwas H_2SO_4 , resp. überschüssiges AgNO_3 mit Na_2S -Lsg. messen kann. Auch bei anderen titrimetrischen Fällungsmethoden ist das Klärungsmittel *Tetrachlorkohlenstoff* von Vorteil, z. B. bei der Fällung von AgCl . (Chem.-Ztg. 32. 124—25. 5/2.) BLOCH.

H. D. Newton, *Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Titans*. Vf. arbeitete ein Titrationsverf. des Titans aus auf Grund der Gleichung:



so daß nicht, wie früher, die Menge des durch Zn reduzierten Titans unmittelbar, sondern die durch das Ti-Salz reduzierten Eisens bestimmt wird. Er verfuhr in der Weise, daß eine gemessene Menge Ti-Salzlsg. in einen kleinen Kolben gegeben, mit einer bekannten Menge Zn und so viel H_2SO_4 versetzt wurde, daß die Lsg. 10%ig war. Durch einen mit Zu- u. Ableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen wurde der Kolben verschlossen und während der Reduktion in mäßiger Wärme H_2 hindurchgeleitet. Nach Beendigung der Reduktion wurde ein Überschuß von Ferrisulfat und k. destilliertes W. hinzugegeben, bis das Gefäß voll war, dann wurde schnell in ein größeres, k. destilliertes W. enthaltendes Gefäß umgegossen u. sofort mit KMnO_4 titriert. Bei 0,1596 g TiO_2 übersteigt der Fehler nicht $\pm 0,0003$ g. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 130—32; Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 278 bis 280. Februar. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Max Kuntze, *Die maßanalytische Bestimmung des Allylsenföls*. Der Vf. bestätigt die Angaben von FIRBAS (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 58. 222; Pharm. Post 37. 33; C. 1904. I. 549), daß bei der Best. des Senföls nach dem Deutschen Arzneibuch IV. die Abscheidung des S als Ag_2S durch ammoniakal. AgNO_3 in der Kälte nach 24-std. Stehen noch nicht völlig beendet ist, und konstatiert, daß das Filtrat beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch Ag_2S abscheidet; einstündiges Erhitzen der Mischung dürfte jedoch für die Umsetzung des Senföls, resp. Thiosinamins ausreichen; der Geruch ist dann nicht mehr senfölg., sondern lauchartig. Auch daß die Methode von K. DIETERICH höhere Werte gibt als die von GADAMER ausgearbeitete Vorschrift des D. A. B., obwohl letztere nur eine Übertragung der DIETERICHschen gewichtsanalytischen Best. in die Maßanalyse bedeutet, ist richtig. Der Grund hiervon ist, daß bei der gewichtsanalytischen Best. ein oder mehrere andere Stoffe (vermutlich organische Silberverbind.) mit zur Wägung gebracht werden. Aus verschiedenen Proben Senfspiritus isolierte der Vf. den *Allyloxythiocarbaminsäureäthylester* (*Allyloxythiourethan*), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$, als Ag -Salz, das sich vom Ag_2S durch Kochen mit Chlf. trennen ließ, weiter als HgCl_2 -Verbindung [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{SHgCl}) : \text{NC}_2\text{H}_5$], HgCl ; weißer, fester Körper, zersetzt sich bei etwa 270° unter Schwärzung; wird am Licht grau; gibt beim Kochen mit NaOH Zinnober u. eine rote Lsg. In altem Senfspiritus fiel mit neutraler AgNO_3 -Lsg. Ag_2S aus u. obiges Ag -Salz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{SAg}) : \text{NC}_2\text{H}_5$, fiel im Filtrat mit NH_3 aus; es entsteht auch aus altem Senfspiritus, alkoh. NH_3 und alkoh. AgNO_3 u. W.; weißlicher, flockiger Nd., wird allmählich grau, bei 140° braun, bei 160° schwarz, scheint bei 163° fl., wl. in h. Bzl.; wird beim Reiben elektrisch. Die B. des Allyloxythiourethans erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Allylsenföl u. A. u. wird durch die vom D. A. B. vorgeschriebene Zugabe von Hydroxylionen (in Form von NH_3) begünstigt. Danach muß also die Methode des Arzneibuches zu wenig, die DIETERICHsche zu viel Senföl ergeben.

Der Wortlaut der Arzneibuchmethode wäre wie folgt umzuändern: 5 ccm Senfspiritus werden in einem 100 ccm fassenden Maßkolben mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit u. 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. versetzt u. nach Verschuß des Kolbens

durch einen mit einem 1 m langen Steigrohr versehenen Korkstopfen, unmittelbar 1 Stunde lang auf dem lebhaft sd. Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 15° u. Auffüllen mit dest. W. bis zur Marke sollen auf 50 ccm des klaren Filtrates, nach Zusatz von HNO₃ bis zur schwach sauren Rk. u. 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg., 16,6—17,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein. (Arch. der Pharm. 246. 58—69. 18/2. 1908. [19/12. 1907.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Everhart Percy Harding und James Doran, *Die quantitative Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in einem Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff*. Die Vff. prüften, in welchem Verhältnis sich Cu oder CuO zum CS₂ befindet im Kupferxanthogenat, das aus Kaliumxanthogenatlsg. titrimetrisch mit $\frac{1}{1}$ -n. Cupriacetatlsg. gefällt war (vgl. das nachstehende Referat). Fast allgemein angenommen ist die Cuproformel (CS·OC₂H₅S)₂Cu, in welcher das Verhältnis CuO : CS₂ = 1,0 : 0,9561 ist. Nach E. S. JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1209; C. 1906. II. 1283) variiert das Verhältnis, gravimetrisch bestimmt, zwischen 1,0 : 1,593 und 1,0 : 1,825, nach MACAGNO (Chem. News 43. 148) ist es, volumetrisch bestimmt, 1,0 : 1,931, was ein Verhältnis CuO : 2CS₂ u. eine Cupriformel (CS·OC₂H₅S)₂Cu wahrscheinlich macht. — Die von den Vff. ausgearbeitete, leichte, bequeme, rasche und gleichmäßige Resultate liefernde Methode ist folgende: 0,1—0,17 g reiner, gewogener CS₂ wurden unter 60—70 ccm CS₂-freiem Bzl. aus dem Wägerohr gebracht, 15 ccm absol. alkoh. KOH für jedes g (dg?) CS₂ zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen unter oftmaligem Schütteln, und so lange im Scheidetrichter mit 30—40 ccm-Portionen von k. W. und 1 ccm absol.-alkoh. KOH geschüttelt, bis aller CS₂ als Kaliumxanthogenat in Lsg. gegangen ist. Die wss.-alkoh. Extrakte wurden bis 500 ccm verd., 200 ccm von dieser Lsg. mit Essigsäure in der Kälte angesäuert, sofort ein ziemlicher Überschuß von $\frac{1}{1}$ -n. Cupriacetatlsg. zugefügt, der Nd. mehrmals nach 5—10 Minuten ausgeschüttelt, filtriert u. 3—4 mal mit 10—15 ccm k. W. gewaschen; dann wurden zum Filtrat etwa 3 g fein gepulvertes KJ hinzugefügt und nach 3 Minuten langem Stehen das freie Jod mit auf die Cupriacetatlsg. eingestellter Na₂S₂O₃-Lsg. titriert.

Die Vff. fanden so durchschnittlich ein Verhältnis CuO : CS₂ = 1,0 : 1,927, während der Formel (CS·OC₂H₅S)₂Cu das Verhältnis 1,0 : 1,9126 entspricht. Das bestärkt die Ansicht, daß die Verb. Cuprixanthogenat ist. — Cupriacetatlsg. ist ein ideales Fällungsmittel; es gibt bessere Ndd. als CuSO₄, und die Fällung ist außer bei sehr verd. Lsgg. in 5—10 Minuten beendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1476—80. Oktober [5/8.] 1907. Chem. Lab. Univ. of Minnesota.) BLOCH.

Everhart Percy Harding und James Doran, *Die technische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas*. Die Methode der Vff., eine volumetrische, besteht im Prinzip darin, daß sie das Gas (etwa 2 Kubikfuß für die Best.) nach der Messung durch eine wss. Lsg. von KOH (D. 1,27) leiten zur Befreiung von CO₂, hernach mit konz. H₂SO₄ trocknen und dann den CS₂ in zwei mit gesättigter, absol. alkoh. KOH gefüllten Absorptionsröhren absorbieren. Die Kaliumxanthogenatlsg. wird von absorbiertem Gas durch Aufkochen befreit, erkalten gelassen, mit Essigsäure angesäuert und dann mit Cupriacetatlsg. titriert, wie im vorhergehenden Referat angegeben ist. — So fanden die Vff. im Leuchtgas von Minneapolis 12,30 bis 14,16 grains CS₂ in 100 Kubikfuß Leuchtgas. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1480—82. Oktober [6/8.] 1907. Chem. Lab. Univ. of Minnesota.) BLOCH.

F. W. Skirrow, *Die Bestimmung von Phenolen in Gaswasser und ihr Vorkommen in den aus verschiedenen Teilen der Gasreinigungsanlage entnommenen*

Flüssigkeiten. Zur *Best. des Phenols* werden 100 ccm filtrierten Gaswassers mit Schwefelammonium behandelt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nach Entfernung der Sulfide mittels PbCO_3 u. Abfiltrieren vom Nd. werden auf 100 ccm Filtrat 25 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. zugefügt u. bis zur Abscheidung von Salzen eingedampft. Der Rückstand wird auf 150 ccm mit W. aufgefüllt u. abdestilliert bis zur beginnenden Salzbildung. Die Dest. wird nach jedesmaligem Zusatz von 100 ccm W. noch zweimal wiederholt. Die 3 Destillate enthalten die Gesamtmenge des Phenols; sie werden mit etwa 1 g CaCO_3 und etwas PbCO_3 , um sie völlig von SS. und H_2S zu befreien, geschüttelt, nochmals destilliert, die Destillate vereinigt und auf 500 ccm aufgefüllt. Die *Best. des Phenols* geschieht in 100 ccm hiervon durch Überführung in Trijodphenol in alkal. Lsg. bei 60° mittels eines Überschusses an Jod. Nach dem Abkühlen u. Ansäuern wird das nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat, Stärke als Indicator (Umschlag von blau in rötlich), zurücktitriert. Durch besondere Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß die Ggw. von Thiosulfaten, Sulfiten und Thiocyanaten im Gaswasser keinen Einfluß auf die Genauigkeit des beschriebenen Verf. hat. Vf. hat nach diesem Verf. verschiedene Gaswässer auf ihren Gehalt an Phenol geprüft; wegen der Einzelheiten der Unterss. muß auf das Original verwiesen werden. Zur *Best. von Phenoldampf in Gas* ist zunächst der mitgerissene Teer zu entfernen (vgl. CLAYTON, Journ. of Gaslighting Nr. 2299. S. 660; Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 969; C. 1907. II. 1871); hierauf wird das Gas, bei jedem Vers. etwa 20 Kubikfuß, durch 500 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. geleitet; die hierbei gleichzeitig absorbierten Cyanide müssen zunächst in Ferrocyanide übergeführt und entfernt werden, wobei ein Verlust an Phenol nicht eintritt. Hierzu wird, wie oben bereits angegeben, ein Teil der auf ein bekanntes Volumen aufgefüllten Lsg., durch die das Gas geleitet worden war, abdestilliert, die Destillate auf 250 ccm aufgefüllt und wie angegeben titriert. Da der Gehalt an Phenol aber im allgemeinen zu gering ist, um hiernach genau bestimmt werden zu können, so wird nach Beendigung der Titration, im Falle die Lsg. überhaupt noch gefärbt ist, bis zur Grenze der Sichtbarkeit der Färbung verd. und dann durch Vergleich mit Lsgg. bekannten Gehalts an Phenol die Menge des Phenols geschätzt. Hinsichtlich der Einzelheiten der hiernach ausgeführten Verss. sei auf das Original verwiesen. Zum Schluß bespricht Vf. noch einige Verss. über die *Darst. und Prüfung der im Gaswasser vorhandenen Teersäuren*, sowie die *Best. der O-Absorption von Gaswasser* nach dem bei Abwässern gebräuchlichen Verf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 58–62. 31/1. 1908. [6/12.* 1907.]

RÜHLE.

F. Utz, *Ein neues Verfahren zur Wertbestimmung der Pikrinsäure.* An Stelle der bisherigen N-Best. in Pikrinsäure mittels des KJELDAHL'schen Verf. in der Abänderung von WILLIAMS (LUNGE, Chem. techn. Untersuchungsmethoden 2. 499) führt Vf. durch Kochen mit Natronlauge bei Ggw. von H_2O_2 , den N der Pikrinsäure in Nitrat über und bestimmt letzteres mit Nitron nach BUSCH; dabei geht das durch die Natronlauge allein freigemachte Ammoniak durch das H_2O_2 in Nitrit und sodann in Nitrat über. Er verfährt dabei ähnlich wie BUSCH (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1329; C. 1907. II. 1020) zur Best. des N-Gehaltes der Nitrocellulose: 0,1 g Pikrinsäure werden in ein 150 ccm-Erlenmeyerkölbchen gegeben und dort mit 5 ccm 30%ig. Natronlauge und 10 ccm 3%ig. H_2O_2 anfangs gelinde, später stärker etwa 20 Minuten bis $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Dann gibt man 40 ccm W. und weitere 10 ccm 3%ig. H_2O_2 hinzu, erwärmt auf 50° und läßt auf den Boden des Kölbchens mit Hilfe einer Pipette 40 ccm 5%ig. H_2SO_4 fließen. Schließlich erhitzt man auf 80° und setzt 12 ccm 10%ig. Nitronlg. hinzu. Das Abfiltrieren erfolgt in gewöhnlicher Weise; stark gelbgefärbte Nadelchen neben den seidenglänzenden des Nitronnitrats zeigen die Anwesenheit der Pikrinsäureverb. des Nitrons, also eine

ungenügende Zers. an. 1 Teil Nitronnitrat = 0,037406 g N. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 140—42. Februar-März.)

DITTRICH.

Francis Watts und H. A. Tempany, *Die polarimetrische Bestimmung von Rohrzucker. Die Wirkung der Klärung mit basischem Bleiacetat auf die optische Aktivität und das Kupferreduktionsvermögen von Zuckerlösungen.* Vff. haben in früheren Arbeiten (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 817; 25. 957 u. 27. 31) bereits nachgewiesen, daß die Klärung von Handelszuckerlsgg. mit Lsgg. von basischem Bleiacetat infolge des Volumens der entstandenen Ndd. zu Irrtümern führt, die vermieden werden können durch Verwendung des von HORNE (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1904. 52; C. 1904. I. 697) hierzu vorgeschlagenen, festen, wasserfreien, basischen Bleiacetats. Diesem Vorschlage widersprechen H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 285; C. 1905. II. 1555), denen gegenüber HORNE (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 635; C. 1906. I. 969) erneut für die trockne Klärung eintritt. Andere störende Einflüsse machen sich bei der Klärung mit basischem Bleiacetat insofern geltend, als das Pb in Verb. tritt mit verschiedenen organischen Verunreinigungen von Handelszucker, insbesondere mit etwa vorhandenem Invertzucker unter B. von Bleilävulosat. Vff. haben deshalb diese Verhältnisse einer erneuten eingehenden Prüfung, ausgehend von der Einw. basischen Bleiacetats auf Invertzuckerlsgg., unterzogen; die Ergebnisse sind, daß ein Überschuß an Klärungsmittel eine wahrnehmbare Wrkg. auf die optische Aktivität und das Reduktionsvermögen von Invertzucker ausübt, daß dagegen bei Vermeidung eines Überschusses davon die trockene Klärung keine Fehler bedingt. Bei der Unters. von Melasse und ähnlichen Prodd. empfiehlt sich, der trocknen Klärung noch eine solche mittels SO_2 folgen zu lassen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 53—57. 31/1. 1908. [2/12.* 1907.])

RÜHLE.

O. Wenglein, *Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Gersten durch Polarisation.* Beim Arbeiten nach dem Verfahren von C. J. LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 205; C. 1907. II. 1272) fallen auf die Dauer die Salzsäuredämpfe recht lästig. Es hat sich nun ergeben, daß mäßig konz. H_2SO_4 als vollwertiger Ersatz der starken Salzsäure betrachtet werden kann; nur ist, wie aus mit reiner *Gerstenstärke* ausgeführten Bestat. folgt, zu beachten, daß $[\alpha]_D$ bei Verwendung von H_2SO_4 einen anderen Wert (191,7) hat, als mit HCl (200,3). Das Ablenkungsmaximum wird bereits nach 10 Min. langer Einw. der H_2SO_4 (D. 1,70) erreicht und ist auch nach 25 Min. noch unverändert. — 2,5 g Gerstenmehl von ca. 95% Feinmehlgehalt werden mit 10 ccm W. verrieben, 20 ccm H_2SO_4 (D. 1,70) zugegeben und die rasch sich verflüssigende Lsg. mit H_2SO_4 (D. 1,30) nach 10 bis 15 Min. in ein Kölbchen von 100 ccm übergespült. Nach Zusatz von 5 ccm 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. wird mit der verdünnteren Säure bis zur Marke aufgefüllt und unter Zurückgießen des Filtrats filtriert, bis die Fl. absolut klar läuft. Es wird im 2 cm-Rohr bei Natriumlicht polarisiert. Im Original ist eine Tabelle beigegeben, welche zwischen 4,70 und 5,44° Drehungswinkel von Hundertstel zu Hundertstel Grad ohne weiteres den Stärkegehalt der Gerste in % abzulesen gestattet. — Die nach dem neuen Verf. gefundenen Werte stimmen mit den nach der HCl-Methode erhaltenen gut überein. Die schwefelsauren Lsgg. haben den Vorteil größerer Haltbarkeit (8 Stdn.).

Das kürzlich von PAROW u. NEUMANN (S. 557) beschriebene Verf. beansprucht im Vergleich zu dem LINTNERSchen zuviel Zeit und Aufmerksamkeit. Was die von jenen Autoren genannten Mängel des letzteren Verf. betrifft, so kommt die Belästigung durch HCl-Dämpfe nunmehr in Wegfall; das Auftreten von Schleierbildung ist nach dem Vf. sehr selten, und in bezug auf die Verdünnung bedeutet

auch die PAROW-NEUMANNsche Methode keine wesentliche Besserung. Dafür hat die letztere aber den Nachteil, daß durch die Einw. der HCl in der Hitze Gummikörper in Zucker umgewandelt und daher in die gefundene Stärkezahl mit eingerechnet werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 53—56. 7/2. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.)

MEISENHEIMER.

J. F. Hoffmann und A. Ploetz, *Über eine Methode, die Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle zu bestimmen* (vgl. S. 678). Die Verss., die Wasseraufnahmefähigkeit durch Schütteln von Mehl mit W. in graduierten Röhren zu bestimmen, haben Vf. trotz der guten Übereinstimmung der Werte untereinander vorläufig aufgegeben, weil die Zahlen sich mit dem Zeitverlauf rasch änderten. Zweckentsprechend scheint folgende Methode zu sein: 50 g Mehl werden mit 200 g W. gut angerührt, das Gemisch wird 1 Stunde stehen gelassen, das über dem Mehle befindliche W. abgossen und der Teig ohne Verlust auf eine Porzellanplatte (26 × 26 cm groß, 6—8 mm dick) gegeben. Eine zweite solche Platte deckt man über den Teig, legt einige Blätter Filtrierpapier darüber und auch unter die Doppelplatte, dann belastet man sie mit einem Kilogrammgewicht u. läßt sie 20 Minuten stehen. Hierauf wird der Teig gewogen. Von dem Gewicht werden 50 g abgezogen, und die gefundene Zahl verdoppelt, gibt die Wasseraufnahme des Mehles in % ausgedrückt. Die Hauptschwierigkeit dieser Methode besteht in der Säuberung der Platten. Vf. konnten diesen Punkt noch nicht erledigen. Vielleicht führt folgende Behandlung zum Ziele: Die aufrechtstehenden Platten sind 1. 1 Std. mit verd. HCl, 2. nach dem Eintauchen in h. W. mit verd. NaOH zu kochen, 3. sind sie dann bis zum nächsten Tage in einem langsam fließenden Wasserstrome zu spülen, 4. hierauf werden die Platten einen Tag auf dem Backofen und schließlich einige Stunden in demselben getrocknet. Für Roggenmehl ist dies Verf. nicht anwendbar. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate bestätigen die bekannte Erfahrung, daß die Wasseraufnahmefähigkeit mit dem Eiweißgehalt der Mehle wächst. Da nun aber auch der Zustand der Eiweißstoffe die Wasseraufnahmefähigkeit bezüglich die Backfähigkeit beeinflußt (vgl. HOFFMANN, Wechschr. f. Brauerei 1907. Nr. 18), so wäre zu untersuchen, ob vielleicht die Wasseraufnahmefähigkeit der Gewichtseinheit der Eiweißstoffe (= x) ein zuverlässiges Bild der Backfähigkeit eines Mehles zu liefern imstande ist. Um Vergleiche darüber zu ermöglichen, haben Vf. folgende Gleichung abgeleitet: $x = \frac{W - (A - p_2/100)p_2}{p_1}$, worin $p_2 = 100 - (p_1 + p_3)$ ist.

Von 100 g Mehl: Eiweißgehalt = p_1 , Stärkegehalt = p_2 , Wassergehalt = p_3 . Wasseraufnahmevermögen: von 1 g Mehl = W , von 1 g trockener Stärke = A , von 1 g der Stärke im Mehl = y , von 1 g Eiweißstoffe in Mehl = x . Man müßte also gleichzeitig mit verschiedenen Mehlen Backverss. anstellen und x bestimmen und beide Werte vergleichen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 42—43. 30/1. Berlin.)

HEIDUSCHKA.

Peltriset, *Zum Verfahren von Gastin zum Nachweis von Reis im Getreidemehl*. Vf. ist der Aufforderung GASTINS (cf. S. 300) gefolgt, die von ihm angegebene Methode zum Nachweis von Reis im Getreidemehl (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1207; C. 1906. I. 280) nachzuprüfen, und kommt zu dem Resultat, daß die GASTINSche Methode zwar recht brauchbar ist, daß es sich aber stets empfiehlt, in zweifelhaften Fällen noch andere Methoden heranzuziehen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 50—53. Februar. Paris. Ecole de pharmacie.)

DITTRICH.

Harry Dunlop, *Prüfung von Spermöl (Döglingstran) und Walrat*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Proben echten Spermöls und Walrats bestimmten Konstanten, bespricht die Verf. zu deren Best. und die Möglichkeit,

mit Hilfe der Konstanten eine Verfälschung beider Prodd. nachweisen zu können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 63—65. 31/1. 1908. [29/11.* 1907.]) RÜHLE.

Ch. Blarez, *Über Wässerung des Weines; neue Regeln zur Erkennung und zur Beurteilung.* An einer Anzahl Analysen von Weinen verschiedenen, meist französischen Ursprunges zeigt Vf., daß man aus den Beziehungen zwischen dem Alkoholgehalt und der Menge der festen SS. einen bestimmten Anhalt gewinnen kann, ob und wie stark der Wein gewässert ist, oder ob er unverfälscht ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 47—51. Februar.) DITTRICH.

G. Guérin, *Polarimetrische Prüfung der Rotweine; Bestimmung der reduzierenden Zucker, welche dieselben enthalten können.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 491; C. 1907. II. 747.) Polarimetrische Prüfung: 60 ccm Wein mischt man mit 30 ccm 10%ig. Mercuriacetatlg., läßt 2 Stunden stehen u. filtriert. Das farblose Filtrat prüft man im LAURENTSchen Polarimeter im 30 cm-Rohr. — Best. der reduzierenden Zucker: Man löst 4 g Mercuriacetat durch Verreiben in 100 ccm Wein, filtriert nach einigen Minuten, versetzt das Filtrat mit überschüss. Zinkstaub, schüttelt einige Augenblicke und filtriert von neuem. In einen ERMENMEYERSchen Kolben von 150 ccm Rauminhalt bringt man 5 ccm FEHLINGSche Lsg. (Vorschrift von PASTEUR: 1 ccm = 0,005 g Glucose), 5 ccm Kalilauge u. 50 ccm W., erhitzt zum Sieden u. titriert diese Fl. mit dem entfärbten Wein, bis die blaue Farbe gerade verschwunden, und eine gelbe noch nicht aufgetreten ist. Die Einstellung der FEHLINGSchen Lsg. hat durch eine 0,5%ige Glucoselsg. unter den gleichen Versuchsbedingungen zu erfolgen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 57—58. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Henry Kraemer und Harry E. Sindall, *Die mikroskopische und chemische Prüfung von schwarzem Pfeffer.* Vf. besprechen zuerst die verschiedenen Handelsorten des Pfeffers und seine mikroskopische Unters. Ferner teilen sie die Resultate einer Reihe chemischer Pfefferanalysen mit, die nach den von LEACH (Food-Inspection and Analysis; C. 1904. II. 1776) angegebenen Methoden ausgeführt wurden, mit Ausnahme der Stärkebest. Die Stärke bestimmten Vf. nach dem ALLIHSchen Verf.

		Rohfaser	Stärke	Flüchtiger Ä.-Extrakt	Nichtflücht. Ä.-Extrakt	Asche	In 10%ig. HCl unl. Asche
Lam- pong	1. . . .	13,7	—	0,78	9,82	5,27	1,25
	2. . . .	11,44	—	1,25	9,00	5,70	0,90
	3. . . .	14,48	39,07	—	8,90	6,36	1,15
Pfeffer- pulver	Höchst .	26,10	44,24	1,70	10,44	6,91	2,08
	Niedrigst	13,38	29,66	0,50	7,78	5,27	0,69
	Mittel .	15,10	37,83	0,86	9,27	6,15	1,17

Zum Schluß geben die Vf. eine Zusammenstellung der bekanntesten Verfälschungen u. Nachahmungen des schwarzen Pfeffers. Ein von ihnen analysierter verfälschter Pfeffer, der aus Olivenendocarp, Roggen- u. Weizenmehl, einigen Pfefferschalen u. spanischem Pfeffer bestand, zeigte folgende Werte: Rohfaser 44,26%, Asche 7,09%, unl. Asche 3,24%. (Amer. Journ. Pharm. 80. 1—11. Jan.) HEIDUSCHKA.

Virginio Lucchini, *Über eine neue Verfälschung des Santonins.* Vf. fand in einigen Handelsproben von Santonin Citronensäure und in geringerer Menge Weinsäure. Der Gehalt an Citronensäure war so groß, daß er sich durch den Geschmack

bemerkbar machte, bei solch großen Mengen läßt sich die Citronensäure durch Erhitzen von 0,1—0,2 g des fraglichen Santonins ca. 15 Minuten lang auf 110° nachweisen. Schon bei einem Gehalt von 10% Citronensäure schmilzt dann das Santonin und die geschmolzene M. färbt sich gelb. (Boll. Chim. Farn. 47. 7—9. Jan. 1908. [15/9. 1907.] Mailand. Lab. d. Vf.) HEIDUSCHKA.

Pierre Bruylants, *Die Aldehydbestimmung mittels Spektroskop.* Es ist gelungen, die bereits früher (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 217; C. 1907. II. 847) mitgeteilte spektroskopische Aldehydbest. für quantitative Zwecke, insbesondere zur Citralbest., auszuarbeiten. Als spektroskopischer App. diente das Spektrophotometer von D'ARSONVAL, konstruiert von PELLIN, Paris. Als Reagenzien finden Verwendung: eine 3%ig. Lsg. von frischem, defibriertem Schweineblut, D. ca. 1,055; eine ziemlich stark ammoniakal. Sulfidlsg., die man sich herstellt, indem man Ammoniak, D. 0,94, mit H₂S sättigt und mit mehr als dem gleichen Volumen Ammoniak versetzt, und als Typen zum Vergleich mit einem zur Unters. stehenden Citronenöl Lsgg. von 3,4 und 5% Citral in citralfreiem Öl. Die Herst. und Unters. der fraglichen u. der Vergleichsflüssigkeit mit bekanntem Citralgehalt müssen völlig gleichmäßig nebeneinander hergehen. Das gleichzeitige Auftreten des charakteristischen Absorptionsspektrums läßt dann einen ganz sicheren Schluß auf die Gleichheit der Aldehydmengen in beiden Ölen zu. Für Citronenöl aus Messina wurde so gefunden: Ernte 1906 4,58—4,65% Citral, Jan. 1905 5,42—5,52%, Nov. 1904 6,47% Citral, für Öl aus Reggio 1906 5,10—5,14%. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 955—77. 9/11. 1907.* Loewen. Univ.) LEIMBACH.

Charles E. Vanderkleed, *Einige Verfahren, Gurjunbalsam im Copaivabalsam nachzuweisen.* Nach einer Kritik der bekannten Prüfungsmethoden des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam empfiehlt Vf. als empfehlenswerteste Probe das Verf. von TURNER (Pharm. Zentralhalle 48. 424; C. 1907. II. 193). (Amer. Journ. Pharm. 80. 11—15. Januar. 1908. [16/12. 1907.] Philadelphia. Untersuchungslab. d. H. K. Mulford Co.) HEIDUSCHKA.

Julius Hübner, *Neue Reaktionen zur Charakterisierung der mercerisierten Baumwolle.* Bei einer Unters. über den Färbeprozess (Journ. Chem. Soc. London 91. 1057; C. 1907. II. 752) wurde auch das Verhalten von Baumwolle gegen Jodlsg. studiert. Aus den hierbei gemachten Beobachtungen ließ sich nun ein Verf. ableiten, das zur Unterscheidung von mercerisierter u. nicht mercerisierter Baumwolle und zur annähernden Best. des Mercerisationsgrades geeignet ist. Denn mercerisierte Baumwolle hat gegen Jod in wss. Jodkalium bei sehr verschiedenen Konzentrationen ein größeres Absorptionsvermögen als die nicht mercerisierte; außerdem sind aber die verschieden tiefen Braunfärbungen stets etwas heller, wenn die Baumwollprobe gebleicht war, auch wenn beim Bleichen die B. von Oxycellulose vermieden war. Taucht man Baumwollsträhne, die mit verschiedenen starken Natronlauge mercerisiert waren, gleichzeitig mit unbehandelter Baumwolle in eine $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg., so beobachtet man momentan eine schöne Abstufung der Braunfärbung, deren Tiefe mit der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Die quantitative Best. des absorbierten Jods ergibt, daß mercerisierte Baumwolle das größere Absorptionsvermögen besitzt, und daß, wie beim Färben mit substantiven Baumwollfarbstoffen, die unter Spannung mercerisierte weniger Jod absorbiert als die eingelaufene (vgl. SCHAPOSCHNIKOW, MINAJEW, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 4. 81; C. 1905. I. 906).

Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim Behandeln der mit Jod gefärbten Baumwolle mit W.; das deutliche Braun der kurze Zeit in $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. getauchten

Strähne wird bei 2—3-maligem Waschen mit W. schokoladenfarbig, um nun bei gewöhnlicher Baumwolle schnell zu verschwinden, während die mercerisierte Probe tiefdunkelblau wird, bei fortgesetztem Waschen aber gleichfalls schnell entfärbt wird; wäscht man aber mit einer 2%ig. KJ-Lsg., so wird die gewöhnliche Baumwolle langsamer weiß, die mercerisierte bleibt dagegen braunschwarz, ohne daß der Farbenschlag eintritt. Die von SCHWALBE (S. 239) beobachtete durch Jodjodkalium sofort auftretende Blaufärbung von Cellulose konnte nicht bestätigt werden. Werden die mit KJ-Lsg. gewaschenen Proben weiter mit W. behandelt, so tritt dann wieder Blaufärbung der mercerisierten Baumwolle auf. Zur Best. des Mercerisationsgrades verwendet man eine Lsg. von 30 g Jod in 100 ccm einer gesättigten KJ-Lösung und wäscht darauf mit 2%ig. KJ-Lösung; die schwarzbraune Farbe ist um so beständiger, je konzentrierter die Mercerisationslauge war, ohne daß direkte Proportionalität bestände; bei 70° Tw. der Lauge erfolgt die Entfärbung aber schneller als bei 60° Tw. (vergl. HÜBNER, POPE, Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 404; C. 1904. I. 1625). Zur Untersuchung gefärbter Proben muß man diese entweder von der Farbe befreien oder mit gleich gefärbten Normalproben vergleichen. Die relative Beständigkeit der Jodfärbungen kann auch beim Liegen der Proben an der Luft festgestellt werden, wobei dieselben Beziehungen wie beim Waschen bestehen; das Ausbleichen an der Luft kann durch vorheriges Waschen beschleunigt werden und erfolgt wieder schneller, wenn mit Wasser als wenn mit 2% wss. KJ gewaschen wurde.

Ein sehr bequemes Reagens zur Unterscheidung von gewöhnlicher u. mercerisierter Baumwolle besteht in einer Lsg. von 280 g Chlorzink in 300 ccm W. zu welcher 0,005 g Jod gesetzt sind; in dieser Lsg. bleibt erstere praktisch weiß, während die andere dunkelblau wird. Da die Wrkg. dieser Lsg. von der Konzentration des Chlorzinks u. des Jods, andererseits aber auch vom Mercerisationsgrad der Baumwolle abhängig ist, so kann man aus den Konzentrationsverhältnissen einer Lsg., welche eine Baumwolle in einer bestimmten Nuance färbt, nach einer empirischen Skala den Mercerisationsgrad bestimmen. Eine gefärbte Stoffprobe braucht nur entfärbt zu werden, wenn die Jodfärbung nicht sicher zu erkennen ist. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder mit gesättigter Chlorzink-, Natriumsulfid- u. Bariumquecksilberjodidlsg. mercerisierte Baumwolle gibt ebenfalls die blaue Farbeurk., nicht aber die mit Salzsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Jodkalium behandelte.

Schließlich wurden auch Jodlsgg. in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Aluminiumchloridlsg. untersucht, unter denen sich die letztere als sehr brauchbar erwies. (Proceedings Chem. Soc. 23. 304. 30/12. 1907; Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 105—11. 15/2. [10/1.*]; Chem.-Ztg. 32. 220. 29/2.) FRANZ.

Technische Chemie.

A. Goldberg, *Chemie des Wassers*. Bericht über die Fortschritte. (Chem.-Ztg. 32. 173—75. 19/2. 187—89. 22/2. 203—5. 26/2.) BLOCH.

Aufhäuser, *Das Kesselspeisewasser und seine Reinigung im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien*. Zusammenfassender Vortrag über diesen Gegenstand. Bei der Besprechung der chemischen Gleichgewichtsänderungen im Kesselwasser führt Vf. den Begriff der statischen (Reaktionsfähigkeit der gel. Stoffe untereinander, sowie [primäre Korrosion] mit dem Kesselmaterial und [sekundäre Korrosion infolge der sauren Rk.] mit dem W. selbst) und der dynamischen (Wrkg. der Wärme, des Druckes, Massenwrkg. des W. [Hydrolyse]) Momente ein. (Protokoll der 37. Dele-

gierten- und Ingenieurversammlung des Internationalen Verbandes der Dampfkesseleüberwachungsvereine [Verlag BOXSEN und MAASCH, Hamburg]; nach Ztschr. f. angew. Ch. 21. 301—2. 14/2. [11/1.] GROSCHUFF.

A. Müntz u. E. Lainé, Über die Verwendung von Torf zur Reinigung der Abwässer. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 466; C. 1907. I. 1158). Die Höhe der Torfschicht betrug 1,60 m; der Torf war ziemlich kompakter Breintorf aus den oberen Lagen der Torfmoore der Somme, er wurde in kantige, etwa eigröße Stücke zerkleinert, in Kreidemilch getaucht u. zur Aufnahme der nitrifizierenden Bakterien mit Gartenerde versetzt. Das Abwasser passierte von einem Sammelkasten aus ununterbrochen Septiktanks vorstellende Gefäße, in denen es die suspendierten groben Stoffe absetzte, bevor es auf die Torfschicht gelangte. Der Zufluß des Abwassers erfolgte automatisch mit Unterbrechungen von 3—5 Min. Diese Einrichtung arbeitete von Anfang Mai bis zum 15. Dezember, ohne an ihrer Wirksamkeit etwas eingebüßt zu haben. Pro qm Torfoberfläche wurden 3000 l Abwasser in 24 Stunden derart gereinigt, daß das NH_3 vollständig verschwunden, der organische N um fast 85%, und die gesamte organische Substanz um 91% abgenommen hatte, u. die Anzahl der auf Gelatine entwicklungsfähigen Bakterien pro ccm W. von 3000000 auf 363 zurückgegangen war. Das gereinigte W. war klar, geruchlos u. ging nicht in Fäulnis über. Bei einem Zufluß von nahezu 4 cbm W. pro qm Torfoberfläche u. 24 Stunden war die Reinigung auch noch eine genügende. Nach einem vorübergehend stärkeren Zufluß des Abwassers war bei wieder eintretendem normalem Zufluß die ursprüngliche Wirksamkeit der Torfschicht sofort wieder hergestellt. Stärker, z. B. mit Mistjauche verunreinigte Abwässer wurden bei entsprechend reguliertem Zufluß ebenfalls vollständig gereinigt.

Nur ein Teil des verschwindenden NH_3 - und organischen N findet sich als Nitrat-N im gereinigten W. wieder; der Rest wird durch oxydierend wirkende Bakterien direkt zu gasförmigem N verbrannt. Diese N-Entw. ist um so beträchtlicher, je mehr kohlenstoffhaltige organische Substanz im W. vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 53—58. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

Ed. Nihoul, Anwendung und Prüfung des Kalkes. Es werden kurz die wichtigsten Industriezweige, in denen gebrannter Kalk verwendet wird, aufgezählt u. die Unters. von solchem und von Kalkmilch, sowie die verschiedenen Arten Kalk zu löschen und die günstigsten Bedingungen hierfür besprochen. (Bull. scientif. de l'association des élèves des écoles spéciales 9. Nr. 6—8; Collegium 1908. 33—36. 25/1. 37—38. 1/2.) RÜHLE.

Wilhelm Venator, Über Eisenlegierungen und Metalle für die Stahlindustrie. Vf. gibt eine Zusammenstellung der für die Eisenindustrie wichtigen Kenntnisse und Erfahrungen über Spiegeleisen, Ferromangan, Ferrosilicium, Ferromangansilicium, Silicospiegel, Aluminium, Ferroaluminium, Ferrochrom, Nickel, Ferronickel, Ferronickelchrom, Ferrowolfram, Wolframmetall, Ferromolybdän, Ferrovandium, Ferrotitan, Ferrophosphor, Carborundum unter besonderer Berücksichtigung der Rohmaterialien für diese Stoffe, der Herst., der Zus., der Eigenschaften, der Verwendung, des Preises, der Handelsgebräuche. Zuletzt weist Vf. auch auf die aluminothermisch hergestellten Metalle hin. (Stahl u. Eisen 28. 41—49. 8/1. 82—86. 15/1. 149—56. 29/1. 255—62. 19/2. Düsseldorf.) GROSCHUFF.

W. Gahl, Zur Kenntnis der Graphitausscheidung in Eisenkohlenstoffschmelzen hohen Kohlenstoffgehaltes. Nach Vf. reicht die von GOERENS (Stahl u. Eisen 27. 1093; C. 1907. II. 857) für die Bildung der „Graphitnuß“ gegebene Hypothese

(sekundärer Zerfall von primär ausgeschiedenem Zementit) nicht aus, da das Eisen der Nuß von der noch vorhandenen Schmelze aufgelöst und der Graphit dann ebenfalls als Garschaum aufgetrieben werden müßte. Vf. dehnt, in Anlehnung an die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; C. 1903. II. 1355) für zwei Stoffe, die eine Verb. eingehen, gegebene Theorie, das Schmelzdiagramm für *Eisen-Zementit* über den F. des Fe_3C hinaus. Außer dem Eutektikum ($\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$) muß dann ein zweites, ($\text{Fe}_3\text{C} + \text{Graphit}$), zwischen etwa 6,67 und 7,52% C existieren. Die bekannt gewordenen „übereutektischen“ Fe-C-Legierungen besitzen in ihrer Mikrostruktur Anzeichen, daß die B. des Graphits aus stark unterkühlten Schmelzen erfolgt ist (langgestreckte, primäre Nadeln). Indem der primär ausgeschiedene Graphit den Anstoß zur B. des Eutektikums, entweder ($\text{Fe} + \text{Graphit}$) oder ($\text{Fe}_3\text{C} + \text{Graphit}$), gibt, werden die primären Graphitnadeln vom Eutektikum umhüllt und ihr Emporsteigen verhindert, falls die Unterkühlung so groß war, daß die freiwerdende Krystallisationswärme nicht hinreicht, die Schmelze auf, bezw. über die eutektische Temperatur zu erwärmen. Eutektisch gebildeter Zementit zerfällt bei der während des Krystallisierens langsameren Abkühlung unter B. sekundären Graphits. — Die starke B. von Garschaumgraphit bei den Verss. von OSANN (Stahl u. Eisen 27. 1491 u. 1529; C. 1907. II. 1942) erklärt sich aus der sehr langsamen Abkühlung der Schmelzen; sämtlicher primär gebildeter (übereutektischer) Graphit konnte infolgedessen dem Auftrieb folgen. (Stahl u. Eisen 28. 225—29. 12/2. Clausthal. Metallograph. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Henry M. Lane, *Eine volumetrische Studie über Gußeisen*. Da die Summe der fremden Elemente in Gußeisen ihrem Gewichte nach verhältnismäßig klein ist, obwohl ihr Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens recht groß ist, berechnet Vf. von den in Frage kommenden Stoffen „Volumenfaktoren“, welche angeben, wievielmehr Raum das betreffende Element einnimmt als die gleiche Gewichtsmenge Eisen, u. gibt mit Hilfe dieser Faktoren die Verunreinigungen in Vol.-% an. Der Mn-Gehalt scheint dann wenig verändert, der Gehalt an Stoffen, welche das Eisen stark beeinflussen (Si, C, P), dagegen sehr vergrößert; z. B. enthält amerikanisches Gießereirohisen in Gew.-% zusammen 6,94% (2,00 Si, 0,04 S, 0,70 P, 0,70 Mn, 3,50 C), in Vol.-% dagegen 35,73% (8,00 Si, 0,16 S, 3,11 P, 0,70 Mn, 23,76 C). Vf. erläutert dies durch einige Schaubilder näher. Da manche Elemente mit Fe Verb. eingehen, ist diese Darst. gewissen Einschränkungen unterworfen. Die aus den D.D. der einzelnen Elemente berechnete D. der Legierung stimmt nur selten mit der wirklichen D. der Legierung überein. — Ein Eisenguß, der mehrere Monate in 1%ig. HCl gelegen hatte, zeigte das gleiche Aussehen wie vorher, war aber sehr leicht, dabei spröde und zerbrechlich geworden und stellte nach der chemischen Unters. nur das Skelett der Verunreinigungen dar. Ähnlich muß nach Vf. Gußeisen beim Tempern zerbrechlich werden, wenn die Temperkohle vergast wird, die größten Festigkeitseigenschaften aber erhalten, wenn es nur gerade bis über den Umwandlungspunkt und nur so lange erhitzt wird, bis aller gebundene Kohlenstoff in Temperkohle umgewandelt ist. (Proceedings of the Amer. Soc. of Mechanical Engineers 1907. 467. November 1907. Cleveland; Stahl u. Eisen 28. 268—71. 19/2. 1908.) GROSCHUFF.

K. Andrlík, V. Staněk und J. Urban, *Bericht über Versuche zur Feststellung der Ursachen eines abnormal weichen Schlammes*. Vf. konnten durch Unters. eines Schlammes der Schlammpressenstation einer Zuckerfabrik, der anfänglich zusammenhängend, dann zerfließlich wurde, nachweisen, daß nicht chemische Ursachen vorlagen, sondern mechanische, hauptsächlich wohl in Mängeln der Schlammpumpe u.

der Filtertüchersorte. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 203—8. Januar. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.)
BRAHM.

J. Dostál, *Der Diffusionsprozeß bei heißer und bei gewöhnlicher Arbeit*. An der Hand von Beispielen erläutert Vf. die Vorteile der heißen Diffusionsarbeit, die darin bestehen, daß dichtere Diffusionssäfte von höherem Reinheitsquotienten erzielt werden. Durch Erhitzen der Säfte in den Zirkulationsanwärmern mit Dampf aus dem II. oder I. Körper der Abdampfstation erzielt man eine bedeutende Ersparnis an scharfem Dampf. Die Anwärmung der Batterie ohne Injektor ist eine gleichmäßige, unabhängig vom Willen des Arbeiters. Auch findet keine Verdünnung des Saftes durch Wasser aus dem scharfen Dampf des Injektors statt. Verluste an Zucker durch Bakterien werden hinfällig. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 280 bis 290. Svojšic.)
BRAHM.

V. Harlay, *Vorkommen des giftigen Sternanis im Handel*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich zurzeit wieder giftiger Sternanis von *Illicium religiosum* im Handel befindet, der wie folgt leicht zu erkennen ist. Unter den Bruchstücken auf dem Boden des Aufbewahrungsgefäßes finden sich neben den braunroten, etwas abgeplatteten Samen des echten Sternanis von *Illicium verum* blasse, gelbliche, gewölbtere u. bauchige, welche auf einer schwach geneigten Fläche leicht ins Rollen kommen. Die Innenseite der Samenbehälter des falschen Sternanis ist blasser, als diejenige der echten Früchte. Beim Kauen eines Stückchens der verdächtigen Frucht empfindet man sofort einen intensiv sauren Geschmack, gefolgt von einem aromatischen, etwas campherartigen, während die echte Frucht sofort süß, dann schwach sauer und zugleich stark anisartig schmeckt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 112—15. 1/2.)
DÜSTERBEHN.

Teilio Guareschi, *Über die Farben der Alten*. II. Teil. *Vom XV. bis zum XIX. Jahrhundert*. Das „Plichto“ von Giovanventura Rosetti 1540. Von dieser umfangreichen Studie läßt sich ein genaues Referat nicht geben, es sei daher nur einiges aus dem Inhalt dieser für die Geschichte der Färberei wie der chemischen Technik überhaupt wertvollen Abhandlung kurz hervorgehoben. Vf. bespricht zunächst das XV. Jahrhundert, in dem z. B. CENNINO CENNINI eines der wertvollsten Bücher über die Technik der Malerei u. der Farben schrieb, aus dem das Bologneser Manuskript oder Segreti per colori (vgl. Vf., Atti R. Accad. Torino **1905**; C. **1905**. II. 371) stammt. In dem XVI. Jahrhundert blühten die Künste und besonders die Malerei, viele Schriften beschäftigten sich mit ihrer Technik; wichtig ist das „Il Plichto“ genannte Werk von GIOVANVENTURA ROSETTI, von dem Vf. einen sorgfältig durchgesehenen, mit Anmerkungen und Erklärungen erläuterten Abdruck nach der zweiten Ausgabe aus dem Jahre 1548 gibt. Vf. führt dann kurz die im XVII. und XVIII. Jahrhundert erschienenen Arbeiten an, um zum Schluß die bisher veröffentlichten Studien über die von den Alten verwandten Farben, so z. B. die Unterss. von CHAPTAL, GIOVANNI FABBRONI, GIUSEPPE BRANCHI, DAVY, DUMAS u. PERSOZ u. a. zu schildern. (Estr. aus Supplemento Annuale all'Enciclopedia di Chimica **23**. 133 SS. Dez. 1907.)
ROTH-Cöthen.

Georges Brindejone, *Bericht über die Veränderungen des natürlichen Kautschuks*. Vf. hat den Einfluß von Sonnen- u. diffusum Tageslicht, von Hitze, NaCl u. verd. Essigsäure u. Phenol auf den Kautschuk von *Landolphia Hendelotii* studiert und dabei festgestellt, daß der durch eines dieser Agenzien unmerklich beeinflusste Kautschuk sich fortgesetzt weiter verändert, wenn auch die direkte Ursache zu dieser Veränderung verschwunden ist. Benutzt wurde bei diesen Verss. ein selbst

aus der trockenen Rinde der genannten Landolphiaart extrahierter Kautschuk und ein Eingeborenenprod. Direktes Sonnenlicht verändert den Kautschuk rasch, vor allem an feuchter Luft, während in W. eingetauchter Kautschuk unverändert bleibt. Die Wrkg. der Sonnenbestrahlung ist eine Hitzewirkung. Diffuses Licht wirkt bei mäßiger Stärke nicht merklich auf den Kautschuk ein. Das tropische Klima ist nur dann schädlich, wenn Feuchtigkeit gleichzeitig zugegen ist. Ein mit 0,2—1%ig. Kochsalzlg. getränkter Kautschuk verändert sich an feuchter Luft im Laufe von 20—30 Tagen; das Gleiche gilt für 1%ig. Essigsäure- u. Phenollsgg. — Die untersuchten Eingeborenenprodd. enthielten zwischen 0,01 und 0,84% NaCl. Da die kochsalzhaltigsten Prodd. in der Regel die besten waren, so dürfte daraus zu folgern sein, daß durch viel NaCl die Koagulation beschleunigt, das Prod. ein kompakteres u. wasserärmeres wird u. rascher trocknet. Der Milchsafte gärt also weniger, u. der Kautschuk ist dem Einfluß der ihn verändernden Agenzien weniger lange ausgesetzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 39—42. 5/1.) DÜSTERBEHN.

B. Griffiths, Bemerkungen zur Aldehydgerbung. Die Aldehydgerbung ist das älteste der bestehenden Gerbverff., denn auf der Entstehung von Aldehyden beruht die gerbende Wrkg. von Fetten u. Ölen, die zuerst zum Gerben verwendet wurden (Sämischgerberei); das nach erfolgter Gerbung abgepreßte Öl wird als „Dégras“ oder „Sodoil“ bezeichnet. Sobald man erkannt hatte, daß die Wrkg. von Fetten u. Ölen nicht auf einem Überziehen der Hautfaser mit einer Fettschicht beruht, wie anfänglich angenommen wurde, sondern auf der B. gewisser Aldehyde, die sich durch Oxydation der Fette u. Öle bilden, war die direkte *Verwendung von Aldehyd* gegeben. Nach PAYNES englischem Patent werden eine Lsg. von *Formaldehyd* u. eine solche von Na_2CO_3 verwendet u. die zu gerbenden Häute und Felle in einer Trommel damit in Berührung gebracht. Die Gerbung dauert je nach der Art der Häute $\frac{1}{2}$ —6 Stdn. Formaldehyd wirkt indes nicht nur in alkal., sondern auch in saurem Mittel, z. B. mit unterschwefligsaurem Na oder mit Natriumdisulfit, am besten indes mit Salzen, wie Alaun u. a. Der Bedarf an Formaldehyd beträgt etwa $\frac{1}{2}$ % vom Gewichte der zu gerbenden Häute. Formaldehydleder ist Chromleder sehr ähnlich, insbesondere hinsichtlich seiner großen Widerstandskraft gegen W. u. seiner großen Zugfestigkeit. Es kann, wenn mehr Aufmerksamkeit auf seine Herst. verwendet wird, ein ernster Konkurrent für letzteres bei der Herst. gewöhnlichen Schuhleders werden, zumal, wenn es der Preis des Chroms nötig machen sollte, sich nach einem Ersatze dafür umzusehen. Eine Verb. der Chromgerbung mit der Aldehydgerbung bietet keinen wahrnehmbaren Vorteil; ist sie aus gewissen Gründen ratsam, so empfiehlt es sich, Chrom im ersten und Aldehyd im zweiten Bade anzuwenden. In der Herst. von extraktgegerbtem Sohlleder wird Formaldehyd ziemlich ausgedehnt verwendet, doch bedarf es hierzu gewisser Erfahrung. Bei seiner direkten Anwendung übt Formaldehyd eine härtende und verdickende Wrkg. auf die Hautsubstanz aus und verleiht somit dem Leder die für Sohlleder erforderlichen Eigenschaften. (The Leather Trades' Review 41. 28; Collegium 1908. 44. 1/2. 46—48. 8/2.) RÜHLE.

Johannes Paessler, Welche Farbe erteilen die verschiedenen pflanzlichen Gerbmaterien dem Leder? Je nach der Art des Gerbmateriales ist die Lederfarbe mehr hell oder dunkel, mehr rötlich oder gelblich; sie erleidet unter dem Einflusse des Lichtes Veränderungen, die meist in einem Dunkelwerden äußerlich erkennbar werden, das aber auch je nach der Art der Gerbmaterien verschieden weit geht. Die Farbe des Leders ist wichtig, wenn es gefärbt werden soll, besonders mit einer hellen Farbe; hierzu werden hellfarbige Leder benötigt, die nur wenig nachdunkeln. Zur Herst. solchen Leders müssen also Gerbmaterien benutzt werden, die dem Leder eine helle, lichtbeständige Farbe verleihen.

Um die verschiedenen Gerbmateriale nach dieser Richtung hin zu prüfen, hat Vf. völlig kalkrein gemachte Rindsnarbenspaltstücke mit selbst aus verschiedenen normalen Gerbmateriale und Handelsgerbextrakten hergestellten Brühen gegerbt, die Lederstücke gut ausgewaschen u. im Dunkeln, auf Rahmen gespannt, getrocknet. Hierauf wurde jedes Stück in 3 Teile geteilt, von denen das eine im Dunkeln, die beiden anderen 2 Monate im Hellen aufbewahrt wurden, mit dem Unterschiede, daß das eine davon hierbei zerstreutem Tageslichte, das andere möglichem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Um einen zahlenmäßigen Ausdruck für die hier-nach eingetretenen Veränderungen zu gewinnen, wurde dann die Farbe der verschiedenen Lederproben mittels des LOVIBONDSchen Tintometers (vergl. PROCTER und PARKER, Journ. Soc. Chem. Ind. 1895. 124; PROCTER-PAESSLER, Leitfaden für gerbereichemische Unterss. S. 140) gemessen; bekanntlich schließt man hierbei aus der Anzahl der Einheiten der Grundfarben auf die Farbstärke u. aus dem Verhältnis dieser Einheiten zueinander auf den Farbton. Die tintometrischen Messungen wurden von Sluyter ausgeführt. Sie sind in einer Tabelle zusammengestellt und gestatten folgende Schlüsse: das hellste Leder liefern Würfelgambir, Sumach, Sumachextrakt u. Algarobilla, das dunkelste u. roteste die Mangrovenrinde. Sumach, Sumachextrakt und Gambir geben einen neutralen Farbton, bei Algarobilla überwiegt das Gelb. Einen neutralen, aber stärkeren Farbton geben Myrobalanen, Valonea, Knoppere, kaltlöslicher Quebrachoextrakt, Eichenholz- und Kastanienholzextrakt u. Trillo. Eine gelbliche bis gelbbraune Farbe liefern Dividivi, Eichen- u. Fichtenrinde, Fichtenlohextrakt u. Malletrinde. Einen hellrötlichen bis hellbraunen Farbton geben Mimosenrinde und regulärer u. geklärter Quebrachoextrakt.

Durch die Belichtung der Leder hat eine Zunahme der Farbstärke, stärker im direkten Sonnenlichte als im zerstreuten Lichte, stattgefunden, doch ist die Zunahme u. die Änderung des Farbtones verschieden. Am wenigsten verändern sich in beiderlei Richtung mit Sumach, Sumachextrakt und Gambir gegerbte Leder; Mangrovenleder wird nur unbedeutend dunkler. Mit Valonea, Trillo, Knoppere, Eichenholz- oder Kastanienholzextrakt gegerbte Leder verändern sich auch nur wenig, stärker mit Algarobilla u. Dividivi gegerbte. Sehr stark dunkeln mit Eichen- u. Fichtenrinde und Fichtenlohextrakt gegerbte Leder nach, ohne sich indes hinsichtlich des Farbtones zu verändern. Mit Mimosen- u. Malletrinde, Quebrachoholz oder regulärem oder geklärtem Quebrachoextrakt gegerbtes Leder nimmt nicht nur an Farbstärke zu, sondern das Leder wird auch ausgesprochen rotbraun. (Deutsche Gerberzeitung 50. 260—62; Collegium 1908. 48—51. 8/2. 53—56. 15/2. Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.)

RÜHLE.

Patente.

Kl. 8n. Nr. 195315 vom 17/10. 1905. [12/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175664 vom 26/6. 1903.)

Leon Lilienfeld, Wien, Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier oder dergl. Um die mit Hilfe von Cellulose, bezw. ihren Derivaten wie Nitrocellulose, Acetylcellulose, Viscose etc. auf Geweben, Papier etc. erzeugten seidenähnlichen Effekte noch zu steigern, den Unterlagen einen weichen und gefälligen Griff zu verleihen und sie gegen die Einw. von W. und Klebstoffen zu sichern, werden nun die genannten Unterlagen mit Fetten, freien Fettsäuren, Harzen, Wachsen, Estern, höheren Alkoholen, kurz mit wachs-, fett- oder harzartigen

Substanzen oder deren *Derivaten* (Ethern, Salzen etc.) für sich oder im Gemische untereinander oder mit anderen *Fixier-,* bezw. *Appreturmitteln,* *Farbstoffen* oder *Pigmenten* vorbehandelt.

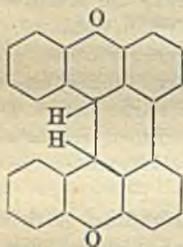
Kl. 8 n. Nr. 195456 vom 22/7. 1906. [14/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175664 vom 26/6. 1903; vgl. früheres Zus.-Pat. 195315, vorstehend.)

Leon Lillienfeld, Wien, *Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier oder dergl.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun noch dahin verbessert, daß an Stelle der dort geschützten *Viscose* ihre *Verb. mit den Metallen der Magnesiumgruppe,* insbesondere das in verd. Alkalien, Ammoniak, Lsgg. alkal. Salze etc. gelöste, durch Fällen einer neutralen oder schwach sauer gemachten *Viscose* mit einer *Zinksalzlsg.* erhaltene *Viscosezinksalz* verwendet wird.

Kl. 8 m. Nr. 195076 vom 7/2. 1906. [4/2. 1908].

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz (Österreich), *Verfahren zum Fixieren der nach dem Patent 190799 aus Dianthrachinonyl und seinen Derivaten erhältlichen*



Produkte auf der Faser. Um die gemäß Pat. 190799 (vgl. S. 568) aus α -Dianthrachinonyl erhaltenen neuen *Anthracenderivate,* denen jetzt (vergl. S. 569) die nebenstehende Formulierung gegeben wird, auf der Faser zu fixieren, küßt man sie nun entweder mit alkal. Küpungsmitteln (Hydro-sulfit) und färbt aus der Küpe auf die Faser auf (Baumwolle z. B. mit grüner Farbe, welche beim Waschen in Gelb von ausgezeichneter Echtheit übergeht), oder man drückt sie mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien und dämpft hierauf, oder man drückt sie mit

einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali und passiert hierauf durch Alkali.

Kl. 10 a. Nr. 195316 vom 28/12. 1906. [10/2. 1908].

Thomas Parker, London, *Verfahren zur Herstellung eines rauchlos verbrennenden, harten Brennstoffes durch trockene Destillation bituminöser Kohle.* Einen harten, nicht bröckelnden, weder abfärbenden noch rußenden Brennstoff, der sich wegen dieser Eigenschaften besonders für die Verwendung in menschlichen Wohnungen und auf offenen Herden eignet, erhält man nun durch Dest. von bituminöser Kohle, indem man die Kohle bis zu einer Temperatur, bei welcher alle wss., teerartigen Bestandteile, sowie die leuchtenden (schweren) KW-stoffgase entweichen (ca. 430°), in Muffeln, Retorden oder dgl. erhitzt und in dem Augenblicke, wo die Entw. der leuchtenden Gase aufhört und die der nichtleuchtenden, leichten KW-stoffe beginnt, die Dest., und zwar zweckmäßig durch Zuleiten von Wasserdampf unterbricht. Selbstverständlich werden die sich bei dem Verf. ergebenden Destillationsprodd. in üblicher Weise gewonnen, bezw. verwertet.

Kl. 12 a. Nr. 195080 vom 13/11. 1906. [6/2. 1908].

Wilhelm Ostwald, Grosz-Bothen, Prov. Sachsen, *Verfahren zur Beseitigung und Kondensation von Nebeln in der chemischen Technik.* Wie gemäß Pat. 163370 (vgl. C. 1905. II. 1205) Nebel durch wechselnde Temperaturen beseitigt werden können, so gelingt dies nun auch dadurch, daß man das Nebelgemisch wechselnden Drucken aussetzt, z. B. indem man die Nebel durch eine Kolben- oder Membranpumpe gehen läßt. Weiter kann man Temperatur- u. Druckunterschiede gleichzeitig anwenden. Besonders einfach gestaltet sich dies, wenn man in der Nebelatmosphäre einen geeigneten *Ton* erzeugt, der ja bekanntlich Druck- und Temperaturschwankungen in der Zeitfolge seiner Schwingungen bedingt. So

kann man z. B. durch eine nach Art der „*chemischen Harmonika*“ konstruierte Vorrichtung mittels einer brennenden Flamme in einem Teile der Rohrleitung einen passenden Ton erzeugen, wie auch durch den Nebel selbst, oder ein Hilfsgas eine Pfeife betätigen lassen, oder endlich auf mechanischem Wege, z. B. mittels eines *Wagnerschen Hammers*, passende Resonanzflächen zum Ertönen bringen.

Kl. 12b. Nr. 195934 vom 7/6. 1906. [29/2. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amer. Patentanmeldung vom 4/1. 1906 gewährt.)

William Bickham Dennis, Blackbutte, V. St. A., *Verfahren zum Behandeln von Erzen und anderen Stoffen*. Das Verf. bezweckt, Stoffe aller Art, insbesondere Erze, zu irgend welchen Zwecken (Abtreibung, Röstung, Chlorierung usw.) möglichst schnell und ökonomisch mittels eines Stroms h. Gase auf die für den jeweiligen Zweck erforderliche Temperatur zu bringen. Dies wird in erster Reihe dadurch erzielt, daß der zu behandelnde Stoff und das die Wärme abgebende Mittel von dem kühleren Teil des App. nach dem heißeren Teil in derselben Richtung mit voneinander unabhängigen Geschwindigkeiten geführt werden; dabei wird der zu behandelnde Stoff in Teile geteilt, d. h. in einzelne Kammern des App. verteilt, in denen jeder einzelne Teil für sich erwärmt wird, während durch jede einzelne Zone, bezw. Kammer ein Gemisch von brennbarem Gas und Luft geführt und in jede folgende Zone zu den Abgasen der vorhergehenden Zone eine zusätzliche Menge frischen Brenngases und frischer Luft hinzugefügt wird. Diese Luft wird durch das fertig behandelte Erz vorgewärmt, während das Brenngas durch eine Überhitzerkammer geleitet wird, welche gleichzeitig zum Abscheiden des Staubes dient. Die einzelnen Kammern, deren Böden durch drehbare Roststäbe gebildet werden, durch deren Drehung der zu behandelnde Stoff durch die einzelnen Kammern geschickt wird, besitzen Regulierorgane, um ihnen die für sie erforderliche Menge Brenngas und Luft zuführen zu können.

Kl. 12a. Nr. 195188 vom 19/4. 1906. [20/2. 1908].

Gustav Hoppe, Helsingfors, Finnland, *Verfahren zum Waschen und Reinigen von Knochenkohle*. Bei diesem neuen Verf. zum Waschen und Reinigen von Knochenkohle wird h., reines oder mit Chemikalien versetztes W. im Kreislauf von oben nach unten durch die Kohle hindurchgeleitet, wobei sowohl die außen anhaftenden als auch die eingesogenen Unreinigkeiten aufgelöst und mitgenommen werden. Bisher erfolgte der Kreislauf der Waschflüssigkeit von unten nach oben, hierbei wurden aber die oberen Kohlenstücke angehoben, gegeneinander zerrieben und fortgetrieben, also Verluste herbeigeführt. Damit die Fl. bei ihrer Abwärtsbewegung in gleichmäßiger Säule von oben nach unten sinkt, um stets eine gleichmäßige Reinigung zu gewährleisten, wird die Waschung in einem Bottich vorgenommen, auf dessen falschem Boden die Kohle lagert, während in einer seitlichen Kammer angebrachte Dampf injektoren die Waschflüssigkeit unter dem Siebboden fort und in die seitliche Bottichkammer saugen, in der sie in die Höhe steigt und von wo sie wieder oben auf die Kohle auffließt, hierbei einen Kreislauf beschreibend, während welchem sie selbst zum Kochen erhitzt wird u. infolgedessen eine intensive Waschung der Kohle bewirkt.

Kl. 12h. Nr. 195117 vom 3/3. 1906. [7/2. 1908].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung festhaftender Bleisuperoxydüberzüge auf Elektrodenkohle durch Elektrolyse von Bleisalzlösungen, insbesondere für die Verwendung als Anoden in*

Chloridlösungen. Ein Übelstand der namentlich für die *Alkalichloridelektrolyse* empfohlenen, mit Bleisuperoxydüberzügen versehenen Kohlenelektroden ist das schlechte Haften dieser Überzüge; dies soll nun vermieden werden, wenn man die Kohleplatten vor dem Einhängen in die Superoxydbäder mit irgendwelchen Substanzen imprägniert, welche ihre Poren verstopfen. Am geeignetsten scheint zu dem Zweck das *Imprägnieren mit Paraffin oder Fetten, festen Fettsäuren, Ceresin* usw. zu sein. Derartig vorbehandelte Kohlen unterliegen keinem anodischen Angriff mehr und bedecken sich z. B. im sauren Bleinitratbade mit einem glatten, festhaftenden Überzug von Superoxyd, der so fest mit der Unterlage verbunden ist, daß beim Zerschlagen der ganzen Elektrode die Bruchstelle der Kohle mit der des Superoxyds häufig genau zusammenfällt.

Kl. 12i. Nr. 194880 vom 26/10. 1906. [8/2. 1908].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Calciumcarbid.* Das Verf. bezweckt, die bekannte Herst. von Calciumcarbid mit getrennter Einführung der Beschickungsteile Kohle u. Kalk, wobei der Strom hauptsächlich durch die vom Kalk umbettete Kohle geleitet wird, kontinuierlich zu gestalten, indem beide Beschickungsteile derart, z. B. mittels eines geeignet gestalteten Beschickungstrichters, u. ununterbrochen von oben in den elektrischen Ofen zugeführt werden, daß sie senkrechte oder nahezu senkrechte, sich in der angegebenen Weise umschließende Schichten bilden, so daß die Kohle den in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden kommenden Teil der Beschickung ausmacht. Diese wird dadurch in solchem Grade erhitzt, daß der Kalk in den Übergangsschichten zwischen Kohle u. Kalk reduziert wird, wobei entweichendes Kohlenoxyd u. Carbid entstehen. Letzteres schm., sammelt sich auf dem Boden des Ofens in geschmolzenem Zustande u. kann in geeigneten Zwischenräumen abgestochen werden, während das Kohlenoxyd wirtschaftlich ausgenutzt werden kann (vgl. nachstehendes Pat. 195189).

Kl. 12i. Nr. 195189 vom 26/10. 1906. [20/2. 1908].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen unter Verbrennung von Gasen innerhalb der Ofenschickung.* Um das bei der Darst. von Carbid entstehende Kohlenoxyd (vgl. vorstehend) bei dem Prozeß selbst zu verwerten, hat man es bereits in der Beschickung selbst durch Einblasen von Luft verbrannt, wobei aber die Gefahr besteht, daß auch ein Teil der Beschickungskohle verzehrt wird. Um dies zu vermeiden, wird nun das Kohlenoxyd bei dem Verf. des vorst. Pat. u. analogen Verff. ausschließlich in der die Kohle umgebenden, bzw. von dieser getrennten Kalkschicht durch Einführung von Luft, sei es durch Eindrücken oder Einsaugen, verbrannt.

Kl. 12i. Nr. 194882 vom 22/2. 1907. [7/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem, pulvrigem Natriumhydrosulfid.* Das Verf. besteht darin, daß man über festes, pulvriges Schwefelnatrium bei höherer Temperatur (ca. 300°) sauerstofffreies Schwefelwasserstoffgas leitet. Der Schwefelwasserstoff wird dabei unter B. von festem, pulvrigem Hydrosulfid absorbiert, während bei niedriger Temperatur die Rk. unvollständig ist. Enthält der verwendete Schwefelwasserstoff *Kohlensäure*, so kann der schädlichen Einw. dieses Gases auf das Reaktionsprod. vorgebeugt werden, wenn dem Schwefelnatrium so viel *Kalkmehl* zugemengt wird, als dem Kohlen säuregehalt des angewandten Schwefelwasserstoffs entspricht.

Kl. 12i. Nr. 194947 vom 5/12. 1905. [8/2. 1908].

Isaiah Lewis Roberts, Brooklyn, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus molekularen oder ungefähr molekularen Mengen von Chlor und Wasserstoff*. Um bei dem bekannten Verf. zur Herst. von Salzsäure durch Verbrennung von Chlor in Wasserstoff sogleich ein reines, von letzterem freies Prod. zu erhalten, werden nun molekulare oder ungefähr molekulare (z. B. elektrisch erhaltene) Mengen von Chlor u. Wasserstoff in der Weise zur Rk. gebracht, daß die Gase durch besondere Rohre einem Verbrennungsraum zugeführt werden, in welchem sie unmittelbar nach dem Zusammentreffen durch Entzündung zur Vereinigung gelangen.

Kl. 12i. Nr. 194948 vom 12/2. 1907. [10/2. 1908].

Thomas Adam Clayton, London, *Schwefelofen mit regulierbarem Luftventil*. Um das die Verbrennung des Schwefels regulierende, bisher vom Arbeiter bediente Luftventil selbsttätig durch die durch den brennenden Schwefel erzeugte Hitze, u. zwar unter Benutzung der Differentialbewegung zwischen einem erhitzten und einem k. Rohr, zu regulieren, ist in dem Schwefelofen ein Rohr angeordnet, welches entweder innerhalb der Schwefelcharge oder zweckmäßig in einiger Entfernung über dieser angebracht ist. Das eine Ende des Rohres ist mit der einen Ofenwandung fest verbunden, während das andere sich durch die entgegengesetzte Wandung des Ofens frei hindurchbewegen kann u. einen Zapfen trägt, an welchem ein Hebel eingreift. Innerhalb dieses Rohres ist ein zweites Rohr angeordnet, welches mit dem ersten durch einen Zapfen verbunden ist. Eine Packung aus Asbest oder einem ähnlichen, nicht brennbaren Material ist in dem Zwischenraum zwischen dem inneren u. dem äußeren Rohr untergebracht. Das innere Rohr wird durch einen Wasserstrom kalt gehalten. An dem Ende des inneren Rohres, welches nach außen aus dem äußeren Rohr austritt, ist das Auge eines Hebels befestigt, an welchem das Ende des äußeren Rohres angreift. Das äußere Ende dieses Hebels steht auf irgendeine Weise mit dem Luftpfeifenventil in Verb. Wenn das äußere Rohr mit den durch die Verbrennung des Schwefels entstehenden Gasen in Berührung kommt, dehnt es sich aus, während das innere Rohr annähernd seine ursprüngliche Länge behält. Die durch diese Ausdehnung des äußeren Rohres verursachte Bewegung wird auf den Hebel übertragen, welcher so das äußere Ende des genannten Hebels zwingt, auf das Luftpfeifenventil einzuwirken u. damit den Eintritt der Luft in den Ofen zu gestatten. Infolgedessen wird, wenn die Temperatur des Schwefelofens auf eine bestimmte Höhe steigt, Luft in den oberen Teil des Ofens einströmen können. Man kann auch das innere, vom Wasser gekühlte Rohr an irgendeinem Punkte unterhalb oder außen an dem genannten Ofen anbringen u. die Ausdehnung des Bodens des Ofens anstatt des äußeren Rohres dazu benutzen, das genannte Ventil zur Wrkg. zu bringen.

Kl. 12i. Nr. 194949 vom 4/5. 1907. [7/2. 1908].

(Zvs.-Pat. zu Nr. 189320 vom 12/9. 1906; vgl. C. 1907. II. 1950.)

Erich von Seemen, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Magnesiumsilicaten aus Magnesia und Kieselsäure im elektrischen Ofen nach Patent 189320*. Um Magnesiumsilicate von noch höherem Magnesiumgehalt (über 70% Magnesia), die sich der reinen geschmolzenen Magnesia nähern, welche infolge ihrer außerordentlich großen Beständigkeit u. wegen deren hohen F. technisch sehr wertvoll ist, im Schmelzfluß gemäß dem Hauptpat. zu erzielen, wird nunmehr der Schmelzprozeß einer noch leichtflüssigen Mischung von Magnesia u. Kieselsäure auf einem künstlich gebildeten Metallbade durchgeführt. Da die Kieselsäure sich in Ggw. eines solchen, vorzüglich eines *Eisenbades*, leicht reduzieren läßt, gelingt es auf diese Weise, der in fl. Zustand übergeführten Mischung von Magnesia und Kieselsäure

so viel der letzteren durch Reduktion zu entziehen, um ein gut geschmolzenes kristallisiertes Magnesiumsilicat von beliebig hohem Magnesiumgehalt zu erhalten. Das Metallbad kann in diesem Prozeß stets bis zu einem gewollten Grad mit reduziertem Silicium gesättigt und kontinuierlich abgezogen und durch frisches Metall ersetzt werden.

Kl. 121. Nr. 195437 vom 15/7. 1906. [26/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179513 vom 20/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1081.)

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten. Es hat sich ergeben, daß die Öle, namentlich Mineralöle das Arsenchlorür auch aus solches enthaltenden Fll. aufzunehmen vermag, wenn es mit diesen Fll. in innige Berührung gebracht wird, wobei der Effekt erhöht wird, wenn die Fll., bevor sie mit dem reinigenden Öl in Berührung kommen, gekühlt werden. Ist das Arsen nicht in der Form des Chlorürs vorhanden, so muß es erst in diese übergeführt werden, da sonst die Wrkg. nicht eintritt. So kann man schwache Salzsäure durch Einleiten von Salzsäuregas so weit anstärken, daß das Arsen in Arsenchlorür übergeführt wird; ebenso kann man in arsenhaltiger Schwefelsäure durch Einleiten von Salzsäuregas das vorhandene Arsen ebenfalls in Arsenchlorür überführen. In beiden Fällen kann alsdann das Arsenchlorür in der beschriebenen Weise durch Öl ausgeschüttelt werden. — Die Benutzung leicht spaltbarer Fettsäureglyceride zur Reinigung von arsenhaltigen Mineral-säuren ist vom Patentschutz ausgeschlossen.

Kl. 121. Nr. 195525 vom 1/2. 1905. [26/2. 1908].

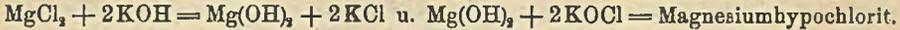
Olga Niedenfür geb. Chotko, Halensee b. Berlin, Turmartige Kondensationsvorrichtung für Gase und Dämpfe, z. B. für Salzsäure, mit ihre Wände durchdringenden Kühlrohren. Um bei der Kühlung von Salzsäurekondensationstürmen mittels deren Wände durchdringender Kühlrohren ein Bersten der Wände u. andere Übelstände zu vermeiden, werden nun die Enden der etagenförmig übereinander angeordneten Kühlrohre zu einer Anzahl paralleler, von oben nach unten verlaufender und unter sich in keinem Zusammenhang stehender Kühl-schlangen verbunden.

Kl. 121. Nr. 195639 vom 19/5. 1905. [25/2. 1908].

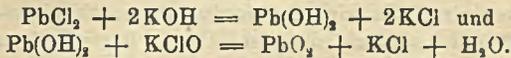
(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerik. Anm. vom 12/11. 1904 gewährt.)

M. Couleru, Buchillon, Schweiz, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien. Das neue Verf. bezweckt eine Verbesserung der Elektrolyse unter Zusatz von Chromat in neutraler Lsg., wodurch die Anwesenheit von Alkali u. Hypochlorit vermieden werden soll, und besteht darin, daß man zur Erhaltung der Neutralität die Chloride solcher Metalle in Anwendung bringt, die durch Alkali gefällt werden. Danach kommen überhaupt folgende in Betracht: 1. Chloride solcher Metalle, deren Oxyde oder Hydroxyde durch Alkali gefällt werden, ohne oder nur in geringem Maße von den Hypochloriten beeinflusst zu werden; zu diesen gehören: die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens, Zinks etc.; 2. Chloride solcher Metalle, deren Hydroxyde durch Alkali gefällt werden und zugleich unter Mitwirkung der Hypochlorite wertvolle Nebenprodd. liefern; zu diesen gehören: die Chloride des Bleies, Mangans, Zinns etc. Das Magnesium- u. Bleichlorid sind am leichtesten u. bequemsten anwendbar; was den Kathodenbeschlag betrifft, den man bei Verwendung des Magnesiumsalzes erhält, so ist er bei einiger Erfahrung u. Übung leicht auf ein Mindestmaß herabzusetzen, u. in diesem Falle wird dieser geringe Beschlag

zwischen Anode und Kathode isolierend wirken, was öfters von Vorteil sein kann. Bei Anwendung von Magnesiumchlorid verlaufen folgende Prozesse:



Chlormagnesium bildet dabei ein Hydroxyd, das nicht reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist, sondern ein Gemenge von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit wenig Hypochlorit, also eine nicht genau definierbare, aber dem Chlorkalk ähnliche Verb. Bei Anwendung von Bleichlorid spielen sich folgende Vorgänge ab:



Diese beiden Rkk. verlaufen fast quantitativ, alles Blei wird ausgeschieden, falls nicht ein Überschuß von Bleichlorid angewendet wurde, dabei wird als wertvolles Nebenprod. *Bleisuperoxyd* gewonnen. Die beste Reaktionstemperatur liegt bei ungefähr 75°. Die Halogensalze werden in Lsg. angewandt oder auch in fester Form; letzteres ist bei Blei praktischer; selbstverständlich muß dieses dann fein pulverisiert sein. Der Zusatz erfolgt direkt in die Zellen oder in den zirkulierenden Elektrolyten, bei Bleichloridzusatz in besonderen Bottichen, in denen das Superoxyd sich rasch absetzen kann. Die erzielte Stromausbeute ist etwa 90% für Kalium- und 85% für Natriumchlorat.

Kl. 12i. Nr. 195896 vom 10/3. 1907. [28/2. 1908.]

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Chlorverbindungen des Kalks und konzentrierten Calciumhypochloritlösungen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man bei der Darst. von fl. Chlorkalk länger Chlor in das Kalkhydrat einleitet, so daß die D. der filtrierten Lsg. größer wird als 1,15, wl. *Verbb. des gebildeten Hypochlorits mit Kalk* ausfallen, wodurch sich der Gehalt der Lsgg. an wirksamem Chlor verringert. Diese bisher noch nicht beschriebenen Verbb. krystallisieren in gut ausgebildeten Krystallen, da sie sich aber mit W. zersetzen, also nicht umkrystallisiert werden können, so sind sie schwierig analysenrein herzustellen. Ohne Zweifel handelt es sich um verschiedene Verbb., die nach der Formel $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{Ca}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt sind. Die Verbb. $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurden isoliert. Diese basischen Verbb. sind diejenigen Körper, die beim Auflösen von gewöhnlichem Chlorkalk in W. im Rückstand wirksames Chlor hartnäckig zurückhalten, denn zu ihrer vollständigen Zersetzung in Kalk und gelöstes Hypochlorit ist viel W. notwendig, und die Zersetzung geht nur langsam vonstatten. Die in Chlorhalklsgg. häufig auftretenden feinen Trübungen und auch manche andere noch ungeklärten Eigenschaften des gewöhnlichen Chlorkalks dürften auch auf das Vorhandensein dieser basischen Verbb. zurückzuführen sein. Technisch wichtig ist ferner, daß diese Verbb. durch weiteres Behandeln mit Chlor wieder unter Lsg. des gebundenen Moleküls $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ u. Chlorierung der abgespaltenen Moleküle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zerlegt werden. Wird also eine chlorierte Kalkmilch von D. 1,16 mit einer gewissen Menge Kalk versetzt, und dann unbekümmert um das Ausfallen der basischen Verbb. so lange Chlor eingeleitet, bis die basischen Verbb. sich wieder zerlegt haben, so kann man zu *Chlorkalklösungen von beliebiger Konzentration* kommen. Ja man kann diese Konzentration so weit treiben, daß das *reine krystallisierte $\text{Ca}(\text{OCl})_2$* direkt oder durch Zusatz eines ll. Salzes (z. B. Chlorcalcium) ausfällt, worauf es dann eventuell nach dem Auswaschen schnell getrocknet werden kann.

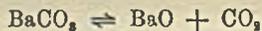
Kl. 12i. Nr. 194994 vom 22/2. 1907. [4/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Über-*

führung von Schwefelnatrium in wasserfreies Natriumcarbonat und nahezu unverdünnten Schwefelwasserstoff durch Umsetzung mit Natriumbicarbonat. Die bisher nicht erreichte quantitative Zerlegung von Schwefelnatrium in wasserfreies Natriumcarbonat und unverd. Schwefelwasserstoff durch Natriumbicarbonat, gemäß der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{NaHCO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$, wobei man bisher Wasser in fl. Form zusetzte, soll nun gelingen, wenn man das W. in Form von Dampf zur Anwendung bringt, also pulveriges Schwefelnatrium mit der nahezu äquivalenten Menge Natriumbicarbonat innig gemischt und das Gemenge unter Überleiten von Wasserdampf erhitzt wird. Es wird ein natriumcarbonathaltiges Produkt erhalten, das vollkommen frei von Sulfiden ist. Der in demselben enthaltene, aus dem Schwefelnatrium stammende Überschuß an Kohle wird beim Lösen der erhaltenen Soda in verwendbarem Zustand wieder erhalten. Das erhaltene Schwefelwasserstoffgas ist nahezu unverdünnt und außer für die Darstellung von Schwefel nach Chance für die verschiedensten Zwecke in hohem Grade geeignet.

Kl. 12_m. Nr. 195287 vom 23/1. 1907. [10/2. 1908].

Max Herzberg, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat.* Um bei der bei Weißglut stattfindenden Zerlegung des Bariumcarbonats in Bariumoxyd u. Kohlensäure eine Umkehrung der Rk.

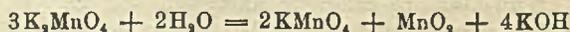


zu verhindern, hat man dem Carbonat zwecks schneller Fortführung der Kohlensäure bereits verschiedene, in der Hitze Gase entwickelnde Stoffe (Bariumcarbid, Bariumnitrat und reduzierende Mittel) zugesetzt; das neue Verf. verwendet zu dem Zweck mit großem Vorteil einen Zusatz von *Bariumsuperoxyd*. Erhitzt man ein Gemisch von BaO mit BaCO_3 , z. B. gleiche Teile, schnell bis zur Weißglut, so gibt BaO seinen Sauerstoff ab, der im Entweichen die Kohlensäure mitnimmt. Gleichzeitig verhindern die durchbrechenden Sauerstoffbläschen das gleichmäßige Zusammenfließen der M. und wirken aufrührend.

Da aus dem Bariumoxyd der Regel nach Bariumsuperoxyd dargestellt wird, so vermeidet man also die besondere Darst. eines Hilfsmittels wie Nitrat und Carbid. Ferner kann man vor vollständiger Zers. des Bariumsuperoxyds die Temperatur bis zur Weißglut steigern und ermöglicht so die vollständige Austreibung der Kohlensäure, was bei Anwendung von Bariumnitrat nicht der Fall ist. Ein weiterer technischer Vorteil ist der, daß das entweichende Gas sehr sauerstoffreich, also nach Entfernen der Kohlensäure daraus vorzüglich zum Regenerieren des Bariumoxyds in Superoxyd zu gebrauchen ist, so daß man im gewissen Sinne einen Kreisprozeß vor sich hat.

Kl. 12_n. Nr. 195523 vom 27/8. 1904. [19/2. 1908].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Alkalimanganaten.* Alkalimanganate zerfallen leicht gemäß der Gleichung:



in Permanganate und Mangansuperoxyd. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß diese Rk. umkehrbar ist. Behandelt man nämlich *Mangansuperoxyd*, besonders solches von hydratischer Form, bei Ggw. starker alkalischer Laugen unter starkem Erhitzen und Umrühren mit *Kalium- oder Natriumpermanganat*, so findet eine sehr vollkommene Umsetzung im umgekehrten Sinne der obigen Gleichung statt, falls man dafür Sorge trägt, daß das Permanganat jeweils nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, weil dasselbe andernfalls bei dem langsamen Gang der Umsetzung größtenteils unter Sauerstoffentw. zu

Manganat zerfällt, ohne zur Oxydationswrkg. gekommen zu sein. Gibt man also z. B. das zu oxydierende Mangansuperoxyd, in einer etwa 30—40%ig. Kalilauge suspendiert, gleichzeitig mit einer geringen Menge von Permanganat oder Manganat in den Anodenraum eines elektrolytischen Bades und elektrolysiert unter starkem Umrühren u. Erwärmen, so wird durch das vorhandene Permanganat aus Mangansuperoxyd Manganat gebildet; das letztere geht durch die Wrkg. des Stromes in Permanganat über, welches seinerseits weiteren Braunstein in Manganat verwandelt etc. Da das Permanganat bei der Elektrolyse jeweilig nur in sehr geringen Mengen entsteht, so kommt es unter diesen Umständen nach dem oben Gesagten in sehr vollkommener Weise zur Wrkg. Dabei läßt sich das zur Einleitung des Prozesses erforderliche Permanganat auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. *Ferricyankalium* ersetzen. Durch die Wrkg. des Stromes wird sowohl das Manganat als das entstandene Ferrocyanium wieder in die höhere Oxydationsstufe übergeführt, und beide vermögen somit aufs neue Mangansuperoxyd zu oxydieren. Aber je mehr das Manganat sich anreichert, desto mehr überwiegt seine Wrkg. über die des Ferricyankaliums, welches bald vollständig entbehrlich wird. Statt auf elektrolytischem Wege läßt sich das bei der Umsetzung von Mangansuperoxyd mit Permanganat entstehende Manganat auch nach rein chemischen Methoden in Permanganat überführen u. dadurch zu neuer Oxydationswrkg. befähigen. In gleicher Weise wie auf das Mangansuperoxyd läßt sich das beschriebene Verf. auch auf andere, *niedere Oxyde des Mangans* anwenden, wie sie z. B. bei manchen organischen Oxydationen mittels Permanganats neben dem Superoxyd in mehr oder weniger großen Mengen entstehen.

Kl. 12n. Nr. 195524 vom 27/8. 1904. [15/2. 1908].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Hydratisierung von Oxyden des Mangans*. Der mineralische Braunstein läßt sich nur schwer hydratisieren; gemäß dem neuen Verf. sollen sich nun mineralische oder sonst schwer angreifbare Oxyde des Mangans, insbesondere Mangandioxyd leicht hydratisieren lassen, wenn man dieselben mit alkalischen Laugen, event. unter Druck, erhitzt. — Von den bisherigen Verf. zur Darst. von hydratischem Braunstein unterscheidet sich das neue wesentlich dadurch, daß diese Darst. weder durch Oxydation von niederen, noch durch Zers. von höheren Sauerstoffverbh. des Mangans stattfindet, sondern daß das Endprod. die gleiche Oxydationsstufe wie das Ausgangsprod. besitzt, von dem es sich nur durch einen gewissen Gehalt an Hydratwasser unterscheidet.

Kl. 12o. Nr. 193661 vom 28/11. 1906. [27/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffs mit Silbersalzen*. Wenn man die Einw. des Thioharnstoffs auf Silbersalze in der Weise vornimmt, daß mindestens 5 Moleküle auf 1 Atom Silber zur Einw. gelangen, so entstehen Prodd., die anscheinend im Molekularverhältnis 1 : 5 zusammengesetzt sind und sich von den früher bekannten durch ihre große Beständigkeit und außerordentlich leichte Wasserlöslichkeit unterscheiden. Die neuen Prodd. sind wegen ihrer Reizlosigkeit und erheblichen Tiefenwirkung von großem therapeutischen Wert. Aus *Chlorsilber* und *Thioharnstoff* erhält man durch Eindampfen der entsprechend zusammengesetzten Lsg. im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus A. die Verb. $\text{AgCl} \cdot 5\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, in W. sl., in h. absol. A. l. Die Verb. aus *Silbernitrat* und Thioharnstoff ist auch in W. ll.

Kl. 12o. Nr. 193767 vom 18/2. 1906. [27/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung von *Methylen citronensäure*. Das Verf. zur Darst. von *Methylen citronensäure* besteht darin, daß man entweder 1. *Citronensäure* mit *Methylensulfat*, *Methylen diacetat*, *Methylenchloracetat* oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit *Trioxymethylen* in Ggw. von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder 2. *Trioxymethylen* auf *Acetylcitronensäure* einwirken läßt. Bei dieser Arbeitsweise erhält man fast die theoretische Ausbeute.

Kl. 12. Nr. 193830 vom 18/3. 1906. [7/1. 1908].

Société anonyme des produits chimiques de fontaines, Lyon-Monplaisir, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylsulfat*. Das Verf. zur Darst. von *Dimethylsulfat* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Chlorsulfosäure* oder *Schwefelsäureanhydrid* bei Ggw. von *Tetrachlorkohlenstoff* auf *Methylalkohol* einwirken läßt und nach Abdestillieren des *Tetrachlorkohlenstoff*s das aus *Methylschwefelsäure* bestehende Reaktionsprod. in der bekannten Weise der Dest. im Vakuum oder unter Druck unterwirft.

Kl. 12. Nr. 193958 vom 22/9. 1905. [9/1. 1908].

Camille Dreyfus, Basel, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden und Polyoxyaldehyden oder von unvollständig alkylierten aromatischen Polyoxyaldehyden oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther*. Das Verf. zur Darst. von aromatischen *Oxyaldehyden* und *Polyoxyaldehyden* oder von unvollständig alkylierten aromatischen *Polyoxyaldehyden* oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden *Alkyläther* ist dadurch gekennzeichnet, daß als Spaltungsmittel wasserfreies sublimiertes *Aluminiumchlorid* verwendet wird. Es gelingt also, *Aldehydphenoläther* mit *Aluminiumchlorid* zu verseifen, ohne daß die *Aldehydgruppe* angegriffen wird.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *1,2-Dioxy-4-benzaldehyd* (*Protocatechualdehyd*), *1-Oxy-2-methoxy-4-benzaldehyd* (*Vanillin*) und *Isovanillin* aus *Veratrolaldehyd* durch Einw. von *Aluminiumchlorid* auf die Bzl.-Lsg. unter schließlichem Erwärmen bis 150°. Ersetzt man den *Veratrolaldehyd* durch einen *Monooxyaldehydalkyläther*, z. B. *Anisaldehyd*, so erhält man als Endprod. ein Gemisch von *Anisaldehyd* und *p-Oxybenzaldehyd*, welche durch *Natronlauge* voneinander getrennt werden. Aus *Heliotropin* gewinnt man als Endprod. *Protocatechualdehyd*.

Kl. 12. Nr. 193959 vom 14/8. 1906. [13/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Benzanthronreihe*. Es wurde gefunden, daß sich *Benzanthron* und *Benzanthronchinolin*, sowie die Derivate dieser Verbb. leicht und glatt durch Halogen oder Halogen entwickelnde Substanzen mit oder ohne Anwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Halogenderivate überführen lassen. Die *Benzanthrone* liefern nach dem vorliegenden Verf. entweder *Monosubstitutionsprodd.*, oder bei energischer Einw. des Halogens höher substituierte Derivate. Die *Benzanthronchinoline* werden durch Halogene etwas schwerer als die *Benzanthrone* substituiert. Die Halogenderivate des *Benzanthrons* enthalten mindesten ein Halogenatom im *Benzanthronring*. Es ergibt sich dies daraus, daß bei der *Oxydation* die *Monohalogenbenzanthrone* in eine halogenfreie *Anthrachinon-1-carbonsäure* übergehen. Die Halogenderivate bilden wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen. *Monobrombenzanthron*, aus *Benzanthron* durch Brom in Eg.-Lsg. bei 100°, krystallisiert aus A. oder Eg. in gelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen, F. 170°; Lsg. in konz. *Schwefelsäure* kirschrot ohne Fluorescenz, in 23%ig. *Oleum* rot mit schwach gelbbrauner Fluorescenz. *Benzanthron* gibt mit

der für die B. von Dibrombenzanthon berechneten Menge Brom unter verschiedenen Bedingungen ein *Dibrombenzanthon*, das aus Nitrobenzol und Eg. in kleinen, gelben Nadeln, F. 257°, krystallisiert u. in meisten organischen Lösungsmitteln bedeutend schwerer l. als das Monobromderivat ist. *Monochlorbenzanthon* krystallisiert aus Eg. in goldgelben Nadeln, F. 176°. Bei weitergehendem Chlorieren entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Dichlorbenzanthonen, von denen das wl. *Dichlorbenzanthon* aus Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid in langen, gelben Nadeln, F. 269°, krystallisiert, während das leichter l. durch Fällen der Nitrobenzolzutterlaugen mit viel A. in kleinen, gelben, krystallinischen Flocken erhalten wird. Aus Eg. krystallisiert es in langen, gelben Nadeln vom F. 218°.

Die beiden isomeren Dichlorbenzanthone zeigen in ihren Rkk. kaum Unterschiede. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe auf, in konz. Schwefelsäure carmoisinrot ohne Fluorescenz.

Aus *Benzanthron-2-sulfosäure* erhält man durch Bromieren *Monobrombenzanthon-2-sulfosäure*, ein gelbes Pulver, in W., verd. Alkalien und SS. l. mit gelber Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure carminrot ohne Fluorescenz. *Monobrombenzanthonchinolin* krystallisiert aus Xylol in langen, goldgelben Nadeln, F. 298°; in W. und verd. Alkalien unl., in verd. SS. mit gelber Farbe l. Lsg. in konz. Schwefelsäure rotgelb ohne Fluorescenz.

Kl. 12o. Nr. 193960 vom 9/9. 1906. [9/1. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung des neutralen Camphersäuresantalolesters*. Das Verf. zur Herst. des neutralen *Camphersäuresantalolesters* besteht darin, daß die neutralen Camphersäurealkylester mit *Santalol* erhitzt werden. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Anwendung von *Camphersäuremethylester* bei 150—200°. An Stelle des Camphersäuremethylesters können die Ester der höheren Alkohole verwendet werden, ebenso kann das Erhitzen der Komponenten in einem indifferenten Gasstrom oder unter vermindertem Druck erfolgen. Der neutrale *Camphersäuresantalolester* bildet ein klares, gelbliches Öl vom spez. Gew. 0,9945 bei 24°, das durch alkoh. Kalilauge nur langsam verseift wird. In Ä., A, Bzl., Chlf., PAc. und Lg. ist er ll. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack leicht bitterlich. Der neutrale Camphersäuresantalolester ist frei von den nachteiligen Wrkkg. des Santelöls und Santalols und vereinigt speziell bei Prostataerkrankungen die günstigen Wrkkg. der Camphersäure u. des Santalols. Infolge seiner schweren Verseifbarkeit ist seine Wrkg. eine besonders milde, gleichmäßige und anhaltende, da der Organismus den Ester nur langsam in jeweils kleinen aber ausreichenden Mengen spaltet.

Kl. 12o. Nr. 193961 vom 19/9. 1906. [8/1. 1908].

Gustav Heller, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Acylbenzoesäuren aus Phthalsäureanhydrid, Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid*. Es hat sich ergeben, daß die Umsetzung zwischen *Phthalsäureanhydrid* und *Naphthalin* bei Ggw. von *Benzol* ebenso quantitativ und unter denselben Bedingungen verläuft, unter welchen die B. der Benzol- u. Toluybenzoesäure (ohne den Zusatz von Naphthalin) stattfindet, und daß das erhaltene Prod. höchstens Spuren von Benzoylbenzoesäure enthält. Der Vorgang erfolgt ganz glatt, auch wenn das Naphthalin nur in wenig größerer Menge, als der Theorie entspricht, vorhanden ist, Benzol dagegen im Überschuß. Der Mechanismus der Rk. ist jedenfalls der, daß das zuerst sich bildende Additionsprod. von gleichen Molekülen Phthalsäureanhydrid, Bzl. u. Aluminiumchlorid unter der Einw. des Naphthalins dieses angliedert und das Benzol wieder abstößt, und das entsprechende Zwischenprod. wird dann in α -Naphthoylbenzoesäure übergeführt. Ähnlich wie Naphthalin wirken andere hochmolekulare

Kohlenwasserstoffe, z. B. *Anthracen*. *Anthracylbenzoesäure* krystallisiert schwer und ist in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg., ll.

Kl. 12_p. Nr. 193740 vom 13/12. 1906. [2/1. 1908].

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber*. Hexamethylentetramin verbindet sich mit Silbernitrat zu Hexamethylentetraminsilbernitrat, und zwar ist die Zus. dieser Doppelverb. verschieden, je nach den Bedingungen, unter denen die Einw. stattgefunden hat. Läßt man eine mäßig konz. Lsg. von Hexamethylentetramin in eine überschüssige Lsg. von Silbernitrat laufen, so entsteht ein weißer, krystallinischer Nd. von der Zus. $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$. Vereinigt man die Lsgg. aber derart, daß man das Silbernitrat in überschüssige Hexamethylentetraminlsg. laufen läßt, so besitzt der entstehende farblose, krystallinische Nd. die Formel $(C_6H_{12}N_4) \cdot (AgNO_3)_2$ (vergl. GRÜTZNER, Arch. der Pharm. 236. 373; C. 98. II. 663). In dem Hexamethylentetraminsilbernitrat, gleichgültig, nach welcher Art der Herstellung es erzeugt wurde, ist das Silber ziemlich locker gebunden. Beim Kochen mit W. scheidet es sich größtenteils in Form eines Silberspiegels ab, durch Kochsalz oder freie Salzsäure wird es als Chlorsilber, bezw. Hexamethylentetraminchlorsilber, durch Schwefelwasserstoff, bezw. Schwefelammonium als Schwefelsilber gefällt.

Es wurde nun gefunden; daß das Hexamethylentetraminsilbernitrat mit gewissen Eiweißstoffen neue, feste und haltbare Verb. eingeht, deren wss. Lsgg. das Silber in so fester Form gebunden enthält, daß es in der Lsg. durch die üblichen Reagenzien ohne weiteres nicht mehr nachweisbar ist. Digeriert man z. B. eine mäßig konz. Lsg. von Albumosen mit dem krystallinischen Nd. von Hexamethylentetraminsilbernitrat, so löst sich letzteres in großer Menge in der Albumosenlsg. auf, und in dieser Lsg. ist das Silber nun durch Kochsalz, Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht mehr fällbar. Die Lsg. kann entweder bei gelinder Temperatur im Vakuum unter Lichtabschluß zur Trockne gedampft werden, wobei die neue Silberverb. als bräunlicher Rückstand hinterbleibt, oder das Hexamethylentetraminsilbernitrateiweiß kann aus der konz. Lsg. durch starken A. in gelbbraunen Flocken ausgefällt und getrocknet werden. Die Prodd. sollen in der Therapie verwendet werden.

Kl. 12_p. Nr. 193799 vom 17/3. 1907. [7/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191106 vom 9/8. 1906; vgl. C. 1908. I. 499)

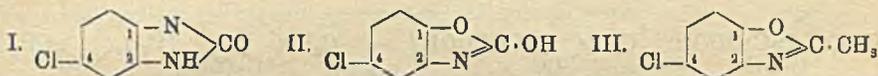
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen*. Die Abänderung des durch Patent 191106 geschützten Verf. zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen besteht darin, daß man an Stelle der Halogenhydrine hier Alkylenoxyde oder Glykole, gegebenenfalls unter Zusatz wasserbindender Mittel, auf solche Xanthinbasen einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten.

So entsteht aus *Theophyllin* und *Äthylenoxyd* bei 130° das *1,3-Dimethyl-7-oxäthylxanthin*, F. 158—160°. Als verwendbare Kondensationsmittel sind in der Patentschrift Chlorzink und Salzsäure erwähnt.

Kl. 12_q. Nr. 194935 vom 4/11. 1906. [4/2. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Chloraminophenolsulfosäure* (OH : NH₂ : Cl : SO₃H = 1 : 2 : 4 : 5). Während beim Sulfieren des Acetyl-o-amino-p-chlorphenols (OH : NH · CO · CH₃ : Cl = 1 : 2 : 4) die Sulfogruppe in 6-Stellung eintritt und so nach dem Verseifen dieselbe Sulfosäure (OH : NH₂ : Cl : SO₃H = 1 : 2 : 4 : 6) entsteht wie beim Sulfieren des

nichtacetylierten Chloraminophenols, tritt nun beim Sulfieren der entsprechenden Carbonylverb., des sog. 4-Chlorketodihydrobenzoxazol, 4-Chlor-1'-oxybenzoxazol oder Carbonyl-4-chlor-2-aminophenol (Amer. Chem. Journ. 32. 26) der Formel I., oder tautomer II., die Sulfogruppe nicht in 6-Stellung, sondern in 5-Stellung ein. Durch Verseifung wird daraus die unbekannte Chloraminophenolsulfosäure ($OH : NH_2 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$) erhalten, welche ein wertvolles Zwischenprod. für die Darst. von Farbstoffen ist. Sie ist wl. in k W. Ihre Diazoverb. ist von rein gelber Farbe, ll. und fällt durch Zusatz von Salz oder überschüssiger Salzsäure in glänzenden, hellgelben Nadeln aus. Die Sulfierung verläuft ebenso, wenn man an Stelle des chlorierten Oxybenzoxazols das analog konstituierte 4-Chlor-1'-methylbenzoxazol oder Äthylen-4-chlor-2-aminophenol (Amer. Chem. Journ. 32. 42) der Formel III. dem gleichen Verf. unterwirft. Auch hier tritt die Sulfogruppe in 5-Stellung



ein, und es wird zum Schluß durch Behandeln mit verseifenden Agenzien die freie Chloraminophenolsulfosäure gewonnen.

Kl. 12_q. Nr. 194951 vom 7/3. 1906. [4. 2. 1908].

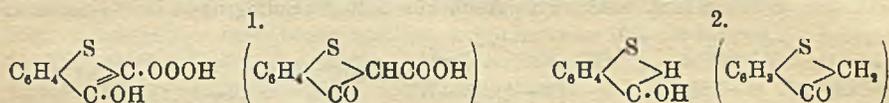
Fritz Ullmann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von o-nitrierten Aminoderivaten der Benzol- und Naphthalinreihe. Dieses neue Verf. zur Darst. von o-nitrierten Aminoderivaten besteht darin, daß man Ammoniak, bezw. primäre oder sekundäre aliphatische Amine, bezw. primäre oder sekundäre monoalkylierte aromatische Amine der Benzol- und Naphthalinreihe einwirken läßt auf Arylsulfosäureoxyarylester der allgemeinen Formel $R \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}_1 \end{matrix}$ (R und R₁ = Aryl oder substituiertes Aryl der Benzol- und Naphthalinreihe von gleicher oder verschiedener Zus.), welche in dem mit R bezeichneten Rest eine oder zwei Nitrogruppen enthalten, von denen mindestens eine in Orthostellung zur Oxyarylsulfogruppe steht. Die Rk. verläuft in der Weise, daß die Oxyarylsulfogruppe unter Abspaltung einer Arylsulfosäure durch die Aminogruppe, bezw. den betreffenden Aminrest ersetzt wird. Beschrieben ist die Darst. des bekannten o-Nitrodiphenylamins (rote Tafeln, F. 74°) durch Erhitzen von p-Toluylsulfosäure-o-nitrophenylester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 241) und Anilin unter Beigabe von Natriumacetat; desgleichen des bekannten 2,4-Dinitrodimethylamins (gelbe Krystalle, F. 87°) aus Dimethylamin und Benzolsulfosäure-2,4-dinitrophenylester (C. 1900. I. 543); desgleichen der bekannten 2,4-Dinitrodiphenylamin-2'-carbonsäure (gelbe Nadeln, F. 262°, Natriumsalz rote Nadeln) aus dem aus 2,4-Dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester (F. 121°) und Anthranilsäure. — 3,5-Dinitro-4-benzylamino-1-methylbenzol, aus dem aus p-Toluolsulfochlorid und 3,5-Dinitro-p-kresol erhaltenen Ester (F. 152°) und Benzylamin; orange Nadeln, F. 80°; ll. in h. A., Ä. und Bzl.; unl. in W. und verd. HCl. — 4-Chlor-2,6-dinitro-1-β-naphthylaminobenzol, aus dem aus 4-Chlor-2,6-dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester (lange, farblose Nadeln, F. 126°) und β-Naphthylamin; granatrote, glänzende Nadeln, F. 201°; wl. in A., ll. in sd. Eg. orangefarben. Die Lsg. in alkoh. Natronlauge ist grün, beim Erwärmen braun. — 2,4-Dinitro-1-naphthylphenylamin, aus dem p-Toluolsulfosäureester des 2,4-Dinitro-1-naphthols und Anilin; aus Eg. schöne rote Blättchen, F. 182°; swl. in sd. A., ll. in h. Eg. rot und in alkoh. Natronlauge rotviolett. Die trübe rötliche Lsg. in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure gelb.

2,4-Dinitroanilin (bekannt), aus dem Toluolsulfoester des 2,4-Dinitrophenols und trockenem Ammoniak.

Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Nitroaminderivate sollen als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 22e. Nr. 194237 vom 9/5. 1905. [17/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs*. Dieser neue, in seinen Eigenschaften und auch in seiner Zus. (vermutlich: $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C=C \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$) an den *Indigo* erinnernde rote Farbstoff wird erhalten, wenn man *3-Oxy(I)thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. das aus ihr durch Kohlensäureabspaltung erhaltene *3-Oxy(I)thionaphthen*, welche durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden, mit Oxydationsmitteln (rotem Blut-



laugensalz, Eisenchlorid, Bichromat, Durchleiten von Luft) behandelt, bis keine Abscheidung des roten Farbstoffs mehr erfolgt. — Verwendet man an Stelle der *3-Oxy(I)thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. des *3-Oxy(I)thionaphthens* ihre Sulfo-säuren, so erhält man bei der Oxydation einen wasserlöslichen Farbstoff. Man kann diesen aber auch in der Weise herstellen, daß man den getrockneten Farbstoff in gleicher Weise wie bei der Darst. der Indigosulfosäure mit sulfierenden Mitteln behandelt.

Kl. 22e. Nr. 194254 vom 23/12. 1905. [21/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194237 vom 9/5. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffs*. Als weitere Ausführungsform des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß sogar *Schwefel* die Oxydation bewirkt. Die Rk. wird vorteilhaft in Ggw. von Alkalien ausgeführt, wobei naturgemäß Alkalisulfide sich bilden. Es gelingt trotzdem, die Thionaphthenderivate vollständig in den Farbstoff überzuführen, was bei der anerkannten Reduktionswrkg. der Sulfide sehr auffällig ist.

Kl. 22f. Nr. 194179 vom 21/11. 1906. [13/1. 1908].

Richard Lindhorst, Schramberg, *Verfahren zur Herstellung von Brokatfarben aus Conchyliengehäusen*. Dieses Verf. besteht darin, daß man *Conchyliengehäuse* mit h. Alkalilsgg. unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder mit h. W. oder h. Salzlgg. unter hohem Druck oder mit überhitztem Wasserdampf behandelt u. die hierdurch von der darin befindlichen organischen Substanz befreite Muschelsubstanz (Muschelskelette) sodann mechanisch z. B. mittels eines Differentialwalzenganges zerkleinert. Verwendet man schöne farbige Conchyliengehäuse, wie die verschiedenen Arten *Perlmuttermuscheln*, *Heliotis* etc., so erhält man ein in den prächtigsten Farben schillerndes *Brokat für Tapetendruck, Chromolithographie*, in der Spielwarenindustrie etc. geeignet. Die verschiedenen Perlmuttermuscheln etc., wie sie das Meer liefert, also nicht geschliffen, lassen sich von der unansehnlichen Kruste durch leichtes Aufklopfen mit einem Hammer befreien, sofern sie vorher mit h. alkal. Lsg. auf 3—7 Atm. erhitzt und wieder abgekühlt werden.

Kl. 22f. Nr. 194301 vom 14/3. 1905. [18/1. 1908].

Josef Machtolf, Böblingen, Württ., *Vorrichtung zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen durch Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knall-*

quecksilber etc. Diese Vorrichtung zur Herst. von Ruß, bezw. amorphen Kohlenstoffs aus KW-stoffen, wobei deren Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber etc. bewirkt wird, besteht aus dem Spaltzylinder und dem mit diesem durch ein Übergangsrohr in Verbindung stehenden Rußsammler. Der mit einem Doppelmantel und der Zündvorrichtung nebst den Gasein- u. Auslaßventilen ausgerüstete Spaltzylinder besitzt am Boden ein Auslaßventil für den Kohlenstoff. Innerhalb des Spaltzylinders ist eine Rührvorrichtung angeordnet, welche den den Zylinderwandungen anhaftenden Kohlenstoff abzustreifen hat. Durch das Ventil hindurch und durch das Verbindungsrohr wird derselbe dann von dem bei der Rk. in Freiheit gesetzten Wasserstoff in den Rußsammler befördert; in diesem ist ein vertikal bewegbarer Kolben angeordnet, der den Ruß in ein an den am Boden befindlichen Stutzen angeschlossenes Faß drückt, welches letzteres durch eine geeignete Vorrichtung dicht gegen den Anschlußstutzen gepreßt wird.

Kl. 22f. Nr. 194939 vom 14/3. 1905. [1/2. 1908].

Josef Machtolf, Böblingen, Württemberg, *Verfahren zur Herstellung von Ruß mit besonders wertvollen Eigenschaften.* Um einen wertvollen, d. h. etwa besonders schweren Ruß, durch die durch Zündung erfolgende Zerlegung (Explosion) der KW-stoffe zu erzeugen, werden die zu zerlegenden KW-stoffe vorgewärmt und gleichzeitig einem variablen Druck unterworfen, wodurch die Spaltung der beliebigen KW-stoffe ebenso leicht wie die des Acetylen erfolgt, so daß man *Ruß für Tischen, Tinten, Bleistifte, Lacke, Druckerschwärze, Bogenlampenkohle* usw. erzeugen kann. Die Spaltung läßt sich zunächst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ermöglichen, wenn man dem KW-stoff, beispielsweise dem *Ölgas, Acetylen, Luft* o. dgl. beimengt. Infolge der durch die aufeinanderfolgenden Explosionen im Inneren des Spaltapp. bedingten Temperaturerhöhung kann man den Zusatz von Acetylen, Luft o. dgl. allmählich vermindern, bis schließlich im App. diejenige Temperatur erreicht ist, die ein Arbeiten mit reinem *Ölgas* gestattet. In diesem Falle genügt es, daß man dem im Spaltraum vorgesehenen Zündkopf (die Zündung kann durch den elektrischen Funken, durch Knallquecksilber usw. erfolgen) nur noch eine ganz geringe Menge von Acetylen, Luft usw. zuführt, welche gerade hinreicht, um die Zündung einzuleiten. Die Vorwärmung des *Ölgases* kann auch dadurch bewirkt werden, daß man den Spaltapp. durch überhitzten Dampf vorwärmt u. gleichzeitig den Anfangsdruck so regelt, daß die Spaltung erfolgt. Infolge der bei der Explosion frei werdenden Wärme wird der zur Vorwärmung benutzte Dampf noch mehr erhitzt, was den Vorteil mit sich bringt, daß man den anfänglichen Druck wieder reduzieren kann. Nach stattgefundener Explosion wird der abgeschiedene Kohlenstoff in einen Sammler befördert, von wo er in Fässer gefüllt wird. Die Beförderung des Kohlenstoffs erfolgt dabei unter Benutzung des frei gewordenen Wasserstoffs, welcher alsdann vom Sammler nach einem besonderen Behälter abgeleitet wird (vgl. vorst. Pat. 194301).

Kl. 22i. Nr. 194726 vom 2/5. 1906. [29/1. 1908].

Alexander Plöger, Hamburg, *Verfahren der Herstellung eines Leimstoffes unter Verwendung von Zinkoleat.* Zur Herst. dieses *Leimersatzes* wird zunächst ein *verseifbares Öl*, vorzugsweise *Leinöl*, mit *Zinkoxyd* zu einer klebrigen Masse von Leimkonsistenz (*Zinkoleat*) verkoht, dann die so gewonnene M. mittels *Alkali*, eventuell unter Zusatz von etwas *Harz*, wasserlöslich gemacht und endlich mit einem Zusatz von *Amidulin* (ein durch Kochen von Stärke bereiteter eigenartiger Klebstoff) versetzt. Der neue Leimstoff bildet eine stark bindende Masse, die zum Gebrauch in k. W. gequellt und dann durch Wärme verflüssigt werden kann.

Kl. 23a. Nr. 194871 vom 30/3. 1906. [30/1. 1908].

Alfred Chatelan und Paul Spieß, Leipzig-Schleußig, *Verfahren zum Reinigen, insbesondere zur getrennten Gewinnung der sauren und neutralen Bestandteile von Fettstoffen aller Art, sowie von Wachsen und Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen.* Um eine Trennung der bei der Neutralisation von Rohfetten, rohem Wolf fett oder Wachsen entstandenen Seifen und Salze von den *Neutralfetten* ohne Emulsionsbildung zu bewirken, vermischt man nun die mit einer Base (z. B. Kalkhydrat) versetzten (neutralisierten) Fettstoffe, KW-stoffe etc. mit so viel eines der bekannten aufsaugenden Stoffe (*Aluminium-Magnesiumhydrosilicat*, getrocknete Holzabfälle [*Holzschliff*] etc.), daß ein absolut trockenes, staubförmiges Pulver entsteht, worauf das Neutralfett bei gewöhnlicher Temperatur mittels eines flüchtigen Lösungsmittels, z. B. Bzn., extrahiert wird, wobei die Seifen vollständig von den Infiltrationsstoffen (*Hydrosilicat* etc.) zurückgehalten werden. Erst nach Zusatz von Mineralsäuren und Anwendung h. Extraktionsmittel können dann die freigemachten Fettsäuren gewonnen werden.

Kl. 23c. Nr. 194372 vom 6/12. 1906. [29/1. 1908.]

Thomas Oliver Kent, London, *Verfahren zur Herstellung eines Schmieröls aus dem Pech des Wassergasteers und der Gasöle.* Ein vorzügliches, von Phenolen und Naphthalin freies, dickes Schmieröl von guter Viscosität wird nun aus dem Pech des Wassergasteers oder der Gasöle gewonnen, indem man das Pech in einer geeigneten Destilliervorrichtung (Tonretorte, Koksofen u. dgl.) bei hoher Temperatur der Dest. unterwirft und die übergehenden Dämpfe kondensiert. Dabei kann man behufs Erhöhung des Entflammungspunktes die bei der Dest. zuerst übergehenden Teile gesondert auffangen, so daß sie nicht in das Hauptkondensat gelangen. In der Teerdestillierblase kann man das nach Entfernung der flüchtigen Anteile des Teers zurückbleibende Pech nicht direkt der obigen Dest. unterwerfen, da bei der angewendeten intensiven Hitze der Boden der Blase zerstört werden würde, während die oben genannten Destilliervorrichtungen derselben widerstehen.

Kl. 28a. Nr. 193842 vom 25/12. 1906. [7/1. 1908].

William G. Roach, Cincinnati, und Albert C. Roach, New Port, V. St. A., *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mit Chromsäure und einem in der Kälte nicht wirkenden Reduktionsmittel.* Um ein Verstopfen der Poren bei der Behandlung der mit Chromsäure imprägnierten Häute mit Reduktionsmitteln zwecks Reduktion der Chromsäure u. Abscheidung von Chromoxyd in den Fasern zu verhindern, wird als Reduktionsmittel ein solches gewählt, welches wie *Glucose*, *Glycerin* etc., nicht in der Kälte, sondern erst in der Wärme wirkt. Die Häute werden daher, nachdem sie mit dem k. Reduktionsmittel (*Glucoselsg.*) behandelt (bestrichen) sind, zweckmäßig in einer Dampfkammer oder in einem h. Fettbade oder durch Lagern der Häute in Haufen erwärmt.

Kl. 28a. Nr. 194872 vom 1/8. 1906 [31/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183415 vom 11/5. 1905; vgl. C. 1907. II. 960.)

Alexander Kumpfmiller, Höcklingsen b. Hemer i. W., *Verfahren zur Reinigung von Sulfitablauge.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Abscheidung des nach dem Eindampfen der Sulfitablauge noch in derselben verbleibenden Kalks nicht mehr wie dort durch eine ein unl. Kalksalz bildende Säure (*Oxalsäure*) geschieht, sondern durch eine S. unschädlich gemacht wird, deren Kalksalz zwar l., aber für die Zwecke, für welche die *Sulfitcelluloseablauge* bestimmt ist, nämlich als Gerb- oder Füllmittel, unschädlich ist. Solche SS. sind die *Milchsäuren*.

Kl. 29 b. Nr. 189359 vom 12/12. 1905. [25/1. 1908].

Ernst Willy Friedrich, Blaton (Belgien), *Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniak-Celluloselösungen*. Um Lsgg. von gleichem Cellulosegehalt, wie die bisher üblichen, aber unter Verwendung wesentlich geringerer Menge Ammoniak, z. B. nur der Hälfte, herzustellen, was z. B. nicht wegen der Gefahr der Celluloseausscheidung durch Verdünnen einer konzentrierteren Lsg. mit W. möglich, wird nun in der Weise verfahren, daß man zunächst nur einen Teil der aufzulösenden Cellulose unter Verwendung der üblichen Ammoniakmenge in Lsg. bringt, dieser Lsg. aber alsdann den Rest der Cellulose in einzelnen Teilmengen mit neuen Mengen Ammoniak zuführt, wobei aber das Ammoniak an Konzentration abnimmt. In gleicher Weise wird auch bei dem Auflösen anderer Materialien, wie z. B. *Seide*, verfahren. Von dem Verf. des franz. Pat. 356402, wonach ammoniakarme Celluloselösungen dadurch gewonnen werden, daß man aus den mit dem üblichen Ammoniakgehalt gewonnenen Celluloselsgg. einen Teil des Ammoniaks, z. B. durch Absaugen (Vakuum), wieder entfernt, besitzt das neue Verf. den Vorzug der Einfachheit.

Kl. 30 h. Nr. 193883 vom 30.8. 1906. [11/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung einer fettartigen Substanz aus den Bakterienleibern der Streptothrix leproides*. Ein gegen *Lepra*- u. *Tuberkelbazillen* wirksames wirkliches Fett läßt sich nun aus Reinkulturen der *Streptothrix leproides* (aus abgetragenen Lepromen zuerst von DEYCKE-PASCHE und RESCHAD BEY rein gezüchtet) dadurch gewinnen, daß man die Bakterienleiber des genannten Mikroorganismus nach einer geeigneten Vorbehandlung (Behandeln mit Ammoniak und mit ADAMScher Lsg., Waschen und Trocknen) mit einem Fettlösungsmittel, wie Ä., Chlf., Bzn., Bzl., Schwefelkohlenstoff etc., in an sich bekannter Weise gründlich extrahiert, und das nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels gewonnene Extrakt aus A. und Aceton unlöst.

Kl. 30 i. Nr. 194037 vom 16/10. 1906. [28/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185331 vom 19/12. 1905; vgl. C. 1907. II. 1036.)

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff zu Desinfektions-, Bleich- und Heilzwecken*. Die Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß man das Manganoborat — z. B. zur Bereitung von moussierenden Sauerstoffbädern — mit gleichem Ergebnis auch auf freies Wasserstoffsperoxyd oder Natrium- oder Kalium- oder andere sich ähnlich verhaltende Superoxyde einwirken lassen kann, insofern auch hier die Sauerstoffentw. ungemein gleichmäßig u. andauernd ist, so daß die Abscheidung des Mangan-dioxyds in außerordentlich feiner Form erfolgt, und die Färbung des W. nur in geringem Maße und ganz langsam auftritt.

Kl. 32 b. Nr. 193420 vom 15/1. 1907. [23/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182266 vom 16/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 111.)

Hugo Allendorf, Bad Wildungen, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase*. Wie nach dem Hauptpat. die Braunkohlensasche, so läßt sich nun auch die im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung besitzende Torfasche in gleicher Weise zur Herst. von dunklem Glase verwenden.

Kl. 32 b. Nr. 193421 vom 15/1. 1907. [27/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182266 vom 16/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 111 u. vorstehend.)

Hugo Allendorf, Bad Wildungen, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase aus Braunkohlensasche und Torfasche*. Um die Absonderung der für die Glas-

gewinnung ungeeigneten *Magnesia-* u. *Tonerdeverbb.* von den geeigneten Bestandteilen (Eisenoxyd, Kalk u. Sand) aus den Aschen weniger umständlich u. eventuell kontinuierlich zu gestalten, soll dieselbe nunmehr mittels des aus der Aufbereitung bekannten *Schlammverfahrens*, also durch Aufführen der Aschen mit W. und Absondern der entstehenden Trübe, bewirkt werden.

Kl. 39a. Nr. 194476 vom 7/12. 1906. [20/1. 1908].

Isidor Traube, Charlottenburg, und Hugo Michaelis, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus Leim, Glycerin und Talkum.* Wohlfeile Schläuche aus Leimmasse werden erhalten, indem aus einer M. von 150 g *Leim*, 40–100 ccm *Glycerin* u. ca. 100 g gepulvertem *Talkum* Platten gegossen werden, die auf einer Seite (z. B. durch Erwärmen) klebrig gemacht u. mit dieser Seite in mehrfachen Windungen um einen Dorn (Metallhorn) gewickelt werden, worauf die freiliegenden Nähte durch Verschmelzen (z. B. durch elektrische Heizung, indem der Metallhorn elektrisch geheizt wird) der Leimmasse vor der bekannten Härtung (z. B. mittels Formaldehyd) geschlossen werden. Zweckmäßig ist eine Gewebeeinlage aus Gaze.

Kl. 39b. Nr. 194506 vom 14/8. 1906. [23/1. 1908].

Josef Foltzer, Hölstein, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.* Zur Herst. dieses Kunstleders werden auf die aus einem schlitzartigen Mundstück in bekannter Weise herausgepreßte, eventuell vorher mit zerkleinerter Pflanzenfaser (Holzstoff) vermischte *Kupfercelluloseammoniaklsg.* vor dem Eintritt in die Fällflüssigkeit (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder dergl.) *zerkleinerte Fasern* (kurzgeschnittene oder gepulverte Haare, Faser- oder Haarstaub) aufgeblasen. Zu dem Zwecke passiert die aus dem Mundstück ausgepreßte Cellulosemasse den Spalt einer *Faser- oder Haarblasemaschine* oder sie wird zwischen den Spalten mehrerer solcher Vorrichtungen hindurchgeführt, wobei sie mit den Fasern ein- oder beiderseitig überzogen wird. Um ein gründliches Erstarren der mit Fasern überzogenen Filmmasse zu erzielen, wird diese noch unter starker Spannung durch eine konz. Lösung von Ätzkali hindurchgeführt, wobei durch gravierte Walzen Reliefmuster auf den befaserten oder faserbestäubten Film gedrückt werden können.

Kl. 39b. Nr. 194545 vom 14/12. 1905. [23/1. 1908].

August Foelsing, Offenbach a. M., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus kautschukhaltigen Pflanzenteilen.* Die Neuerung bei der Gewinnung reinen Kautschuks aus kautschukhaltigen Pflanzenteilen unter Entfernung der Öle, Harze u. dergl. durch Extraktion mit Lösungsmitteln u. Trennung des Kautschuks von den sonstigen Verunreinigungen durch Lösungsmittel oder auf mechanischem Wege (Auskneten) besteht darin, daß man diesen bekannten Operationen eine Behandlung (Kochen) der zerkleinerten Pflanzenteile mit Lsgg. von Sulfaten, am besten *Magnesium- oder Calciumsulfid*, in wss. schwefliger S. zwecks Zerstörung des Farbstoffs, Extrahierung des Gerbstoffs etc. vorangehen läßt.

Kl. 39b. Nr. 194575 vom 4/4. 1906. [23/1. 1908].

Peter Beresin, Petersburg, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes.* Dieser Kautschukersatz wird erhalten, indem man zu einer Auflösung von *Factis* (Reaktionsprod. von Chlorschwefel auf Lebertran oder vegetabilische Öle, wie Sonnenblumenöl) in Bzn. *Matesit* (Saft der auf Madagaskar heimischen Gattung Apocynaceae) u. einen KW-stoff zusetzt, welcher durch fraktionierte Dest. des durch Einleiten von Luft in ein Gemisch von *Amylalkohol* u. rauchender Schwefelsäure erhältlichen Reaktionsprod. bei etwa 117° übergeht, worauf das Bzn. im Vakuum verdunstet

wird. Durch die Beigabe dieses KW-stoffes zu den Lsgg. von Factis u. Matesit wird der Kautschukersatz trockener, haltbarer u. elastischer; außerdem verringert sich sein Preis dadurch, daß man bei Zusatz dieses KW-stoffes dem Matesit bedeutend mehr Factis zusetzen kann, ohne dessen Elastizität u. Festigkeit zu beeinträchtigen.

Kl. 40a. Nr. 193456 vom 15/5. 1906. [4/1. 1908].

Hercourt Tasker Simpson, Bilbao, Span., und Augustin Emilio Bourcoud, Gijon, Span., *Verfahren zur Erschmelzung von Metallen durch Reduktion von Erzen mittels erhitzter reduzierender Gase im ständigen Kreislauf*. Die Neuerung beim Erschmelzen von Metallen aus Erzen mittels reduzierender Gase besteht darin, daß man diese Gase nach vollendeter Reduktionsarbeit zunächst wieder auf die zu ihrer Reduktion hinreichende Temperatur bringt, dann in einem Regenerator mit Kohle reduziert und schließlich, nachdem ein überschießender Teil von ihnen für andere Heizzwecke abgetrennt worden ist, durch einen Vorheizofen in den Reduktionsofen zurückleitet, während das reduzierte Metall in an sich bekannter Weise in einem an den Schachtofen sich anschließenden elektrischen Ofen verschmolzen wird.

Kl. 40a. Nr. 193457 vom 20/5. 1906. [4/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Platin aus platinhaltigen Stoffen*. Das Auskochen der platinhaltigen Stoffe, z. B. des bei der Schwefelsäureanhydridfabrikation gebrauchten Platinasbests mit Königswasser behufs Gewinnung des Platins, verschwendet S. und führt zu Platinverlusten. Diese Übelstände sollen nun vermieden werden, wenn man die fraglichen Stoffe mit einem feuchten, gasförmigen Gemenge von Chlorwasserstoff und Chlor behandelt, bis alles Platin in Platinchlorwasserstoff verwandelt (aufgeschlossen) ist, und dann mit W. auslaugt. Die so erhaltene Lsg. wird zur Überführung von etwa vorhandenen Sulfaten in Chloride mit Chlorbarium versetzt und dann in bekannter Weise unter Zusatz von Chlorammonium oder Chlorkalium so weit eingedampft, bis die Reaktionsmasse nach dem Erkalten erstarrt. Der Verdampfungsrückstand wird mit A. ausgelaut, worauf dem Rückstand, der sämtliches Platin in wasserlöslicher Form, aber kein Eisen enthält, das Platin durch sd. W. entzogen und aus der wss. Lsg. nach bekanntem Verf. (z. B. durch Natriumformiat) rein gefällt wird.

Kl. 40a. Nr. 193853 vom 18/2. 1905. [6/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amer. Patentanmeldung vom 17/3. 1904 gewährt.)

Ralph Baggaley, Pittsburg, und Charles Maurice Allen, LoLo, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer (oder angereichertem Kupferstein) durch Verblasen im Bessemerofen unter Zuschlag eines kupferarmen Kieselerges*. Um auch arme (kieselige) Kupfererze, deren übliche nasse Aufbereitung große Schwierigkeiten bietet, verarbeiten zu können, wird nunmehr diese Aufbereitung überhaupt nicht ausgeführt, sondern die kupferarmen kieseligen Erze sollen in rohem Zustande als Zuschlag beim Verblasen von Kupferstein im Bessemerofen benutzt werden; da aber hierbei eine Hilfsfeuerung erforderlich sein würde, so wird nun zur Vermeidung einer solchen ein Stein von genügend hohem Gehalt an Wärme spendenden Stoffen (Schwefel, Eisen usw.) verwendet, welcher vorteilhaft aus den von den kieselreichen Erzen geschiedenen, kieselarmen sulfidischen Erzen, wie Kupferkies, Pyrrhotin und den verschiedenen Kupfersulfiden und -arseniden gewonnen wird.

Kl. 40c. Nr. 193528 vom 2/2. 1907. [3/1. 1908].

Otto Steiner, Crefeld, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Reinzinn aus Rohzinn oder Zinnlegierungen mit schwefelalkalischer Lösung als Elektrolyten.* Bei der elektrolytischen Zinnraffination mit schwefelalkalischen Elektrolyten und reinen Zinn- oder verzinnnten Kathoden gelingt es nun, aus Rohzinn oder Zinnlegierung reine, kompakte und metallische (nicht schwammförmige) Ndd. von beliebiger Dicke zu erhalten, wenn man die Elektrodenspannung unter 0,2 Volt hält, und wenn man bei jeder Neubeschickung mit frischen (zu raffinierenden) Anoden in dem Bade etwa 1% seines Gewichtes an Schwefel und event. auch etwas Schwefelnatrium auflöst.

Kl. 40c. Nr. 194691 vom 16/6. 1906. [27/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der amer. Patentanm. vom 23/6. 1905 gewährt.)

Frederick Titcomb Snyder, Oak Park, V. St. A., *Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Zinkerze durch unter Luftabschluß vorgenommene Elektrolyse mittels eines unter Zusatz von Kohlenstoff hergestellten, die Erze aufnehmenden Schlackenbades.* Zwecks elektrolytischer Gewinnung von metallischem Zink in Dampfform aus sulfidischen Erzen werden letztere mit schlackenbildendem Material u. Kohlenstoff gemischt u. in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluß geschmolzen. Bei der darauf stattfindenden Elektrolyse werden an der einen Elektrode Zinkdämpfe in fast unverdünntem Zustande erhalten, während an der anderen Elektrode durch Einw. des Schwefels auf Kohlenstoff im nasierenden Zustande Schwefelkohlenstoff gebildet wird; dabei können infolge der Anordnung von in das Bad eintauchenden Scheidewänden beide Erzeugnisse für sich gewonnen werden.

Kl. 42h. Nr. 193814 vom 8/6. 1905. [6/1. 1908].

Ferd. Vict. Kallab, Offenbach a. M., *Verfahren zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe mit Hilfe dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb, Blau in stufenweiser Abtönung versehener, durchsichtiger Platten.* Dieses neue Verf. besteht nun darin, daß bei Anwendung dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb und Blau in stufenweiser Abtönung versehener durchsichtiger Platten jede dieser drei durchsichtigen, kreisförmigen oder geradlinigen Platten mit mehreren in ziffermäßig festgestellter Abstufung in den Grundfarben verlaufenden Streifen in verschiedenen Abmessungen und Entfernungen derart versehen ist, daß beim Übereinanderlegen der drei Platten die farbigen Streifen sich teilweise überdecken, teilweise jedoch die Grundfarben zeigen, wodurch neben den Grundfarben auch die sekundären Farben des Spektrums wie auch gleichzeitig die tertiären Mischfarben in stufenweiser Abtönung erscheinen, deren Zusammensetzung sich aus den dem gleichen Sektor oder dergl. zugehörigen Grundfarben ohne weiteres ergibt, so daß durch Vergleichung der zu bestimmenden Farbe mit der ihr am ähnlichsten erscheinenden die Zusammensetzung festgestellt werden kann. Außerdem ist es möglich, durch Anlegen einer stufenweise abgetönten Grauscheibe auf die drei übereinandergelegten Platten die Mischungsverhältnisse abgestumpfter Farben oder die Erzeugung derselben zu bestimmen. Dadurch wird die gesamte Einrichtung in der wirksamsten Weise vervollständigt. Gleichzeitig kann bei der Wiedergabe der Farben auch der Lichtwert der primären und der von ihnen abgeleiteten sekundären Farben veranschaulicht werden. Der Lichtwert entspricht bekanntlich der Wrkg., mit welcher die einzelnen auf Farben unsere Sehnerven wirken, und steht im Einklang mit der Raumverteilung der Farben im Spektrum des weißen Lichts; die Befolgung dieser Regel bildet demnach die Vorbedingung für harmonische Farbenzusammenstellungen.

Die Veranschaulichung des Lichtwertes tritt daher bei dem vorliegenden Skalensystem in den Vordergrund der Erscheinung und trägt zu seiner Charakterisierung als Lehrmittel wesentlich bei.

Kl. 47 g. Nr. 194642 vom 7/2. 1907. [28/1. 1908].

A. Loibel, Dodendorf b. Magdeburg, *Hahn aus Glas, Ton oder dergleichen*. Um das Küken gegen Herausgleiten zu sichern, sind bei diesem Hahn die Unterflächen des Hahngehäuses oder eine Verlängerung des Hahnküken oder beide Teile kegelförmig ausgebildet, und ein zwischen beiden Teilen angeordneter elastischer Ring (z. B. aus Paragummi), welcher das Bestroben hat, sich zusammenzuziehen, zieht der Küken in seinen Sitz u. dichtet es dadurch ab. Da die durch die Spannung auftretenden Kräfte nur gering zu sein brauchen, so bleibt eine leichte Beweglichkeit des Küken immer vorhanden, ohne daß die Dichtung darunter leidet.

Kl. 48 a. Nr. 194528 vom 29/7. 1906. [23/1. 1908].

Hugo Sackur, Berlin, *Aus Metall bestehende Elektrolysiertrommel für stetigen Betrieb, bei welcher die Anode senkrecht zur Achse steht*. Diese Metalltrommel, welche der *Galvanisierung* von Massenartikeln im stetigen Betriebe dient, und bei welcher die Anode senkrecht zur Achse steht, ist gekennzeichnet durch eine vom Kathodenraum mittels einer durchbrochenen Isolierplatte oder eines Diaphragmas getrennte u. an den nach außen liegenden Begrenzungswänden mit Anodenmaterial belegte und ausspülbare Anodenkammer.

Kl. 53 g. Nr. 194644 vom 20/12. 1905. [25/1. 1908].

Jakob Martin, Standenbühl (Pfalz, Post Dreisen), *Verfahren zur Denaturierung von Gerste*. Um Gerste als *Malzgerste*, ohne ihre Verwendung als *Futtergerste* zu beeinträchtigen, unverwendbar zu machen, wird sie in geeigneter Weise mit solchen Organismen infiziert, welche ihre Weiterverarbeitung in der Brauerei, Spiritus- und Hefefabrikation ausschließen. Dies kann z. B. geschehen, indem man sie mit einer Fl., welche einer Säuregärung unterworfen ist, z. B. mit *milchsäure- oder essigstichigen Weinen* behandelt (bespritzt). Eine Reinigung der so denaturierten Gerste durch Waschen mit W. oder Chemikalien genügt nicht, um die zur Infektion benutzten Organismen wieder zu beseitigen, u. die Anwendung von Hitze würde natürlich auch die Keimkraft der Gerste vernichten.

Kl. 75 a. Nr. 193515 vom 23/6. 1905. [10/1. 1908].

Antoine Lecocq geb. Claudine Mouton, Bondy (Seine) b. Paris, *Verfahren zum Erzeugen irisierender Oberflächen auf Gelatine mittels Halogensilbers durch Mischen der Gelatine mit einem Haloidsalz und Baden der getrockneten Gelatine in Silbernitratlösung*. Um mittels dieses bekannten Verf. eine stärkere *Iriswirkung* zu erzielen, wird nun die mit dem Haloidsalz versetzte Gelatine zuerst mit einem Bade von A. oder Ä. oder einer Mischung beider, gegebenenfalls unter Zusatz von *Ammoniumacetat* und dann nach dem Trocknen mit einem *alkoh. Silbernitratbade*, event. unter Zusatz von Ä., behandelt.

Kl. 78 c. Nr. 194874 vom 22/7. 1906. [30/1. 1908].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachen Schießpulvern*. Zwecks *Herabsetzung der Verbrennungstemperatur* u. *Erhöhung der Stabilität von rauchschwachen Nitrocellulose- oder Nitrocellulose-Nitroglycerinpulvern* werden an Stelle der hierzu bisher verwandten Stoffe, wie Campher, Diphenylamin oder Harnstoffe nuumehr *vollständig substituierte Harnstoffe*, d. h. Harnstoffe, in welchen

die vier Wasserstoffatome der Ammoniakreste durch organische Radikale ersetzt sind, benutzt. So hat sich besonders der *Diäthylidiphenylharnstoff* bewährt; diese Harnstoffe haben den Vorzug, nicht flüchtig, wie z. B. Campher, u. dabei noch ausgezeichnete Gelatinierungsmittel zu sein. Zwecks Stabilisierung der Pulver genügen 2%, zwecks gleichzeitiger Herabsetzung der Verbrennungstemperatur 3—10%.

Kl. 80 b. Nr. 194316 vom 12/2. 1907. [17/1. 1908].

Gottlob Linck, Jena, *Verfahren zum Hydratisieren von Anhydrit oder totgebranntem Gips*. Um die Hydratisierung des Anhydrits oder des totgebrannten Gipses (z. B. der unbrauchbar gewordenen *Gipsformen der Porzellanfabrikation*) zu beschleunigen, wird nun den genannten Gipsarten so viel W. zugesetzt, als dem herzustellenden Gips, „gebranntem Gips“ (Halbhydrat), bezw. einem Gemenge von Gips u. Anhydrit als Krystallwasser zukommt, worauf der Gips unter starken Druck gebracht wird. Eine weitere Beschleunigung der mit Krystallisation verbundenen Hydratisierung kann durch den Zusatz von Keimen in Form von Gips oder gebranntem Gips oder von Katalysatoren, wie z. B. Chlornatrium bewirkt werden. Behufs Erzeugung des Druckes (Pressung) während der Hydratisierung kann der gemahlene und angefeuchtete Anhydrit oder der totgebrannte Gips auch in eine Hohlform gebracht werden, die der Gebrauchsform des herzustellenden Gipses, gebrannten Gipses oder des Gemisches entspricht.

Kl. 85 c. Nr. 194127 vom 27/5. 1906. [20/1. 1908].

C. A. Preibisch, Reichenau i. S., *Verfahren zur Reinigung von Färbereiabwässern*. Die Reinigung der Färbereiabwässer erfolgt nach diesem Verf. im wesentlichen dadurch, daß die erforderlichenfalls vorgereinigten Wässer nach Art des *biologischen Verf.* der Einw. von *Braunkohlenschlacke*, d. i. grobkörnige Asche erdiger Braunkohlen, und zwar entweder nach dem ununterbrochenen Verf., d. h. mit ständig gefüllten Filter-, bezw. Klärbecken oder nach dem intermittierenden Verf., wobei die Schlacken bekanntlich nach jeder Entleerung der betreffenden Filterbecken der Einw. der Luft behufs Oxydation ausgesetzt werden, unterworfen werden.

Kl. 85 c. Nr. 194745 vom 21/9. 1906. [28/1. 1908].

Carl Jentsch, Harburg a. E., *Verfahren zur Reinigung der Wasch- und Abwässer von Getreidemöhlen*. Um die in den Abwässern der Getreidemöhlen enthaltenen, noch zu Fütterungs- oder anderen Zwecken verwendbaren Stoffe (Getreidekörner, Kleie etc.) zu gewinnen, werden die Wässer durch mit durchbrochenen und gegen die Stromrichtung geneigten, nicht bis zum Boden reichenden Scheidewänden (Siebblechen) versehene Klärblecken geleitet, aus denen ein Elevator in Verb. mit einer Transportschnecke die abgeschiedenen Verunreinigungen einer Entwässerungs- und sodann einer Trockenanlage zuführt, worauf sie zerkleinert und gesammelt werden.

Kl. 89 c. Nr. 193600 vom 5/1. 1902. [9/1. 1903].

Carl Steffen, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Rohsaft und nährstoffreichen zuckerhaltigen Preßrückständen aus Zuckerrüben oder anderen zuckerhaltigen Pflanzen*. Das Verf. bezweckt eine Verbesserung der durch Pat. 149 593 (vgl. C. 1904. I. 1187) geschützten Gewinnung von reinem Rohsaft neben zuckerhaltigen, nährstoffreichen Preßrückständen u. besteht darin, daß die im Brühverfahren, d. h. mit hochehittem Rohsaft auf mindestens 66° erwärmten Schnitte, unmittelbar und ohne Zerkleinerung vor der Saftgewinnung durch Abpressen, bei Temperaturen zwischen 66—100° (zweckmäßig 85°) einer den Zuckergehalt der Pflanzen-

schnitte oberhalb $3\frac{1}{2}\%$ belassenden Entsaftung durch Auslaugung in Diffuseuren unterworfen werden.

Kl. 89c. Nr. 194046 vom 13/12. 1905. [9/1. 1908].

Hermann Claassen, Dormagen, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallwässer der Diffusion*. Bei der Rückführung der untereinander und mit dem nötigen frischen W. gemischten, von Schnitzelteilen befreiten Abfallwässer, welche bei dem Diffusionsverf. erhalten werden (also des Ablaufwassers, welches mit den Schnitzeln aus dem Diffuseur entleert wird u. sich durch Abflauen von ihnen trennt, und des Preßwassers, welches aus den Schnitzeln ausgepreßt wird) in die Diffusion zwecks ihrer Wiederverwendung u. Gewinnung der darin enthaltenen Trockensubstanz und des Zuckers treten Übelstände (schlechtes Drücken, übermäßiges Schäumen u. Gärungserscheinungen mit Invertzucker- u. Säurebildung) auf, welche der Wiedergewinnung der sämtlichen Abwässer hinderlich waren. Um diese dennoch zu ermöglichen, werden die feinsten, nicht durch Siebe aufzufangenden Schnitzelteile, welche durch Zertrümmerung u. Zerreißung des Rübenmarkes entstanden sind, durch wiederholte Zurückführung der ungeklärten Abfallwässer in die Diffusionsbatterie auf die Schnitzel der jedesmal letzten Diffuseurs so lange angesammelt bis sich eine eben bemerkbare Verschlechterung des Drückens zeigt, worauf das Ablaufwasser des betreffenden Diffuseurs für sich aufzufangen, durch Absetzen geklärt und in die Diffusion zurückgeführt sind, während die geringe Menge der schlammhaltigen Fl. weggelassen oder nochmals geklärt wird. Dabei kann das Absetzen der feinen Schnitzelteile durch Zusatz geringer Mengen eines indifferenten, feinkörnigen, spezifisch schweren Stoffes, z. B. von Preßschlammbrei beschleunigt werden.

Kl. 89a. Nr. 194235 vom 8/9. 1905. [20/1. 1908].

Eudo Monti, Turin, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Zuckersäften, mittels Gefrierens und Verdrängung*. Das Verf. bezweckt, die durch Gefrieren und Verdrängen gemäß den Patt. 163101 und 164499 (vgl. C. 1905. II. 1057 u. 1472) bewirkte Konzentrierung von Lsgg. rationeller zu gestalten; insbesondere soll eine gleichmäßige, das Verdrängen der zurückbleibenden Lsg. gestattende Eisbildung durch die ganze Flüssigkeitsmenge dadurch erzielt werden, daß das Gefrieren mittels paarweise angeordneter, übereinander in dem Gefriergefäß liegender u. in gleicher Entfernung voneinander stehender Schlangenrohre in der Weise bewirkt wird, daß das in diesen Schlangenrohren zirkulierende Kühlmittel (expandierende Gase) sich abwechselnd von der Peripherie der Gefriergefäße nach deren Mitte und umgekehrt fortbewegt. Auf diese Weise sollen Eischichten von gleichmäßiger Durchlässigkeit entstehen. Um das Undurchlässigwerden der Eismassen zu verhindern, werden ferner die verschiedenen Schichten der zu konzentrierenden Lsg. in der Richtung von oben nach unten nacheinander bei stufenweise abnehmenden Temperaturen abgekühlt. Auch können dieselben Schlangenrohre, welche vor der Verdrängung der beim Ausfrieren restierenden Fl., d. h. der konzentrierten Lsg., als Kühler für das Gefrierenlassen derselben verwendet wurden, nach der Verdrängung als Nachkühler des Gefriermittels benutzt werden. Die Verdrängung wird auch beschleunigt, wenn man die zu konzentrierende Lsg. vor oder auch während des Gefrierens mit einem die Fl. nicht verändernden Gase sättigt.

Kl. 89i. Nr. 195072 vom 5/8. 1906. [14/2. 1908].

Max Gollmert, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur enzymatischen Spaltung von Raffinose und raffinosehaltigen Produkten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Raffinose durch Einw. von *Emulsin* oder *emulsinhaltigen Stoffen*

(zerkleinerte süße Mandeln) oder gleichwirkende Enzyme (z. B. Kefirlactase) in Rohrzucker u. Galaktose gespalten wird. Das Verf. kann dazu dienen, um Rohrzucker u. Galaktose in fester Form zu gewinnen, ferner um das Trübwerden von aus Restmelassen der Entzuckerungsanstalten gewonnenen Zuckersirupen durch Ausscheidung der wl. Raffinose zu verhindern u. gleichzeitig deren Süßkraft zu steigern. Auch im Gärungsgewerbe kann das neue Spaltungsverf. verwendet werden, um die mit Oberhefe nicht zu vergärende Raffinose, z. B. durch einen Zusatz von Emulsin oder emulsinhaltigen Stoffen leicht und vollständig zu vergären.

Kl. 89i. Nr. 195694 vom 19/12. 1906. [27/2. 1908].

Jean Effront, Brüssel, *Verfahren zur Reinigung von Runkelrübensaft*. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch die gleichzeitige Einw. von Hefe und Mineralsäuren bei etwa 55—65° eine Koagulation der Pektinstoffe im Runkelrübensaft stattfindet, wodurch der Geschmack und die Haltbarkeit des Rübensaftes (Sirup) günstig beeinflußt wird. Beim Kochen des mit Hefe behandelten und von derselben wieder geschiedenen Rübensaftes bildet sich eine aus Pektin u. Albuminstoffen bestehende Ausscheidung, die in passender Weise entfernt wird, worauf der Saft im Vakuum eingedickt wird, wobei er sich weniger als bei dem bisherigen Verf. färbt. An Stelle frischer Hefe kann man auch in Mischung mit Sand zerriebene Hefe oder Hefepreßsaft benutzen, von denen die erste besser wirkt als letztere, so daß man von ihr viel weniger braucht als vom Preßsaft.

Bibliographie.

- Arrhenius, S., *Das Werden der Welten*. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. 3. Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 60 Figuren. Mark 5.
- Autenrieth, W., *Quantitative chemische Analyse, Maßanalyse, Gewichtsanalyse u. Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie. Zum Gebrauche in Laboratorien*. 2., umgearbeitete Auflage. Tübingen 1908. gr. 8. XVI u. 380 SS. mit 32 Figuren. Mark 8,40.
- Bailey, B. D., *The Brewer's Analyst. Systematic handbook of Analysis relating to Brewing and Malting*. London 1907. 8. 434 pg. with figures. cloth. Mark 12,80.
- Baker, T. T., *The Spectroscope, its Uses in general Analytic Chemistry*. London 1907. 8. 138 pg. with figures. Mark 5,50.
- Birchmore, W. H., *Interpretation of Gas Analysis*. New-York 1907. 12. 91 pg. with tables. cloth. Mark 6.
- Boullanger, E., *Industries agricoles de Fermentation: Brasseries. Hydromels*. Paris 1907. 8. 549 pg. av. 99 figures. toile. Mark 5.
- Brisker, C., *Einführung in das Studium der Eisenhüttenkunde. Zusammenfassende Darstellung der Grundlagen des Eisenhüttenwesens*. Leipzig 1907. gr. 8. VIII und 172 SS. mit 99 Figuren. Mark 3,60.
- Bruce, W. J., *System of Radiography*. London 1907. 8. with atlas in fol. cloth. Mark 15,50.
- Cadot, A., *Leçons de Chimie. Fascicule 4: Azote, Phosphore, Arsénic*. Paris 1907. 8. 575 pg. av. 119 figures.
- Cambon, V., *Fabrication des Colles animales*. Paris 1907. 8. 216 pg. av. 50 figures. Mark 5.
- Cohen, E., *Das Lachgas; eine chemisch-kulturhistorische Studie*. Leipzig 1907. gr. 8. 99 SS. mit 1 kolorierten Tafel und 31 Figuren. Mark 3,60.

- Denigès**, Chimie analytique. 3. édition. Paris 1908. 8. av. 3 planches coloriées et 150 figures. Mark 8,50.
- Dissel, S. Van**, Kern der Scheikunde. Amsterdam 1907. gr. 8. 65 SS. Mark 2,30.
- Duparc, L.**, et **Monnier, A.**, Traité de Chimie analytique qualitative. Suivi de tables systématiques pour Analyse minérale. 2. édition. Paris 1907. gr. in-8. Mark 7,50.
- Errera, L.**, Cours de Physiologie moléculaire fait au Doctorat en Sciences Botaniques en 1903. Leçons recueillies et rédigées par **H. Schouteden**. Bruxelles (Rec. Inst. Bot.) 1907. gr. in-8. 153 pg. av. 20 figures. Mark 6.
- Flügge, C.**, Grundriß der Hygiene. 6., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. XII. und 788 SS. mit 193 Figuren. Mark 15.
- Fourcroy, A. F.**, Philosophie Chimique. Réimprimé sur la 2. édition, an III. Paris 1907. 8. Mark 2,40.
- Gottschall, M.**, Leitfaden der Chemie nach dem Arbeitsprinzip. Teil II: Metalle. München 1908. 8. 74 SS. mit 82 Figuren.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1907—1908 mit 158 Fig. Mark 2.
- Hager**, Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von **B. Fischer** u. **C. Hartwich**. 5., unveränderter Abdruck. 2 Bände. Berlin 1907. gr. 8. 1288 u. 1335 SS. mit Figuren. Mark 40.
- Hassack, K.**, und **Rosenberg, K.**, Die Projektionsapparate, Laternbilder und Projektionsversuche in ihren Verwendungen im Unterricht. Wien 1907. gr. 8. VIII und 336 SS. mit 308 Abbildungen. Mark 6.
- Hauser, H.**, L'Or. (L'Or dans le laboratoire et dans la nature; extraction de l'Or; traitement des minerais; etc.) 2. édition. Paris 1907. 8. 383 pg. av. 308 figures.
- Hefter, G.**, Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle u. Wachsarten des Pflanzen- u. Tierreichs. (4 Bände.) Band II: Gewinnung der Fette und Öle: Spezieller Teil. Berlin 1908. gr. 8. IX u. 974 SS. mit 19 Tafeln u. 155 Figuren. Mark 28.
Band I (Gewinnung der Fette u. Öle: Allgemeiner Teil). 1906. 759 SS. mit 10 Tafeln u. 364 Fig. Mark 20.
- Herz, W.**, Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Stuttgart 1907. gr. 8. 114 pg. mit 12 Figuren. Mark 3,40.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1901. Heft 3. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 481—688 und (Inhaltsverzeichnis zu Teil 1) 37 SS. Mark 12; Heft 4. SS. 639—928. Mark 12.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie**, von **R. Wagner**, fortgesetzt von **F. Fischer**. Generalregister über Band 41—50. Leipzig 1908. 8. 260 SS. Mark 9.
- Joly, A.**, et **Lespieau, B.**, Cours élémentaire de Chimie: Métaux. Chimie organique. 5. édition. Paris 1907. 12. 558 pg. av. 1 planche coloriée et figures. Mark 4,20.
- Kobell, F. v.**, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Weg. 15., neubearbeitete und vermehrte Auflage, von **K. Oebbecke**. München 1907. 8. XXVII u. 125 SS. Mark 2,50.
- Konsehgg, A.**, Theoretische Grundlagen zum praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. Wiesbaden 1908. 8. XI und 153 SS. mit Figuren. Mark 3.
- Laborde, J.**, Cours d'Oenologie. Volume I: Maturation du raisin; fermentation alcoolique; vinification des raisins rouges et blancs. Paris 1907. 8. av. 55 figures. Mark 4,50.

- de La Coux, H.**, L'Eau dans l'industrie. Composition, épuración, analyse etc. 2. édition. Paris 1907. gr. in-8. 540 pg. av. 135 figures. Mark 13,50.
- Lassar-Cohn**, Einführung in die Chemie in leichtfaßlicher Form. 3., vermehrte Auflage. Hamburg 1907. gr. 8. 301 SS. Mark 3.
- Marc, R.**, Entwicklung unserer Kenntnis der „Seltenen Erden“ und ihre Bedeutung. Leipzig 1907. gr. 8. 11 SS. Mark 0,60.
- Marchis, L.**, Production et utilisation des Gaz pauvres. Paris 1907. 4. VIII et 322 pg. av. 30 tableaux et 235 figures. Mark 16,20.
- Meddelelser fra Carlsberg Laboratory.** Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Bind VII. Hæfte 1. Kjöbenhavn 1907. gr. 8. pg. 1—53. Mark 1,75.
Inhalt: **Sörensen, S. P. L.**, Enzymstudier I.
- Meyer, H. A. J.**, Beknopt Leerboek der Organische Chemie. 4. druk. Groningen 1907. 8. 168 pg. mit Figuren. Mark 4.
- Passow, H.**, Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908. 4. V und 72 SS. mit 3 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Pauli, W.**, Physical Chemistry in the service of Medicine. New-York 1907. 8. 165 pg. cloth. Mark 6.
- Pavy, F. W.**, Über den Kohlehydratstoffwechsel. Physiologische Vorträge. Mit Anhang: Entstehung von Fett u. Eiweiß aus Kohlehydraten bei der Assimilation. Deutsch von K. MOECKEL. Leipzig 1907. gr. 8. 152 SS. mit 8 Tafeln. Mark 4.
- Pharmacopoea Belgica.** Editio III. Bruxellis 1900. 8. maj. 337 pg. toile. Mark 6,80.
- Pozzi-Escot, E.**, The Toxins and Venoms and their Antibodies. Translated by A. J. Cohn. New-York 1907. 8. 108 pg. cloth. Mark 5.
- Ray, P. C.**, History of Hindu Chemistry from the earliest Times to the middle of the 16. Century. With Sanskrit texts, variants, translations and illustrations. 2., enlarged edition. London 1907. 8. cloth. Mark 11,50.
- Royle, H. M.**, Chemistry of Gas Manufacture. London 1907. 8. 344 pg. with figures. cloth. Mark 12,80.
- Slingervoet-Ramondt, A.**, Zur Geschichte der Kautschukforschung. Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Kautschuks. Dresden 1907. 8. Mark 1,50.
- Slocum, S. E.**, and **Hancock, E. L.**, Textbook on the Strength of Materials. Boston 1907. 8. 325 pg. with. figures. cloth. Mark 10.
- Weston, F. E.**, Scheme for the Detection of the more common Classes of Carbon Compounds. New edition. London 1907. 8. cloth. Mark 2,70.
- Wildeman, E. de**, Les plantes tropicales de grande culture. (Nouvelle édition, considérablement augmentée.) Tome I: Caféier, Cacoyer, Colatier, Vanillier, Bananier. Bruxelles 1908. gr. in-8. VIII et 390 pg. av. 22 planches et 64 illustrations. Mark 8,50.
Tome II (Caoutchoutiers) en préparation.
- Wurtz, A.**, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. Supplément II, publié sous la direction de C. Friedel et C. Chabré. Volume VI (I-Plu). Paris 1907. gr. in-8. av. figures. Mark 21,50.
Supplément II. Vols. I—V (A—H). 1899—1906. Mark 86,80. Dictionnaire de Chimie pure et appl. et supplém. I. 7 Vols. 1874—1888. Mark 108.
- Zellner, J.**, Chemie der höheren Pilze. Leipzig 1907. gr. 8. V und 257 SS. Mark 9.
- Zijnen-Wartél, H. G. P.**, Phytochemische Waarnemingen over Cyaanwaterstof. Amsterdam 1906. 8. 90 pg.